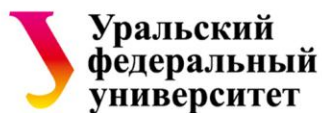


Министерство образования и науки
Российской Федерации



Е.И. Степановских

ЭНТРОПИЯ РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Электронный образовательный ресурс

Материалы для учебного пособия для студентов, обучающихся по программе бакалавриата направлений 18.03.01 «Химическая технология»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 19.03.01 «Биотехнология»

Содержат теоретический материал.

Научный редактор: проф., д-р хим. наук В.Ф. Марков

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии

Екатеринбург
2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Равновесные и неравновесные процессы.....	3
2. Интенсивные и экстенсивные свойства	6
3. Фундаментальное уравнение Гиббса	9
4. Второе начало термодинамики для открытых систем	12
5. Примеры расчета изменений энтропии.....	13
5.1. Обратимые изменения энтропии	13
Изменение энтропии в адиабатическом процессе	14
Изменение энтропии в изотермическом процессе	14
Изменение энтропии при фазовом превращении.....	14
Изменение энтропии при обратимом изобарическом (или изохорном) процессе изменения температуры.....	15
Изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении давления и температуры	16
Изменение энтропии при смешении.....	17
Изменение энтропии конденсированных фаз.....	18
5.2. Расчет изменения энтропии в неравновесных процессах	20
Главным приемом при расчете энтропии в случае неравновесных процессов является замена одного неравновесного пути изменения на серию из равновесных отрезков этого пути с условием, что начальное и конечное состояния и в том и в другом случае будут совпадать.	20
5.3. Изменение энтропии при химической реакции	22
5.4. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции по справочным данным.....	26
5.5. Изменение энтропии при других неравновесных процессах.....	27
Изменение энтропии при теплопроводности	27
Изменение энтропии при расширении газа	27
Изменение энтропии при диффузии.....	28
Выводы	29

ВВЕДЕНИЕ

Образовательный ресурс посвящен одной из тем курса физической химии: энтропия, ее возникновение и способы вычисления. Он предназначен для студентов, обучающихся по форме бакалавриата, и предназначен для самостоятельной работы студентов. Его актуальность связана со сложностью теоретического материала и недостатком лекционного времени для его подробного и детального рассмотрения.

Содержание пособия и рассматриваемые темы соответствуют рабочей программе дисциплины «Физическая химия» для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 19.03.01 «Биотехнология».

1. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Равновесными процессами называются такие, которые протекают бесконечно медленно через совокупность равновесных состояний системы. Поэтому в каждый момент можно утверждать, что система находится в состоянии равновесия (хотя протекает процесс). Можно также сказать, что в случае равновесного процесса силы действия на систему уравниваются силами противодействия со стороны системы. Причем, если изменить знак силы на противоположный, то начнется обратный процесс. Получается, что равновесный процесс относится к двусторонним процессам.

Также считается, что в случае равновесного процесса совершаемая системой работа максимальна. Для иллюстрации этого высказывания обычно приводится пример с идеальным газом, находящимся в сосуде под поршнем, на котором расположены гирьки. Если постепенно уменьшать вес этих гирек, каждый раз снимая с поршня некоторое конечное количество гирек, то линия перехода системы из одного состояния в другое (рис. 1) будет иметь вид ломанной линии (сплошная линия). Работа, совершаемая системой при таком изменении давления будет равна площади рисунка под этой ломанной линией.

Если же уменьшать давление на поршень за счет бесконечно малых количеств уменьшения давления dp , то на рис.1 линия перехода системы из начального состояния в конечное будет иметь вид штриховой линии и работа, совершаемая системой в этом случае будет максимальной.

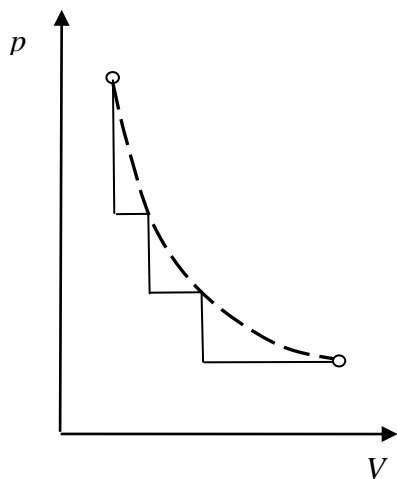


Рис. 1. Работа равновесного и неравновесного процессов

К разновидностям равновесных процессов относятся термодинамически обратимые процессы. Эти процессы протекают бесконечно медленно, через одну и ту же непрерывную последовательность состояний равновесия в обоих направлениях. После возвращения системы в первоначальное состояние ни в окружающей среде, ни в самой системе не остается никаких изменений.

В большинстве случаев понятие равновесного процесса и обратимого процесса совпадают.

Неравновесные процессы – это реально наблюдаемые на опыте процессы, который протекают не с бесконечно малой, а с конечной скоростью. Это обусловлено конечной разностью в действующих силах на систему: существенной разностью в давлениях и температурах между системой и внешней средой, например. В этом случае, если мы прекратим внешнее воздействие, то процесс сам по себе не прекратится. Например, если воздействие было в виде температуры, то нагревание, само собой распространяется вглубь системы до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, например, пока температура в разных частях системы не станет

одинаковой. Отсюда можно сделать вывод о том, что неравновесный процесс является односторонним.

