

3

Втор принцип

Насока на спонтани промени

- 3.1 Расејување на енергијата
- 3.2 Ентропија
- 13.1 Влијание врз инженерството: Ладење
- 3.3 Промени на ентропијата при специфични процеси
- 3.4 Трет принцип на термодинамиката

Сосредоточување врз системот

- 3.5 Хелмхолцова и Гибсова енергија
- 3.6 Стандардни реакциони Гибсови енергии

Комбинирање на Првиот и Вториот принцип

- 3.7 Фундаментална равенка
- 3.8 Својства на внатрешната енергија
- 3.9 Својства на Гибсовата енергија

Листа на основните идеи

Прочитај дополнително

Дополнителна информација

3.1: Борнова равенка

Дополнителна информација

3.2: Реални гасови: фугацитет

Прашања за дискусија

Задачи

Проблеми

Целта на ова поглавје е да го објасни потеклото на спонтаноста на физичките и хемиските промени. Испитувани се два едноставни процеса и покажано е како да се дефинира, да се мери и да се употребува величината ентропија за квантитативно да се дискутираат спонтаните промени. Во поглавјето се воведува и многу важно додатно термодинамичко својство, Гибсовата енергија, којашто овозможува спонтаноста на процесите да се изрази преку својствата на системот. Гибсовата енергија овозможува и да се предвиди максималната работа (што не е работа при експанзија) која може да се изврши во некој процес. Како што беше спомнато во Поголавјето 2, една од примените на термодинамиката е да се изнајдат врски меѓу својствата за кои не би можело да се очекува да бидат поврзани. Неколку соодноси од овој тип може да се постават повикувајќи се на фактот дека Гибсовата енергија е функција на состојбата. Ќе биде покажано и како да се изведат изрази за промената на Гибсовата енергија како функција од температурата и притисокот и како да се формулираат изрази што се валидни за реалните гасови. Овие изрази ќе се покажат корисни подоцна, кога ќе биде дискутиран ефектот на температурата и притисокот врз константите на рамнотежа.

Некои работи се случуваат природно; други, пак, не. Еден гас ќе се експандира за да го исполни достапниот волумен, топло тело се лади до температурата на околината, а хемиските реакции почесто се одвиваат во една насока одошто во друга. Некои аспекти во светот ја определуваат насоката на **спонтаните** промени, насоката на промената за која не е потребно да се изврши работа за таа да се одвива. Гас може да биде сместен и во помал волумен, предмет може и да се излади со помош на ладилник и некои реакции може да се натераат да се одвиваат во обратната насока (како при електролиза на вода, на пример). Во секој случај, ниеден од овие процеси не е спонтан; за секој од нив е потребно да се изврши работа. Важно е да се каже дека, во рамките на овој текст, „спонтано“ ќе биде интерпретирано како природна *тенденција* што може, но не мора, да се оствари на практика. Термодинамиката не кажува ништо за брзината со која се одвиваат спонтаните промени, а некои спонтани процеси (на пример, претворбата на дијамантот во графит) може да бидат толку бавни што тенденцијата никогаш да не се остварува на практика. Други, пак (како експанзијата на гас во вакуум) се секогаш моментни.

Разликувањето на двете класи процеси, спонтаните и неспонтаните, е сумирано во **Вториот принцип на термодинамиката**. Овој принцип може да се формулира на неколку еквивалентни начини. Една формулација е постулирана од Келвин (Kelvin):

Не е можен процес чиј единствен резултат е примањето на топлината од топлински резервоар и нејзиното целосно претворање во работа.

На пример, се покажало дека е невозможно да се конструира машина како онаа што е прикажана на Сл. 3.1, во која топлината се зема од резервоар на висока температура и целосно се претвора во работа. Сите конструирани топлински машини имаат топол и

студен резервоар; дел од енергијата секогаш „се исфрла“ во студениот резервоар и не се претвора во работа. Келвиновиот постулат е воопштување на еден друг секојдневен факт: дека никогаш не се случило топка што мирува на подот да отскокне спонтано нагоре. Скокот на топката нагоре би бил еквивалентен на конверзија во работа на топлина доведена од подот.

Насока на спонтани промени

Што е она што ја определува насоката на спонтаните промени? Тоа не е вкупната енергија на изолираниот систем. Првиот принцип на термодинамиката тврди дека енергијата се запазува во било кој процес и тој принцип не може сега да се пренебрегне и да се каже дека сè се стреми кон состојба на пониска енергија: вкупната енергија на изолиран систем е константна.

Можеби енергијата на *системот* се стреми кон минимум? Два аргумента покажуваат дека ова не може да биде така. Прво, еден идеален гас се експандира спонтано во вакуум, а сепак при ова неговата внатрешна енергија останува константна. Второ, ако енергијата на системот и се снижи за време на спонтаната промена, енергијата на околината мора да се покачи за истиот износ (заради Првиот принцип). Покачувањето на енергијата на околината е исто толку спонтано како и снижувањето на енергијата на системот.

Кога ќе дојде до промена, вкупната енергија на изолираниот систем останува константна, но таа е распределена на различни начини. Можно ли е, тогаш, дека насоката на промената е поврзана со *распределбата* на енергијата? Ќе биде покажано дека оваа идеја е клучна и дека спонтаните промени се секогаш придружени со расејување (дисперзија) на енергијата.