Работа, совершаемая системой в этом процессе, меньше, чем в равновесном, так как часть энергии тратится на преодоление различного рода сопротивлений и превращается в бесполезную теплоту.

Неравновесные процессы – это процессы, включающие неравновесные состояния. Примеры неравновесных процессов:

- процесс установления равновесия в системе, находившейся ранее в неравновесном состоянии;
- химическая реакция;
- диффузия;
- теплопроводность;
- перенос электрического тока в растворах электролитов;
- переход системы из одного неравновесного состояния в другое под влиянием внешних возмущений.

Неравновесные процессы являются необратимыми процессами, связанными с производством энтропии.

Классическая термодинамика изучает термодинамические (обратимые) процессы. Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, которые указывают возможное направление этих процессов. Неравновесным процессам посвящена особая термодинамика – термодинамика неравновесных процессов. Главная задача этой термодинамики заключается в количественном изучении неравновесных процессов, в частности в определении их скоростей в зависимости от внешних условий. Системы, в которых протекают неравновесные процессы, рассматриваются как непрерывные среды, а их параметры состояния – как полевые переменные, то есть непрерывные функции координат и времени.

Для макроскопического описания неравновесных процессов применяют следующий метод: систему представляют состоящей из элементарных объёмов, которые всё же настолько велики, что содержат очень большое число молекул.

Термодинамическое состояние каждого выделенного элементарного объема характеризуется температурой, давлением и др. параметрами, применяемыми в термодинамике равновесных процессов, но зависящими от координат и времени. Например, принимается, что энтропия элементарного объема (локальная энтропия) является такой же функцией от внутренней энергии, удельного объема и концентрации, как и в состоянии полного равновесия, и, следовательно, для неё справедливы обычные термодинамические равенства. Количественное описание неравновесных процессов при таком методе заключается в составлении уравнений баланса для элементарных объемов на основе законов сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнения баланса энтропии и феноменологических уравнений рассматриваемых процессов.

Создание основ неравновесной термодинамики связано с именами выдающихся ученых, лауреатов Нобелевской премии норвежского ученого Ларса Онзагера и бельгийца русского происхождения Ильи Романовича Пригожина.

2. ИНТЕНСИВНЫЕ И ЭКСТЕНСИВНЫЕ СВОЙСТВА

Все свойства системы принято классифицировать на два больших класса: класс интенсивных свойств и класс экстенсивных свойств.

Впервые о разнице между свойствами вещества, которая привела к делению их на класс интенсивных и экстенсивных, указал знаменитый немецкий естествоиспытатель и философ Георг Гегель. Он заметил, что при измерении величины некоторых свойств веществ используются подобные же свойства: например *масса* измеряется гирями определенной *массы*. Для измерения величины других свойств, например, температуры, требуется применение приборов, в которых изменяется какое-либо другое свойство. Так в спиртовом термометре, например, изменяется объем спирта. Рассуждая об общих признаках, присущим разным классам свойств, можно установить, что используемая в первом примере масса обладает свойством аддитивности: масса

системы, состоящая из нескольких частей, будет равна сумме масс всех частей системы. А вот температура системы, состоящей из нескольких частей с разной температурой, не может быть найдена суммированием всех температур, тут нужно использовать уравнение теплового баланса.

Свойства системы делятся на *интенсивные* и *экстенсивные*. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Общее экстенсивное свойство всей системы будет равно сумме экстенсивных свойств частей системы, то есть имеется наличие признака аддитивности. Примеры экстенсивных свойств: масса, объем, общая теплоемкость, число молей, внутренняя энергия, энтропия. Обычно экстенсивное свойство обозначается буквой E .

Интенсивное свойство не зависит от массы системы. Его в общем виде обозначают буквой I . Примеры интенсивных свойств: температура, давление, концентраций, удельная и мольная теплоемкость и т.д.

Отношение двух любых экстенсивных свойств является интенсивным свойством, например, мольная доля, плотность массы.

На основе рассмотренных понятий экстенсивных и интенсивных свойств происходит классификация систем. Однородной системой называется система, в которой интенсивные свойства равномерно распределены по всему пространству, занимаемому системой, и зависимость какого-либо интенсивного свойства I от расстояния r будет иметь такой вид, как изображен на рис. 2 а.

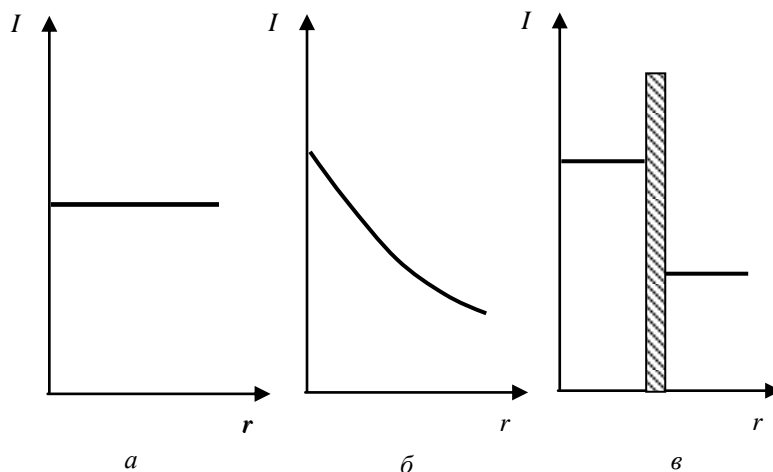


Рис. 2. Виды систем

Понятие «однородная система» справедливо и для неравновесных систем. Также используются понятия «непрерывная система» (рис. 2. б) и «прерывная система» (рис. 2 в).

В курсе физической химии встречаются также такие термины: «система термически однородна» или «система барически однородна». Понятно, что в этих случаях речь идет о постоянстве температуры (первый случай) или давления (второй пример) во всех частях системы.

По изменению параметров состояния в течение времени все состояния систем делятся на: класс стационарных и класс нестационарных состояний.

Если все свойства системы сохраняют свои значения с течением времени, то состояние является стационарным. Изменение во времени хотя бы одного из свойств системы показывает, что состояние системы нестационарно.

По возможности самопроизвольного изменения свойств состояние систем делится на: класс равновесных и класс неравновесных состояний. Первый из классов охватывает состояния, в которых система лишена способности к самопроизвольному (то есть без воздействия извне) изменению своих свойств, а второй – остальные состояния, в которых она, наоборот, обладает такой способностью.

В настоящее время доказано, что очень важным является понятие *локального равновесия*. Какая-либо термодинамическая система может и не находиться в состоянии равновесия, но если интенсивные свойства, такие как температура и давление определены в любом элементарном объеме, а такие экстенсивные переменные как энтропия и внутренняя энергия заменены на их плотности, то состояние такой (неравновесной в целом) системы можно термодинамически описать.

Следует отметить, что элементарный объем – это физически бесконечно малый объем. Что касается объема, то это такая величина, которая и очень мала по размеру (например, 10^{-8} см³ газа), но это такая величина в которой можно использовать статистические понятия и определять состояние системы с помощью макроскопических величин, например, температуры. Действительно

в указанном объеме находится довольно большое число молекул 10^{11} , поэтому можно говорить о температуре такого объема. В гипотезе локального равновесия термодинамические переменные рассматриваются как функции положения в пространстве и времени. В случае неравновесных процессов термодинамическое равновесие можно рассматривать только в бесконечно малых частях системы, но наличие такого локального термодинамического равновесия приводит к важному выводу: можно применять любые равновесные соотношения (законы) в заданной точке неравновесной сплошной среды.

3. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

В разделе, касающемся основных уравнений классической (равновесной) термодинамики, рассматривается материал о фундаментальном уравнении Гиббса. Это уравнение можно выразить относительно разных термодинамических функций, но чаще всего его записывают относительно внутренней энергии:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k,$$

где U , T , S , V – внутренняя энергия, абсолютная температура, энтропия и объем системы; μ_k и n_k – химический потенциал и число молей компонента k .

Это глобальное фундаментальное уравнение Гиббса можно записать также относительно энтропии:

$$TdS = dU + pdV - \sum_k \mu_k dn_k.$$

При анализе неравновесных процессов принято фундаментальное уравнение Гиббса записывать в локальном виде на единицу массы системы или на единицу объема системы. Рассмотрим фундаментальное уравнение Гиббса в локальном виде на единицу объема. Анализируя последнее уравнение, можно отметить, что все экстенсивные величины, имеющиеся в нем (S , U , V , n_k) относятся ко всей системе, а необходимо получить выражения для дифференциала энтропии единицы объема.

Учтем соотношения для любой экстенсивной величины E , возникающие при дифференцировании плотности этой величины $d\left(\frac{E}{V}\right)$:

$$d\left(\frac{E}{V}\right) = \frac{dE}{V} - E \frac{dV}{V^2}.$$

В дальнейшем преобразовании будет удобно использовать это выражение в виде:

$$\frac{dE}{V} = de + E \frac{dV}{V^2},$$

где e – это экстенсивное свойство, отнесенное к единице объема, т.е. плотность экстенсивного свойства.

Теперь фундаментальное уравнение Гиббса, записанное относительно энтропии преобразуем следующим образом:

$$T \frac{dS}{V} = \frac{dU}{V} + p \frac{dV}{V} - \sum_k \mu_k \frac{dn_k}{V}$$

и заменим величины $\frac{dE}{V}$ на соответствующие им выражения.

$$T \left(ds + \frac{S}{V^2} dV \right) = \left(du + \frac{U}{V^2} dV \right) + p \frac{dV}{V} - \sum_k \mu_k \left(dc_k + \frac{n_k}{V^2} dV \right).$$

Дальнейшее преобразование приводит к выражению вида:

$$T ds = du - \sum_k \mu_k c_k + \frac{dV}{V^2} \left(U + pV - TS - \sum_k \mu_k n_k \right).$$

Проводя далее анализ выражения, стоящего в скобках, учитывая, что с одной стороны по определению $U + pV - TS = G$, а с другой стороны, по уравнению Гиббса – Дюгема $G = \sum_k \mu_k n_k$, приходим к выводу, что выражение в скобках равно нулю. Следовательно, фундаментальное уравнение Гиббса будет иметь вид:

$$T ds = du - \sum_k \mu_k c_k.$$

Видно, что это уравнение в отличие от фундаментального уравнения Гиббса в классической (равновесной) термодинамике записано через плотности экстенсивных величин.

4. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим второе начало термодинамики для любых систем, включая и открытые системы. Изменение энтропии открытой системы может происходить либо за счет протекания внутренних необратимых процессов внутри самой системы ($d_i S$), либо за счет процессов обмена системы с внешней средой ($d_e S$).

Для систем, рассматриваемых в химии, изменение $d_i S$ может быть вызвано, например, протеканием химической реакции внутри системы, а $d_e S$ – подводом или отводом из системы как теплоты, так и реагентов и продуктов.

В термодинамике неравновесных процессов постулируется, что эти составляющие $d_i S$ и $d_e S$ являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы равно их сумме:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1)$$

Если в системе протекают только термически обратимые изменения, то $d_i S = 0$. При наличии необратимых изменений $d_i S > 0$. После того, как общее изменение энтропии представили в виде такой суммы, нужно найти явные способы выражения каждого из вкладов в этом разложении через экспериментально определяемые величины.

Для изолированных систем $d_e S = 0$, и уравнение переходит к следующему виду:

$$dS = d_e S + d_i S = d_i S \geq 0,$$

т. е. к классической формулировке второго начала термодинамики для изолированных систем.

Следует отметить, что Р. Клаузиусом помимо основополагающего понятия «энтропия» было введено такое понятие, как «некомпенсированная теплота» с использованием которого выражение второго закона термодинамики, можно записать в следующем виде:

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

где знак равенства относится к равновесным процессам, а неравенство характеризует неравновесные процессы.

Это неравенство удобно переписать в виде

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}, \quad (2)$$

где dQ' – некомпенсированная теплота, которая равна нулю в равновесном процессе и больше нуля в неравновесном. То есть, $dQ' \geq 0$.

Сравнение (1) и (2) приводит к следующим соотношениям

$$d_e S = \frac{dQ}{T}; \quad d_i S = \frac{dQ'}{T}; \quad dQ' = T d_i S.$$

По своему физическому смыслу некомпенсированная теплота dQ' связана с возникновением энтропии в системе вследствие протекания в ней неравновесных процессов ($d_i S$).

Любой неравновесный процесс в системе: смешение газов, самопроизвольное распрямление сжатой пружины, химическая реакция ведет к увеличению беспорядочности молекулярного состояния системы. Количественно это выражается в росте термодинамической вероятности состояния системы и в увеличении энтропии.

5. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЙ ЭНТРОПИИ

5.1. Обратимые изменения энтропии

Как известно, энтропию нельзя экспериментально найти, но ее изменение при переходе какой-либо системы из состояния 1 в состояние 2 можно рассчитать по формуле:

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

В каждом конкретном случае необходимо выразить изменение теплоты и проинтегрировать полученное выражение.

Изменение энтропии в адиабатическом процессе

В таких условиях по определению $dQ=0$, а значит что и изменение энтропии тоже равно нулю. Часто адиабатический процесс называют изоэнтропийным процессом.

Изменение энтропии в изотермическом процессе

Если рассмотреть изотермическое расширение идеального газа, то получим формулу для расчета изменения энтропии всей системы при этом:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

К изотермическим процессам также относятся все процессы фазовых превращений (они, правда еще и изобарические процессы, так как постоянство температуры и давления во всех фазах – это условие фазового равновесия).

Изменение энтропии при фазовом превращении

Фазовые превращения (испарение, плавление, возгонка и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления, это равновесные процессы. Они возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на проведения фазового превращения.

При постоянном давлении ,например, при испарении изменение энтропии можно вычислить по формуле

$$\Delta S^{\text{исп}} = \frac{\Delta H^{\text{исп}}}{T^{\text{кип}}},$$

где $\Delta H^{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, Дж; $T^{\text{кип}}$ – температура кипения, К.

Для плавления справедлива следующая формула:

$$\Delta S^{\text{пл}} = \frac{\Delta H^{\text{пл}}}{T^{\text{пл}}},$$

а для возгонки

$$\Delta S^{\text{возг}} = \frac{\Delta H^{\text{возг}}}{T^{\text{возг}}}.$$

Изменение энтропии при обратимом изобарическом (или изохорном) процессе изменения температуры

Если провести преобразования в выражении

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

то можно получить способ вычисления энтропии в изобарном процессе.

Действительно, разделение переменных приводит к уравнению вида

$$S_{(p,T_2)} - S_{(p,T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT,$$

где C_p – изобарная теплоемкость системы, Дж/К.

Если теплоемкость вещества в интервале температур $T_1 - T_2$ не зависит от температуры, то после интегрирования имеем:

$$S_{(p,T_2)} - S_{(p,T_1)} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Если теплоемкость зависит от температуры, то при интегрировании получим более сложную зависимость. Для мольной изобарной теплоемкости обычно используют зависимость теплоемкости от температуры в виде так называемого температурного ряда

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где a, b, c, c' – подгоночные опытным путем найденные коэффициенты. Их значения приводятся в справочной литературе. Подстановка выражения температурной зависимости изобарной теплоемкости в уравнение для вычисления энтропии приводит к окончательному выражению вида:

$$\begin{aligned} S_{(p,T_2)} - S_{(p,T_1)} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

Понятно, что если процесс проводится при постоянном объеме, то нужно будет воспользоваться не изобарной, а изохорной теплоемкостью и общая формула расчета будет иметь вид

$$S_{(V,T_2)} - S_{(V,T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT.$$

Изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении давления и температуры