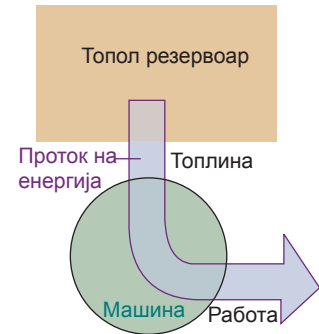
3.1 Расејување на енергијата

Улогата на распределбата на енергијата може да се разбере разгледувајќи топка (систем) што отскокнува од подот (околина). Топката не се искачува на еднаква висина по секое отскокнување, затоа што постојат нееластични загуби (на енергија; заб. прев.) во материјалите на топката и подот. Кинетичката енергија на севкупното движење на топката се претвора во енергија на термалното движење на нејзините честички и на оние од подот врз кој таа удира. Насоката на спонтаната промена е кон состојба во која топката мирува, со сета нејзина енергија расеана во хаотично термално движење на молекулите од воздухот и атомите од привидно бесконечниот под (Сл. 3.2).

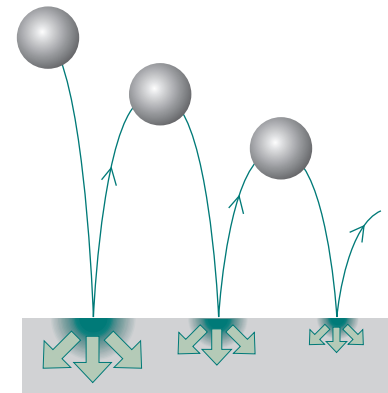
Никогаш не било забележано дека топка што мирува на топол под почнала да отскокнува. За да отпочне отскокнување, треба да се случи нешто доста специјално. Пред сè, дел од термалното движење на атомите од подот би требало да се насобере на еден мал објект, топката. Ваквата акумулација бара спонтано локализирање на енергијата од безбројните вибрации на атомите од подот врз многу помал број атоми што ја сочинуваат топката (Сл. 3.3). Натаму, термалното движење е хаотично, но за топката да се придвижи нагоре потребно е сите нејзини атоми да се придвижат во иста насока. Локализацијата на едно хаотично, несредено движење во определено, средено движење е толку неверојатна што може да се отфрли како практично невозможна.¹

Изгледа дека е најден клучот за спонтаните промени: *се бара насока на промена што води до расејување на вкупната енергија на изолираниот систем*. Овој принцип ја објаснува насоката на спонтаната промена кај топката што отскокнува, бидејќи нејзината енергија се распределува како термално движење на атомите од подот. Обратниот процес не е спонтан, бидејќи е крајно неверојатно дека енергијата ќе се локализира, за да доведе

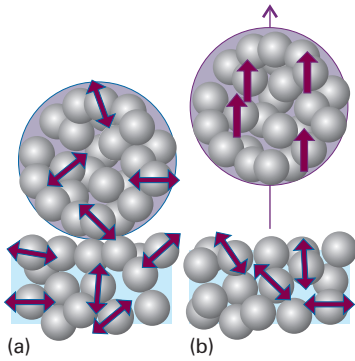
¹ Средено движење, ама во многу помал размер, се забележува при *брауновското движење*; цик-цак движењето на мали честички суспендирани во вода.



Слика 3.1 Келвиновата формулација на Вториот принцип ја одрекува можноста за постоење на процесот што е илустриран тука, во кој топлината целосно преминува во работа, без да има некоја друга промена. Процесот не е во спротивност со Првиот принцип, бидејќи при ова енергијата се запазува.



Слика 3.2 Насока на спонтаната промена за топка што отскокнува од подот. При секое отскокнување дел од енергијата се деградира во термално движење на атомите од подот, па таа енергија се расејува. Никогаш не е забележано дека обратното се случува во макроскопски размери.



Слика 3.3 Молекуларна интерпретација на ирверзибилноста изразена преку Вториот принцип. (a) Топка што мирува на топла подлога; атомите изведуваат термални движења (во овој случај – вибрации) како што укажуваат стрелките. (b) За топката да летне нагоре, дел од хаотичното вибрационо движење би требало да се промени во координирано, насочено движење. Таквата промена е крајно неверојатна.

до униформно движење на атомите од топката. Гас не се контрахира спонтано, затоа што за да се случи тоа, хаотичното движење на неговите молекули кое распределбата на кинетичката енергија низ садот ја прави рамномерна, би требало сите нив да ги однесе во иста област на садот и на тој начин да ја локализира нивната енергија. Обратната промена, спонтаната експанзија, е природна последица на поголемото расејување на енергијата кога молекулите од гасот зафаќаат поголем волумен, поради тенденцијата на молекулите да исполнат што поголем простор. Еден предмет не станува спонтано потопол од својата околина бидејќи е многу неверојатно дека ударите по околината од страна на атомите што хаотично вибрираат ќе доведат до локализација на термалното движење во објектот. Обратната промена, расејувањето на енергијата на објектот во околината во вид на термално движење, е природна.

Може да изгледа многу загадочно дека размачкувањето на енергијата и материјата, нивното попаѓање во несреденост, може да доведе до образување на толку средени структури какви што се кристалите или протеините. Сепак, наскоро ќе биде покажано дека расејувањето на енергијата и материјата ги објаснува промените во сите нивни облици.

3.2 Ентропија

Првиот принцип на термодинамиката доведе до воведување на поимот внатрешна енергија, U . Внатрешната енергија е функција на состојбата, што дозволува да се оцени дали една промена е дозволена: можни се само оние промени за кои внатрешната енергија на изолиран систем останува константна. Принципот што се користи за да се идентифицира клучот на спонтаните промени, Вториот принцип на термодинамиката, може исто така да се изрази преку една функција на состојбата, **ентропијата**, S . Ќе биде покажано дека ентропијата (која набргу ќе биде дефинирана, а е мерка за енергијата што е расеана при даден процес) овозможува да се оцени дали при спонтана промена може да се стигне до некоја состојба, тргнувајќи од друга определена состојба. Во Првиот принцип се користи внатрешната енергија за да се идентифицираат *дозволените* промени; Вториот принцип ја користи ентропијата за да ги идентифицира *својствениите* промени меѓу оние што се дозволени.