Найдем изменение мольной энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 (p_1, T_1) в состояние 2 (p_2, T_2). Энтропия относится к функциям состояния, следовательно, ее полное изменение можно рассчитать, разбив весь путь на два отрезка l_1 и l_2 (рис. 3)

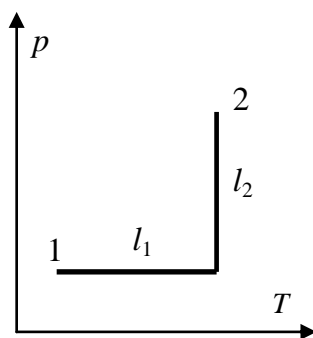


Рис. 3. Вычисление изменения энтропии

Это изменение находится следующим образом

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{l_1} dS + \int_{l_2} dS.$$

В случае идеального газа это выражение упрощается. Раз в системе энтропия зависит и от температуры и от давления, то полный дифференциал ее можно выразить так:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp.$$

Первую частную производную справа можно найти из определительного выражения для изобарной теплоемкости, т. е.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Для нахождения второй частной производной справа, т. е. частной производной энтропии по давлению в условиях постоянства температуры, воспользуемся соотношением взаимности (соотношением Максвелла), согласно которому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Если рассматриваемая система – это идеальный газ, то выражение для расчета изменения энтропии в процессе, в котором одновременно изменяется и температура и давление можно вычислить следующим образом:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{nR}{p} dp\right).$$

Если молярная теплоемкость идеального газа вида k зависит от температуры согласно температурному ряду $c_{p,k}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$, то полное изменение энтропии будет равно

$$\Delta S = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nc}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{nc'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right) - nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Изменение энтропии при смешении

Если смешиваемые вещества находятся при одной и той же температуре и одном и том же давлении, то можно вычислить изменение энтропии при смешении этих веществ, используя понятие функций смешения.

Известно, что парциальная молярная энтропия смешения равна

$$\Delta s_k^m = -R \ln N_k.$$

Учитывая связи между парциальными молярными и молярными характеристиками, получим далее выражение для молярной энтропии смешения

$$\Delta s^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m = -\sum_k N_k R \ln N_k.$$

При необходимости вычислить полную энтропию смешения всей системы нужно использовать следующую формулу:

$$\Delta S^m = n\Delta s^m = \sum_k n_k \Delta s_k^m = -\sum_k n_k R \ln N_k.$$

Следует отметить, что, если вещества, подвергающиеся смешению, имеют разную температуру, то весь процесс нужно разбить на несколько равновесных стадий и затем рассчитать энтропию каждой стадии. Такими стадиями могут быть: изменение энтропии при нагреве одного вещества до температуры смеси; изменение энтропии при охлаждении другого вещества до температуры смеси; смешение обоих веществ при температуре смеси. Понятно, что температуру смеси необходимо предварительно вычислить, исходя из уравнений теплового баланса.

Изменение энтропии конденсированных фаз

Для чистых твердых тел и жидкостей (конденсированных фаз) объем определяется размерами молекул и межмолекулярными силами; он слабо меняется в зависимости от p и T . Так как размеры молекул и межмолекулярные взаимодействия специфичны для каждой системы, то универсального уравнения состояния для конденсированных фаз не существует.

Соотношения между p , T и V можно выразить через коэффициенты изобарической расширяемости и изотермической сжимаемости.

Эти величины определяются формулами:

– коэффициент изобарической расширяемости

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

– коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Отличительная особенность конденсированных фаз состоит в том, что химический потенциал, энтальпия и энтропия очень мало зависят от давления и практически их можно считать функциями от температуры при заданном

составе. Рассмотрим $S = f(p, T)$, т. е. зависимость мольной энтропии от температуры и давления

$$ds = \left(\frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T dp.$$

Учтем $\left(\frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_p = \frac{c_{p,k}}{T}$ и соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial s_k}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p$.

Тогда получаем

$$ds_k = \frac{c_{p,k}(T)}{T} dT - \alpha_k v_k dp.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{c_{p,k}}{T} dT - \int_{p_0}^p \alpha_k v_k(p, T) dp.$$

В полученном уравнении нужно знать зависимость мольного объема от температуры и давления. Рассмотрим эту зависимость тоже относительно переменных: температура и давление.

$$dv_k = \left(\frac{\partial v_k}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_k}{\partial p} \right)_T dp;$$

$$\frac{\partial v_k}{v_k} = \alpha_k dT - \beta_k dp;$$

$$d \ln v_k = \alpha_k dT - \beta_k dp.$$

Для твердых веществ и жидкостей величины α и β малы.

	α, K^{-1}	$\beta, \text{атм}^{-1}$
Твердые вещества	$10^{-5} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Жидкости	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-5}

На величину α мало влияют температурные изменения в интервале до 100 К, на величину β не влияет изменение давления в интервале до 50 атм, т. е. они практически постоянны.

Если $\alpha = \text{const}$ и $\beta = \text{const}$

$$v_k = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha_k dT - \int_{p_0}^p \beta_k dp \right] = v_{k, T_0, p_0} \exp \left[\alpha_k (T - T_0) - \beta_k (p - p_0) \right].$$

Подстановка полученного выражения мольного объема вещества k в выражение для мольной энтропии и интегрирование полученного уравнения при условии $c_{p,k} = \text{const}$ приводит к уравнению

$$\Delta s_k = c_{p,k} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{v_{k, T_0, p_0} \alpha_k}{\beta_k} \exp \left[\alpha_k (T - T_0) \right] \left\{ \exp \left[-\beta_k (p - p_0) \right] - 1 \right\}$$

5.2. Расчет изменения энтропии в неравновесных процессах

Главным приемом при расчете энтропии в случае неравновесных процессов является замена одного неравновесного пути изменения на серию из равновесных отрезков этого пути с условием, что начальное и конечное состояния и в том и в другом случае будут совпадать.

Например, пусть вещество A из твердого состояния при температуре T_1 нужно перевести в жидкое состояние при температуре T_2 . При определенной температуре в интервале температур $T_1 - T_2$ вещество должно расплавиться, то есть будет фазовое превращение. По справочнику определяем эту температуру, $T^{\text{пл}}$. Заменяем такой неравновесный процесс на серию из трех равновесных процессов:

- нагрев твердого вещества A от температуры T_1 до температуры плавления $T^{\text{пл}}$;
- плавление вещества A при температуре плавления $T^{\text{пл}}$;
- нагрев жидкого вещества A от температуры плавления $T^{\text{пл}}$ до температуры T_2 .

Следовательно полное изменение энтропии будет равно сумме трех слагаемых:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Первое слагаемое справа – это изменение энтропии при нагреве твердого вещества от температуры T_1 до температуры плавления. Эта величина находится как

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T^{\text{пл}}} \frac{nc_p^{\text{o,тв}}(T)}{T} dT.$$

Второе слагаемое – это изменение энтропии при фазовом превращении:

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\text{o,пл}}}{T^{\text{пл}}}.$$

Третье слагаемое – это изменение энтропии при дальнейшем нагреве уже образовавшейся жидкости от температуры плавления до температуры T_2

$$\Delta S_3 = \int_{T^{\text{пл}}}^{T_2} \frac{nc_p^{\text{o,ж}}(T)}{T} dT.$$

Абсолютная молярная энтропия вещества при температуре T может быть найдена. Например, нас интересует значение молярной энтропии некоторого газообразного вещества. Мы найдем ее как сумму изменений молярной энтропии в следующих процессах: нагрев исследуемого вещества в твердом состоянии от нуля до температуры плавления; процесс плавления; нагрев жидкого вещества до температуры кипения; испарение жидкости; нагрев полученного газообразного вещества до нужной температуры.

$$s^{\text{o}}(p,T) = \int_0^{T^{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{o,тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{o,пл}}}{T^{\text{пл}}} + \int_{T^{\text{пл}}}^{T^{\text{кип}}} \frac{c_p^{\text{o,ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{o,исп}}}{T^{\text{кип}}} + \int_{T^{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\text{o,г}}(T)}{T} dT.$$

В справочных термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К $s_{k,298}^{\text{o}}$.

Тогда расчет абсолютного значения энтропии при какой-либо другой

температуре можно произвести исходя из значения энтропии при 298 К, учитывая агрегатное состояние исследуемого вещества при 298 К по формуле

$$s^o(p,T) = s^o_{(p,298)} + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^{o,\text{тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{o,\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^{o,\text{ж}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{o,\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{o,\text{г}}(T)}{T} dT.$$

5.3. Изменение энтропии при химической реакции

Рассмотрим, как можно выразить из фундаментального уравнения Гиббса изменения энтропии $d_e S$ и $d_i S$. Запишем фундаментальное уравнение Гиббса и балансовое соотношение для числа молей компонента k :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k; \quad (3)$$

$$dn_k = d_i n_k + d_e n_k.$$

В балансовом соотношении $d_i n_k$ – изменение числа молей за счет химического превращения; $d_e n_k$ – изменение количества вещества за счет обмена веществом с окружающей средой.

Гиббс, выводя уравнение (3), не рассматривал химическое превращение, но рассматривал обратимый обмен теплотой и веществом. А обратимый обмен энергией и веществом характеризует изменение энтропии $d_e S$, поэтому

$$Td_e S = dU + pdV - \sum_k \mu_k d_e n_k.$$

или в явном виде выражая $d_e S$:

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e n_k.$$

Теофил Де Донде доказал, что изменение энтропии, возникающее в закрытой системе с протекающим в ней химическим превращением, равно «некомпенсированной теплоте» Клаузиуса, т. е.

$$d_i S = - \frac{\sum_k \mu_k d_i n_k}{T} > 0.$$

Изменение числа молей вещества k при протекании химической реакции в закрытой системе связано с глубиной химической реакции

$$\xi = \frac{\Delta n_k}{\nu_k} = \frac{n_k - n_{k,0}}{\nu_k}.$$

Отсюда справедливо соотношение

$$dn_k = \nu_k d\xi = d_i n_k.$$

Очень важная характеристика химического превращения – химическое сродство реакции r равно

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k.$$

Учитывая выражения числа молей вещества за счет химического превращения и выражение химического сродства реакции r , получим

$$d_i S = -\frac{\sum \mu_k \nu_k}{T} d\xi = \frac{A_r}{T} d\xi > 0.$$

Установим связь между химическим сродством реакции и скоростью реакции. Скорость возникновения энтропии определяется по уравнению

$$\frac{d_i S}{d\tau} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (4)$$

Рассмотрим обратимую реакцию $A + B \rightleftharpoons C$.