Вториот принцип на термодинамиката може да се изрази преку ентропијата:

Ентропијата на еден изолиран систем се зголемува во текот на спонтана промена:

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

каде S_{tot} е вкупната ентропија на системот и на неговата околина. Термодинамички ирверзибилните процеси (како ладењето до температурата на околината или слободната експанзија на гасовите) се спонтани процеси кои, следствено, мора да бидат придружени со пораст на вкупната ентропија.

(a) Термодинамичка дефиниција на ентропијата

Термодинамичката дефиниција на ентропијата се концентрира врз промената на ентропијата, dS , до која доаѓа како резултат на физичка или хемиска промена (општо земено, како резултат на „процес“). Мотивирачка идеја за ваквата дефиниција е дека промената на степенот до кој енергијата се расејува зависи од тоа колкав дел од енергијата се пренесува во вид на топлина. Како што беше забележано, топлината го стимулира хаотичното движење во околината. Од друга страна, работата стимулира униформно (еднообразно) движење на атомите во околината така што не ја менува нивната ентропија.

Термодинамичката дефиниција на ентропијата се базира врз изразот

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.1]$$

За мерлива промена меѓу две состојби, i и f , овој израз може да се интегрира до

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3.2)$$

Значи, за да се пресмета разликата на ентропијата меѓу било кои две состојби на системот, треба да се најде *реверзибилен* пат помеѓу нив и да се интегрира енергијата доведена во вид на топлина во секоја точка од патот, поделена со температурата при која доаѓа до размена на топлината.

Пример 3.1 Пресметај ја промената на ентропијата при изотермна експанзија на идеален гас

Пресметај ја промената на ентропијата на образец од идеален гас, кога тој изотермно се експандира од волумен V_i до волумен V_f .

Метод Дефиницијата на ентропијата нè учи да ја најдеме енергијата доведена како топлина, за реверзибилен пат од почетната до крајната состојба, независно од начинот на кој процесот навистина се одвива. Едно упростување е да се смета дека експанзијата е изотермна, така што температурата е константна и може да се извлече пред интегралот во рав. 3.2. Енергијата апсорбирана како топлина за време на реверзибилна изотермна експанзија на идеален гас може да се пресмета од $\Delta U = q + w$ и $\Delta U = 0$, што имплицира дека $q = -w$ во општ случај и, според тоа, дека $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$ за реверзибилна промена. Работата при реверзибилна изотермна експанзија беше пресметана во Оддел 2.3.

Одговор Бидејќи температурата е константна, рав. 3.2 го добива обликот

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Од рав. 2.11 е познато дека

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Следува дека

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Како илустрација за оваа формула, кога волуменот на просторот исполнет со 1,00 mol од било кој идеален молекулски гас ќе се удвои, при произволна константна температура, $V_f/V_i = 2$ и

$$\Delta S = (1,00 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5,76 \text{ J K}^{-1}$$

Пожелна практика Според рав. 3.2, кога енергијата пренесена како топлина се изразува во џули и температурата во келвини, единиците на ентропијата се џул врз келвин (J K^{-1}). Ентропијата е екстензивно својство. Молярната ентропија, ентропијата поделена со количеството супстанца, се изразува во џул врз келвин врз мол ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).² Молярната ентропија е интензивно својство.

Тест за самопроверка 3.1 Пресметај ја промената на ентропијата кога притисокот на идеален гас се менува изотермно од p_i до p_f . $[\Delta S = nR \ln (p_i/p_f)]$

Може да се употреби дефиницијата од рав. 3.1 за да се формулира израз за промената на ентропијата на околината (на англиски surroundings), ΔS_{sur} . Ќе разгледаме бесконечно мал трансфер на топлина кон околината, dq_{sur} . Околината се состои од резервоар со константен волумен, така што енергијата доведена во вид на топлина може да се идентифицира преку промена на внатрешната енергија на околината,

² Единиците на ентропијата се еднакви како оние на гасната константа, R , и на моларниот топлински капацитет.

dU_{sur} ³ Внатрешната енергија е функција на состојбата, па dU_{sur} е вистински диференцијал. Беше кажано дека ова својство значи дека dU_{sur} е независно од патот по кој е извршена промената и, особено, не зависи од тоа дали процесот е реверзибилен или иреверзибилен. Истите забелешки важат и за dq_{sur} кој е еднаков на dU_{sur} . Така, од дефиницијата во рав. 3.1, може да се напише

$$dS_{\text{sur}} = \frac{dq_{\text{sur,rev}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{dq_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad (3.3a)$$

Натаму, бидејќи температурата на околината е константна каква и да е промената, за мерливо голема промена

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad (3.3b)$$

Значи, независно од тоа на кој начин е дојдено до промена во системот, реверзибилно или иреверзибилно, може да се пресмета промената на ентропијата на околината со делење на топлината што е пренесена, со температурата при која е извршен преносот.

Равенката 3.3 ги прави мошне едноставни пресметките на промената на ентропијата на околината што придружуваат било кој процес. На пример, за адијабатска промена, $q_{\text{sur}} = 0$, така што

$$\text{За адијабатска промена: } \Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad (3.4)$$

Оваа равенка е вистинита независно од промената што се случила, реверзибилно или иреверзибилно, под услов дека не доаѓа до локални загревања во околината. Така, таа е вистинита сè додека околината е во внатрешна рамнотежа. Ако дојде до локални загревања, тогаш локализираната енергија може подоцна спонтано да се расејува и да генерира дополнителна ентропија.

Илустрација 3.1 Пресметување на промената на ентропијата на околината

За да се пресмета промената на ентропијата на околината кога 1,00 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ се образува од елементите под стандардни услови при 298 K, се употребува вредноста од Табела 2.7, $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ}$. Може да се смета дека енергија ослободена во околината во вид на топлина е предадена при константен притисок, значи $q_{\text{sur}} = +286 \text{ kJ}$. Тогаш,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{2,86 \times 10^5 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +960 \text{ J K}^{-1}$$

Оваа силно егзотермна реакција доведува до пораст на ентропијата на околината, бидејќи енергија, во вид на топлина, се ослободува во околината.

Тест за самопроверка 3.2 Пресметај ја промената на ентропијата на околината, кога 1,00 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ се образува од 2,00 mol $\text{NO}_2(\text{g})$ под стандардни услови при 298 K. [−192 J K^{−1}]

Молекуларна интерпретација 3.1 Статистичка претстава за ентропијата

Појдовната точка во молекуларната интерпретација на Вториот принцип на термодинамиката е сфаќањето дека еден атом или една молекула може да поседува само определени енергии, наречени „енергетски нивоа“. Постојаното термално побудување што молекулите го „трпат“ во образецот при $T > 0$ обезбедува нивна

³ Може, алтернативно, да се смета дека притисокот во околината е константен и во тој случај ќе важи $dq_{\text{sur}} = dH_{\text{sur}}$.

дистрибуција низ достапните енергетски нивоа. Определена молекула може да биде во нискоенергетска состојба (ниво) во еден момент, за во наредниот момент да биде ексцитирана (побудена) во високоенергетска состојба. Иако не може да се знае енергетската состојба на една молекула, може да се зборува за **населеност** на една состојба, за просечниот број молекули во секоја состојба; овие населености се константни во текот на времето, под услов дека температурата останува неизменета.

Само најниската енергетска состојба е населена при $T = 0$. Покачувањето на температурата побудува некои молекули во повисоки енергетски состојби и сè повеќе од овие состојби стануваат достапни при натамошното покачување на температурата (Сл. 3.4). Сепак, каква и да е температурата, секогаш е поголема населеноста на пониските отколку на повисоките енергетски состојби. Единствен исклучок постои при бесконечно висока температура: тогаш сите состојби се еднакво населени. Овие идеи се квантитативно формулирани од страна на австрискиот физичар Лудвиг Болцман (Ludwig Boltzmann), во т.н. *болцмановска распределба*:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

каде $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, а N_i е бројот на молекули во образецот од N молекули што се наоѓаат во состојба со енергија E_i , кога таа е дел од системот во термичка рамнотежа при температура T . Меѓутоа, треба да се внимава при егзактната интерпретација на ова, затоа што може да постои повеќе од една состојба со иста енергија: т.е. едно енергетско ниво може да се состои од повеќе состојби.

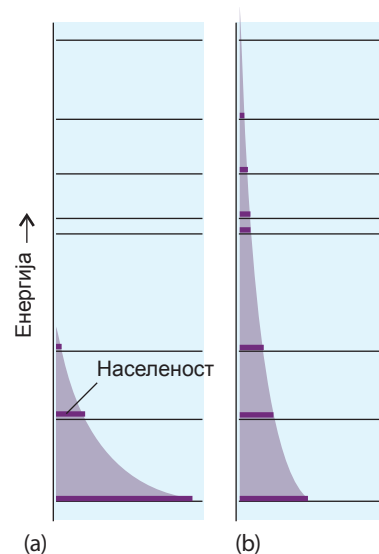
Болцман воспоставил и врска меѓу распределбата на молекулите по енергетски нивоа и ентропијата. Тој предложил дека ентропијата на системот е дадена со

$$S = k \ln W \quad (3.5)$$

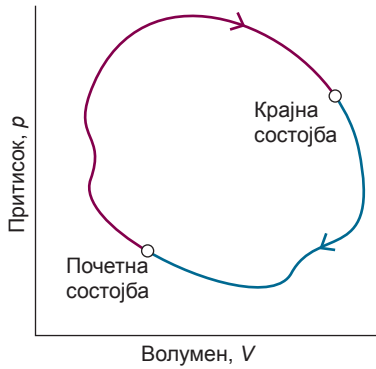
каде W е бројот на *микросостојби*, бројот на начини на кои една молекула во системот може да се распореди, а вкупната енергија при тоа да остане константна. Секоја микросостојба трае само момент и има различна распределба на молекулите низ дозволените енергетски нивоа. Кога се мерат својствата на системот, всушност се мери средна вредност на голем број микросостојби во кои системот може да се најде при условите на експериментот. Концептот за бројот на микросостојби ги прави квантитативни инаку лошо дефинираните концепти за „несреденост“ и „ресејување на материјата и енергијата“ што широко се употребуваат при воведување на концептот за ентропија: една „понесредена“ распределба на енергијата и материјата соодветствува на поголем број микросостојби што соодветствуваат на еднаква вкупна енергија.

Равенката 3.5 е позната како **Болцманова формула** и ентропијата пресметана од неа понекогаш се нарекува **статистичка ентропија**. Се гледа дека ако $W = 1$ што соодветствува на една микросостојба (само еден начин да се достигне дадена енергија, со сите молекули во една единствена состојба), тогаш $S = 0$, бидејќи $\ln 1 = 0$. Меѓутоа, ако системот може да постои во повеќе од една микросостојба, тогаш $W > 1$ и $S > 0$. Но, ако повеќе молекули може да придонесуваат во распределбата на енергијата, тогаш постојат повеќе микросостојби за зададена вкупна енергија и ентропијата е поголема отколку кога енергијата е ограничена на помал број молекули. Според тоа, статистичкиот пристап кон ентропијата сумиран во Болцмановата формула е во согласност со претходното тврдење дека ентропијата е поврзана со ресејувањето на енергијата.