Скорость прямой стадии будет равна $w_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A c_B$, а скорость обратной стадии $w_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_C$.

Общая скорость реакции может быть найдена по уравнению

$$w = k_{\text{пр}} c_A c_B - k_{\text{обр}} c_C. \quad (5)$$

С другой стороны скорость химической реакции в системах постоянного объема равна

$$w = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (6)$$

Объединяя приведенные соотношения (5) и (6), получаем дифференциальное уравнение скорости реакции:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{d\tau} = k_{\text{пр}} c_A c_B - k_{\text{обр}} c_C.$$

Запишем подробнее, чему равно химическое сродство рассматриваемой реакции:

$$A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k,$$

где ν_k – стехиометрическое число компонента k , а μ_k – его химический потенциал.

$$A_r = \mu_A + \mu_B - \mu_C.$$

Преобразуем это выражение

$$A_r = \mu_A^0 + RT \ln a_A + \mu_B^0 + RT \ln a_B - \mu_C^0 - RT \ln a_C.$$

$$A_r = \mu_A^0 + \mu_B^0 - \mu_C^0 + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C} = RT \ln K_r + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C}.$$

$$A_r = RT \ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C} = RT \ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \frac{a_A a_B}{a_C}$$

Из этого уравнения видна связь между химическим сродством и скоростью реакции

$$A_r = RT \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}. \quad (7)$$

Скорость реакции связана и со скоростью возникновения энтропии в единице объема. При подстановке соотношения, выражающего химическое сродство реакции через скорости стадий (7) в уравнение (4) получим:

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau} = R(w_{\text{пр}} - w_{\text{обр}}) \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}.$$

В полученном уравнении (7) по второму закону термодинамики правая часть всегда неотрицательна. Это уравнение можно обобщить для системы, в которой одновременно протекает несколько реакций. В этом случае скорость возникновения энтропии в единице объема будет равна сумме энтропий, произведенных каждой реакцией:

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{A}{T} \frac{d\xi}{d\tau} = R \sum_k (w_{\text{пр}} - w_{\text{обр}}) \ln \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{обр}}}.$$

Решение полученного дифференциального уравнения позволит в явном виде выразить скорость возникновения энтропии в неравновесном процессе – химической реакции в зависимости от времени. Рассмотрим зависимости некоторых термодинамических функций, характеризующих обратимую мономолекулярную реакцию рацемизации между двумя зеркально симметричными молекулами – энантиомерами некоторой хиральной молекулы от времени и от глубины химической реакции. Рацемизация описывается кинетикой первого порядка, причем константы скорости прямой и обратной реакций k одинаковы из-за симметрии: энантиомер L превращается в энантиомер D с такой же константой скорости, как D превращается в L согласно уравнению $L \rightleftharpoons D$.

В результате расчетов, которые проводились для такой реакции [4], было получено уравнение, связывающее производство энтропии со временем

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{d\tau} = Rk(c_{L,o} - c_{D,o})e^{-2k\tau} \ln \frac{(c_{L,o} + c_{D,o}) + (c_{L,o} - c_{D,o})e^{-2k\tau}}{(c_{L,o} + c_{D,o}) - (c_{L,o} - c_{D,o})e^{-2k\tau}}.$$

Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 4.

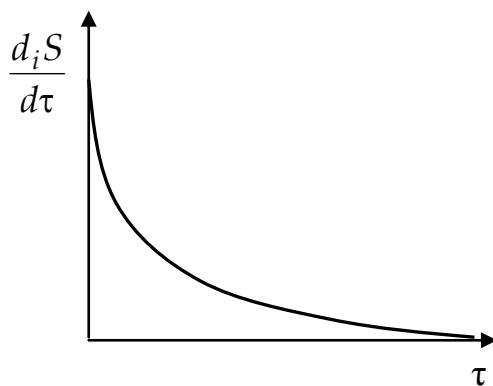


Рис. 4. Зависимость скорости возникновения энтропии от времени

Для более сложных реакций решение уравнения (7) проводится с использованием современных компьютерных программ.

5.4. Расчет изменения энтропии при протекании химической реакции по справочным данным

В случае, когда химическая реакция протекает в условиях постоянства давления вычислить изменение энтропии при протекании этой реакции можно по справочным данным.

Стандартная мольная энтропия реакции равна

$$\Delta_r s^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k s_k^o,$$

где s_k^o – мольная энтропия чистого вещества k . Это справочная величина, которая обычно приводится при 298 К, поэтому стандартную мольную энтропию реакции при 298 К можно сразу найти по справочным данным:

$$\Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} = \sum_k \nu_k s_{k,298}^o.$$

Если нужно найти изменение энтропии за счет протекания химической реакции при какой-то другой температуре, то используется соотношение

$$\left(\frac{\partial \Delta_r s^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial s_k^o}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{c_{p,k}^o(T)}{T} \right)_p = \frac{\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T},$$

где $\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)$ – стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции, зависящая от температуры. Для расчета стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции используют формулу

$$\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^o(T),$$

где мольная изобарная теплоемкость каждого вещества k находится по зависимости вида: $c_{p,k}^o(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$, где a_k, b_k, c_k, c'_k – эмпирические коэффициенты температурного ряда теплоемкости чистого вещества k .