Молекуларната интерпретација на ентропијата развиена од Болцман води и до термодинамичката дефиниција дадена со рав. 3.1. За да се разбере ова тврдење, ќе разгледаме систем при висока температура чии молекули може да заземат голем број од достапните енергетски нивоа, така што мал дополнителен трансфер на енергија во вид на топлина ќе доведе до релативно мала промена во бројот на достапни

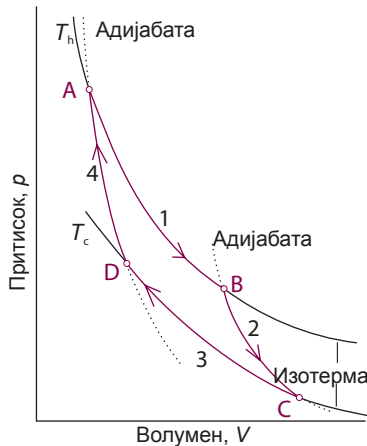


Слика 3.4 Болцмановската дистрибуција предвидува дека населеноста на состојбите опаѓа експоненцијално со енергијата на состојбата. (а) При ниски температури само најниските состојби се значително населени; (б) при високи температури постои значителна населеност како на високоенергетските состојби, така и на нискоенергетските. При бесконечна температура (не е прикажано) сите состојби се еднакво (рамномерно) населени.



Слика 3.5 Во термодинамички циклус, вкупната промена на функција на состојбата (од почетната до крајната состојба, а потоа назад*, повторно до почетната состојба) е нула.

* Формулацијата не е добра, токму поради зборот **назад**, кој асоцира на одење **назад по истиот пат**, а во **спротивна насока**! Зборот **назад** е не само излишен, туку и наведува на погрешна претстава. За среќа, скицата е коректен приказ на она што е вистинската смисла на тврдењето (заб. прев.).



Слика 3.6 Основна структура на Карноовиот циклус. Во првиот степен се одвива реверзибилна изотермна експанзија при температура T_h . Втор степен е реверзибилна адијабатска експанзија, при што температурата се снижува од T_h до T_c . Во третиот степен се одвива изотермна реверзибилна компресија при T_c , а тој е проследен со адијабатска реверзибилна компресија (четвртиот степен) која го враќа системот во почетната состојба.

енергетски нивоа. Соодветно, бројот на микросостојбите не се зголемува многу, а така е и со ентропијата на системот. Од друга страна, молекулите во системот на ниска температура имаат пристап до далеку помалку енергетски нивоа (при $T = 0$ достапно е само најниското ниво), па трансферот на исто количество енергија, при загревање, значително ќе го зголеми бројот на достапни енергетски нивоа и бројот на микросостојби. Така, промената на ентропијата при загревање ќе биде поголема кога енергија се доведува на студено тело, отколку кога таа се доведува на топло тело. Овој аргумент укажува дека промената на ентропијата треба да биде обратно пропорционална на температурата при која се врши трансферот, во согласност со рав. 3.1.

(б) Ентропијата како функција на состојбата

Ентропијата е функција на состојбата. За да се докаже ова тврдење, потребно е да се докаже дека интегралот од dS е независен од патот. За ова е достапно да се докаже дека интегралот од рав. 3.1 по произволен циклус (кружен процес) е нула, затоа што тоа гарантира дека ентропијата е еднаква во почетната и крајната состојба на системот, независно од патот по кој се оди (Сл. 3.5). Така, треба да се покаже дека

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3.6)$$

каде симболот $\oint$ означува интегрирање по затворен пат. Во аргументацијата има три чекора:

1. Прво, да се покаже дека рав. 3.6 е вистинита за специјален циклус (Карноов циклус) со идеален гас.
2. Потоа да се покаже дека резултатот е вистинит независно од природата на работната супстанца („работното тело“).
3. На крајот, да се покаже дека резултатот е вистинит за било кој циклус.

Карноовиот циклус, наречен по францускиот инженер Садн Карно (Sadi Carnot), се состои од четири реверзибилни степена (Сл. 3.6):

1. Реверзибилна изотермна експанзија од А до В при T_h ; промената на ентропијата е q_h/T_h , каде q_h е енергијата доведена во системот како топлина, од топлиот резервоар (топлинскиот резервоар*).
2. Реверзибилна адијабатска експанзија од В до С. Нема размена на енергија од системот во вид на топлина, па промената на ентропијата е нула. Во текот на оваа експанзија, температурата се снижува од T_h до T_c , температура на студениот резервоар.
3. Реверзибилна изотермна компресија од С до D при T_c . Енергија се ослободува во вид на топлина во студениот резервоар; промената на ентропијата на системот е q_c/T_c ; во овој израз q_c е негативна величина.
4. Реверзибилна адијабатска компресија од D до А. Нема размена на енергија во вид на топлина, па промената на ентропијата е нула. Температурата се покачува од T_c до T_h .

Вкупната промена на ентропијата во тек на циклусот е

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

Од друга страна, во *Аргументација 3.1* се покажува дека за идеален гас:

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \quad (3.7)_{\text{rev}}$$

Со замена на овој израз во претходната равенка се добива нула од десната страна, како што и требаше да се докаже.

* Топлински резервоар е систем (потсистем) со бесконечно голем топлински капацитет. (заб. прев.).

Аргументација 3.1 Дополнително загревање по адијабатската експанзија

Оваа *Аргументација* се базира на фактот дека двете температури во рав. 3.7 соодветствуваат на состојби што лежат на иста адијабата на Сл. 3.6. Како што е објаснето во *Пример 3.1*, за идеален гас:

$$q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \quad q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Од соодносите меѓу температурата и волуменот за реверзибилен адијабатски процес (рав. 2.28):

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \quad V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

Множењето на овие два изрази дава

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

што се упростува до

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

Следствено,

$$q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$$

и според тоа

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln(V_B/V_A)}{-nRT_c \ln(V_B/V_A)} = -\frac{T_h}{T_c}$$

точно како во рав. 3.7

Во вториот чекор треба да се покаже дека рав. 3.7 се однесува на било кој материјал, а не само на идеален гас (затоа, предвидувајќи го ова, равенката не беше означена со °). Овој чекор во аргументацијата ќе започне со воведување на величината **ефикасност**, ε (епсилон), на топлинската машина:

$$\varepsilon = \frac{\text{извршена работа}}{\text{апсорбирана топлина}} = \frac{|w|}{q_h} \quad [3.8]$$

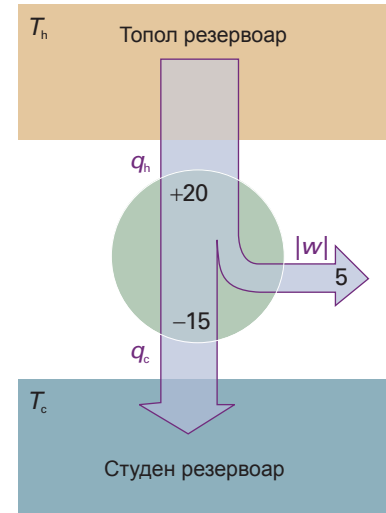
Дефиницијата вели дека колку поголема е извршената работа за дадено количество топлина примено од топлиот резервоар, толку поголема е ефикасноста на машината. Целата дефиниција може да се формулира и само преку размени на топлина, затоа што (како што е покажано на Сл. 3.7) енергијата што во машината е претворена во работа е разлика помеѓу енергијата доведена во вид на топлина од топлиот резервоар и онаа вратена на студениот резервоар:

$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \quad (3.9)$$

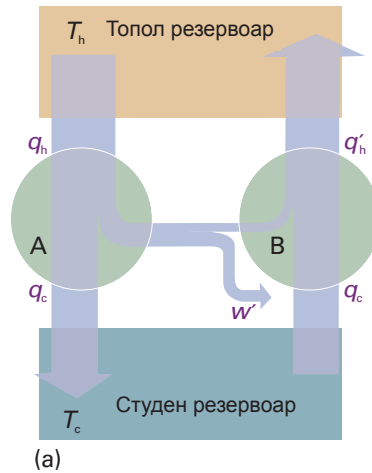
(Запомни дека $q_c < 0$). Тогаш од рав. 3.7 следува дека

$$\varepsilon_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (3.10)_{\text{rev}}$$

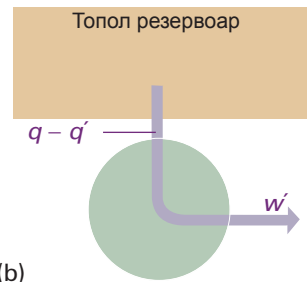
Сега може да се воопшти овој заклучок. Вториот принцип на термодинамиката укажува дека *сите реверзибилни машини имаат иста ефикасност, независно од нивната конструкција*. За да се види вистинитоста на овој исказ, ќе претпоставиме дека две реверзибилни машини се заемно поврзани и работат приклучени на два исти резервоара (Сл. 3.8). Работните супстанции и подробностите на конструкцијата на двете машини се сосема произволни. Првично ќе претпоставиме дека машината А е поефикасна од



Слика 3.7 Претпостави дека енергија q_h (да речеме 20 kJ) е доведена на машината и дека q_c е оддадена од машината (на пример, $q_c = -15$ kJ) и предадена на студениот резервоар. Извршената работа од страна на машината е еднаква на $q_h + q_c$ (на пример, 20 kJ + (-15 kJ) = 5 kJ). Ефикасноста е еднаква на извршената работа поделена со енергијата доведена во вид на топлина од топлиот резервоар.

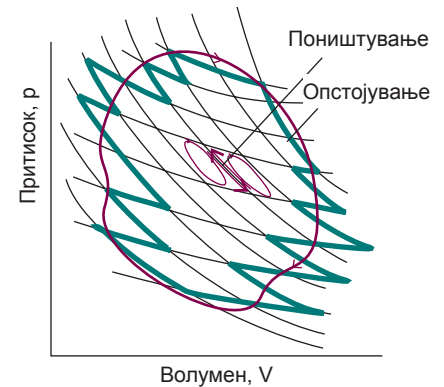


(a)



(b)

Слика 3.8 (а) Демонстрацијата на еквивалентноста на ефикасностите на сите реверзибилни машини што работат помеѓу еднакви топлински резервоари се базира на дотококот енергија прикажан на овој дијаграм. (b) Нето ефектот од процесот е конверзија на топлина во работа, без да има потреба од студен резервоар: ова е во спротивност со Келвиновата формулација на Вториот принцип.



Слика 3.9 Еден општ кружен процес може да се раздели на мали Карноови циклуси. Совпаѓањето е егзактно, во граничниот случај на бесконечно мали циклуси. Патиштата се поништуваат во внатрешноста на множеството циклуси и останува само периметарот, апроксимација што станува сè подобра, колку што бројот на мали циклуси се зголемува. Бидејќи промената на ентропијата во секој индивидуален циклус е нула, интегралот од ентропијата по периметарот е, исто така, нула.