$$\Delta_r c_p^{\text{CT}}(T) = \sum_k \nu_k c_{p,k}^o(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2},$$

$$\text{где } \Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k; \Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k; \Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k; \Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k.$$

$$\int_{298}^T \Delta_r S^{\text{ct}}(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)}{T} dT;$$

$$\Delta_r S^{\text{ct}}(T) - \Delta_r S^{\text{ct}}(298) = \int_{298}^T \frac{(\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2})}{T} dT.$$

5.5. Изменение энтропии при других неравновесных процессах

Изменение энтропии при теплопроводности

Пусть имеется изолированная система, в которой есть две части. Каждая часть имеет свою температуру, по каждой части температура распределена равномерно, то есть каждая часть находится в локальном равновесии. Пусть температура первой части больше, чем температура второй части, т. е. $T_1 > T_2$.

В изолированной системе изменение энтропии $d_e S$ будет равно нулю, поскольку обмена энтропией с внешней средой нет. Объем каждой части постоянен, то есть работа не совершается. Получается, что обмен энергией в каждой части будет связан только потоком теплоты, причем увеличение количества теплоты в одной части будет однозначно связано с уменьшением количества теплоты во второй части. Поэтому будет справедливо соотношение:

$$-dQ_1 = dQ_2 = dQ.$$

Каждая часть системы характеризуется температурой и энтропией, а полное изменение энтропии внутри системы будет равно

$$d_i S = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ.$$

Теплота переходит только от горячего к холодному, поэтому раз $T_1 > T_2$, то получается, что $d_i S > 0$.

Изменение энтропии при расширении газа

Обычно, говоря о равновесном процессе, приводят пример с расширением газа в цилиндре с поршнем. Если рассматривать реальный необратимый процесс расширения, который протекает не бесконечно медленно с бесконечно малым воздействием на поршень, а за конечное время, то

очевидно, что давление в объеме газа $p_{\text{газ}}$ будет больше, чем давлением на поршень $p_{\text{порш}}$. Именно разность давлений и будет перемещать поршень при расширении газа. Считается, что приращение энтропии при этом определяется уравнением:

$$d_i S = \frac{(p_{\text{газ}} - p_{\text{порш}})}{T} dV > 0.$$

Изменение энтропии при диффузии

Как известно, в системе возможны необратимые процессы переходов потоков вещества из одной части системы в другую. Такие процессы называются диффузией. Если химические потенциалы двух соприкасающихся частей системы различаются друг от друга, то начинается процесс диффузии, который будет идти до тех пор, пока потенциалы не сравняются. Выразим скорость возрастания энтропии через химические потенциалы.

Пусть имеется система, в которой две части и температура T в каждой части одинакова. Однако в одной части химический потенциал равен μ_1 и число молей n_1 , а в другой части химический потенциал равен μ_2 и число молей равно n_2 .

Конечно, диффузия не относится к химическим превращениям, но ее тоже можно описать с помощью понятий химического потенциала и глубины химической реакции:

$$-dn_1 = dn_2 = d\xi.$$

Изменение энтропии равно:

$$d_i S = \frac{dU + pdV}{T} - \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi.$$

Если в рассматриваемом процессе сумма изменения внутренней энергии и произведения давления на изменение объема равна нулю, то получаем, что перенос частиц из одной части системы в другую, то есть непосредственно процесс диффузии приводит к выражению:

$$d_i S = -\left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T}\right) d\xi > 0.$$

Согласно второму закону термодинамики эта величина положительна, следовательно, перенос частиц возможен из части системы с высоким химическим потенциалом во вторую часть, где потенциал ниже.

Выводы

Рассмотрены основные варианты расчета изменения энтропии в равновесных и неравновесных процессах. Приведены краткие сведения о характеристиках неравновесных процессов и об изменении энтропии в них.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Еремин, В. В.** Основы физической химии : учебн. пособие: в 2 ч. Ч.1 : Теория / В.В.Еремин [и др.] . – 2-е изд., перераб. и доп.– М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2013. –320 с.
2. **Кудряшева, Н. С.** Физическая химия : учебник для бакалавров/ Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. –М. : Издательство Юрайт, 2012.–340 с.– Серия : Бакалавр. Базовый курс.
3. **Горшков, В.И.** Основы физической химии /В.И. Горшков, И.А. Кузнецов –М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. – 407 с.
4. **Пригожин, И.** Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей; пер. с англ.–2-е изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.–533 с.
5. **Михайлов, В. А.** Химическое равновесие : учебное пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкова, М. Н. Давыдова; под ред. Академика РАН А. Ю. Цивадзе. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 197 с.
6. **Пригожин, И.** Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур/ И. Пригожин, Д. Кондепуди . И. : Мир, 2002. – 461 с.
7. **Зимон, А.Д.** Физическая химия : Учебник для вузов. М. : Агар, 2003, –320 с.
8. **Бажин, Н.М.** Термодинамика для химиков : учеб. пособие для вузов /Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. – М. Химия. : КолосС, 2004. –416 с

Учебное электронное текстовое издание

Степановских Елена Ивановна

ЭНТРОПИЯ РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Пособие для самостоятельной работы

Редактор

Подготовка к публикации

Рекомендовано Методическим советом

Разрешено к публикации . . . 2019

Электронный формат – pdf

Объем 1 уч.-изд.л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ

<http://www.ustu.ru>