машината B и дека може да се избере таков режим на работа при кој машината B ќе зема енергија во вид на топлина q_c од студениот резервоар и ќе оддава определено количество енергија како топлина во топлиот резервоар. Секако, бидејќи машината A е поефикасна од машината B, не сета работа што ја произведува A е потребна за овој процес и разликата може да се употреби за вршење некаква корисна работа. Нето ефектот е дека студениот резервоар е неизменет, извршена е работа, а топлиот резервоар изгубил дел од својата енергија. Исходот е во спротивност со Келвиновата формулација на Вториот принцип, бидејќи дел од топлината се претворил директно во работа. На јазикот на молекулите, хаотичното термално движење во топлиот резервоар се претворило во средено движење, карактеристично за работата. Со оглед на тоа што заклучокот е во спротивност со искуството, појдовната претпоставка дека машините A и B може да имаат различни ефикасности мора да биде погрешна. Следува дека релацијата помеѓу разменетите количества топлина и температурите мора да биде независна од работниот материјал, па според тоа рав. 3.7 е универзално вистинита за секоја супстанца вклучена во Карноов циклус.

За последниот чекор на аргументацијата, ќе забележиме дека за било кој реверзибилен циклус може да се смета дека е множество од Карноови циклуси и дека интегралот по произволна затворена патека е збир од интегралите за секој Карноов циклус (Сл. 3.9). Оваа апроксимација станува егзактна кога ќе се премине на бесконечно мали циклуси. Промената на ентропијата во секој индивидуален циклус е нула (како што беше демонстрирано погоре), па сумата од промените на ентропијата за сите циклуси е нула. Секако, во оваа сума, промената на ентропијата долж произволен индивидуален пат се поништува со промената на ентропијата долж заедничкиот пат од соседниот циклус. Според тоа, сите промени на ентропијата се поништуваат освен оние долж периметарот на вкупниот циклус. Значи,

$$\sum_{\text{сите}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{периметар}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Во граничниот случај на бесконечно мали циклуси, непоништените граници на Карноовите циклуси точно се совпаѓаат со оние на целиот циклус и сумата се заменува со интеграл. Тогаш равенката 3.6 следува автоматски. Овој резултат покажува дека dS е вистински диференцијал па, според тоа, S е функција на состојбата.

3.4 Трет принцип на термодинамиката

При $T = 0$ исчезнува целата енергија на термалното движење и во совршен кристал сите атоми или јони се распоредени правилно и еднообразно. Локализацијата на материјата и отсуството на термално движење сугерираат дека ваквите материјали имаат ентропија еднаква на нула. Овој заклучок е во согласност со молекуларната интерпретација на ентропијата, бидејќи $S = 0$ ако постои еден единствен начин за распоредување на молекулите и ако е достапна една единствена микросостојба (основната енергетска состојба).

(а) Топлинската теорема на Нернст

Експерименталните резултати за кои се покажало дека се во согласност со идејата дека ентропијата на правилен распоред на молекулите при $T = 0$ е нула, се сумирани во **Нернстовата топлинска теорема** (Nernst):

Промената на ентропијата при било која физичка или хемиска трансформација се стреми кон нула кога температурата се стреми кон нула: $\Delta S \rightarrow 0$ кога $T \rightarrow 0$, ако сите супстанции во системот се совршено кристални.

Илустрација 3.5 Употреба на Нернстовата топлинска теорема

Ќе ја разгледаме ентропијата на трансформацијата на орторомбичен сулфур, $S(\alpha)$ и моноклиничен сулфур, $S(\beta)$, која може да се пресмета од енталпијата на преминот (-402 J mol^{-1}) на температурата на фазниот премин (369 K):

$$\Delta_{\text{trs}}S = S_{\text{m}}(\alpha) - S_{\text{m}}(\beta) = \frac{(-402 \text{ J mol}^{-1})}{369 \text{ K}} = -1,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Двете индивидуални ентропии може да се определат со мерење на топлинските капацитети од $T = 0$ до $T = 369 \text{ K}$. Најдено е дека $S_{\text{m}}(\alpha) = S_{\text{m}}(\alpha, 0) + 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

и $S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Овие две вредности покажуваат дека на температурата на преминот

$$\Delta_{\text{us}} S = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) = -1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

При споредба на оваа вредност со онаа најдена претходно може да се заклучи дека $S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) = 0$, во согласност со теоремата.

Од Нернстовата теорема следува дека, ако произволно припишеме вредност нула за ентропиите на елементите во нивната совршено кристална форма при $T = 0$, тогаш сите совршено кристални соединенија исто така имаат ентропија нула при $T = 0$ (бидејќи промената на ентропијата што го придружува образувањето соединенија, како и ентропијата на сите трансформации при таа температура, е нула). Овој заклучок е сумиран во **Третиот принцип на термодинамиката**:

Ентропијата на сите совршено кристални супстанции е нула при $T = 0$.

Сè додека се работи за термодинамиката, ваквиот избор на оваа вообичаена вредност е прашање на договор. Од друга страна, молекуларната интерпретација на ентропијата ја оправдува вредноста $S = 0$ при $T = 0$.

Молекуларна интерпретација 3.3 Статистичка претстава за Третиот принцип на термодинамиката

Во *Молекуларна интерпретација 3.1* беше показано дека, според Болцмановата формула, ентропијата е нула ако има само една достапна микросостојба ($W = 1$). Во најголем број случаи, $W = 1$ при $T = 0$, затоа што има само еден начин да се достигне најниската вкупна енергија: сите молекули да се „стават“ во истата, најниската состојба. Така, $S = 0$ при $T = 0$, во согласност со Третиот принцип на термодинамиката. Сепак во определени случаи W може да се разликува од 1 при $T = 0$. Ова е случај кога дури и на апсолутната нула нема префериран распоред (од гледна точка на енергијата) при заземање определена ориентација. На пример, за диатомските молекули АВ може, практично, да не постои енергетска разлика меѓу распоредите ...АВ АВ АВ... и ...ВА ВА ВА..., така што $W > 1$ дури и при $T = 0$. Ако $S > 0$ при $T = 0$, се вели дека супстанцата поседува **резидуална ентропија**. Мразот има резидуална ентропија од $3,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Таа произлегува од распоредот на водородните врски меѓу соседните молекули вода: определен О атом има две куси О–Н врски и две долги О...Н врски до неговите соседи, но постои определена произволност за тоа кои две врски ќе бидат куси, а кои две долги.

Сосредоточување врз системот

Ентропијата е основниот концепт при дискусијата на насоката на природните промени, но за таа да се употреби неопходно е да се анализираат промените како во системот, така и во околината. Беше покажано дека секогаш е многу едноставно да се пресмета промената на ентропијата на околината и сега ќе се покаже дека е можно да се изработи едноставен метод, за ваквиот удел автоматски да се земе предвид. Овој пристап го

⁵ На јазикот што ќе биде воведен во Оддел 5.1, ентропиите на јоните во раствор се, всушност, *йарицијални молекулари ентропии*, затоа што во нивните вредности се „пресметани“ последиците од нивното присуство врз организацијата на молекулите од растворувачот околу нив.

фокусира вниманието врз системот и ја поедноставува дискусијата. Дури и повеќе: таа е основа за сите примени на хемиската термодинамика што следат натаму.

3.5 Хелмхолцова и Гибсова енергија

Ќе разгледаме систем што е во термичка рамнотежа со својата околина при температура T . Кога ќе дојде до промена во системот и кога постои пренос на енергија во вид на топлина меѓу системот и околината, Клаузиусовото неравенство, рав. 3.12, тврди

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (3.23)$$

Ова неравенство може да се надгради на два начина според условите (константен волумен или константен притисок) при кои процесот се одвива.

(а) Критериуми за спонтаност

Првин да разгледаме загревање при константен волумен. Потоа, во отсуство на друг вид работа освен работата при експанзија, може да се напише $dq_V = dU$; следствено

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (3.24)$$

Значењето на неравенството во овој облик е во тоа што се добива критериум за спонтан промена исклучиво преку функциите на состојбата на системот. Неравенството лесно се преуредува до

$$TdS \geq dU \quad (\text{константен волумен, нема дополнителна работа})^6 \quad (3.25)$$

При константна внатрешна енергија ($dU = 0$) или при константна ентропија ($dS = 0$), овој израз станува, соодветно,

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad dU_{S,V} \leq 0 \quad (3.26)$$

каде долните индекси се однесуваат на условите на константност.

Равенката 3.26 ги изразува критериумите за спонтано течење на процесите преку својства што се однесуваат на системот. Првото неравенство вели дека, во систем при константен волумен и константна внатрешна енергија (каков што е случајот со изолиран систем), ентропијата се зголемува при спонтан промена. Овој исказ е, во основа, содржината на Вториот принцип. Второто неравенство е помалку очигледно, затоа што тоа вели дека, ако ентропијата и волуменот на системот се константни, тогаш при спонтан промена внатрешната енергија мора да се снижува. Овој критериум не треба да се интерпретира како тенденција на системот да „спадне“ на состојба со пониска енергија. Се работи за прикриен исказ во врска со ентропијата кој треба да се интерпретира како да имплицира дека, ако ентропијата на системот е непроменета, тогаш мора да постои пораст на ентропијата на околината, а тоа може да се оствари само ако енергијата на системот се снижи, па енергија струи надвор од системот во вид на топлина.

Кога енергија се пренесува во вид на топлина при константен притисок и не постои друга работа освен работата при експанзија, може да се напише $dq_p = dH$, па

$$TdS \geq dH \quad (\text{константен } p, \text{ нема дополнителна работа}) \quad (3.27)$$

При константна енталпија или при константна ентропија ($dS = 0$), неравенството станува, соодветно,

$$dS_{H,p} \geq 0 \quad dH_{S,p} \leq 0 \quad (3.28)$$

Интерпретациите на овие неравенства се слични на оние од рав. 3.26. Ентропијата на системот при константен притисок мора да се зголемува ако неговата енталпија останува константна (затоа што тогаш не може да има промена на ентропијата на околината).

⁶ Сети се дека дополнителна работа е работа различна од работата при експанзија.

Алтернативно, енталпијата мора да се снижува ако ентропијата на системот останува константна, затоа што тогаш ќе се зголемува ентропијата на околината.

Со оглед на тоа што рав. 3.25 и 3.27 имаат облик $dU - TdS \leq 0$ и $dH - TdS \leq 0$, соодветно, тие може да се напишат во поедноставен облик со воведување на уште две термодинамички величини. Едната е **Хелмхолцовата енергија**, A , дефинирана како

$$A = U - TS \quad [3.29]$$

Другата е **Гибсовата енергија**, G :

$$G = H - TS \quad [3.30]$$

Сите симболи во овие две дефиниции се однесуваат на системот.

Кога состојбата на системот се менува при константна температура, двете својства се менуваат како што следува:

$$(a) dA = dU - TdS \quad (b) dG = dH - TdS \quad (3.31)$$

При воведувањето на рав. 3.25 и 3.27, соодветно, се добиваат критериумите за спонтанa промена како

$$(a) dA_{T,V} \leq 0 \quad (b) dG_{T,p} \leq 0 \quad (3.32)$$

Од овие неравенства произлегуваат најважните термодинамички заклучоци за хемијата. Неравенствата се надградуваат во следните оддели и поглавја.