

Лекция 2.

Второй закон термодинамики.

Энтропия, энергии Гиббса и Гельмгольца.

Процессы



Самопроизвольные

1. Проходят без затраты работы.
2. С их помощью можно получить работу.

Несамостоятельные

1. Проходят только с затратой работы.
2. С их помощью нельзя получить работу.

Примеры:

Теплота передается от горячего тела к холодному, но не наоборот

Вода самопроизвольно не разлагается на водород и кислород

Газ занимает весь предоставленный объем

В нашем мире в целом протекают необратимые процессы:

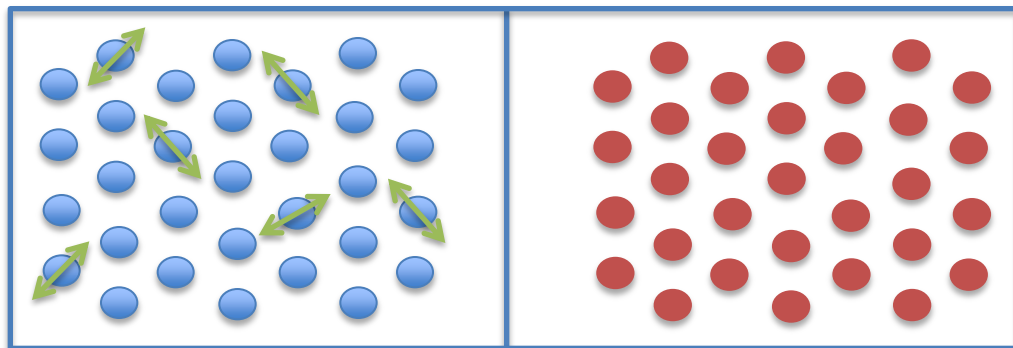
«В одну и ту же реку нельзя ступить дважды...»

А все законы физики обратимы во времени!

Металл 1

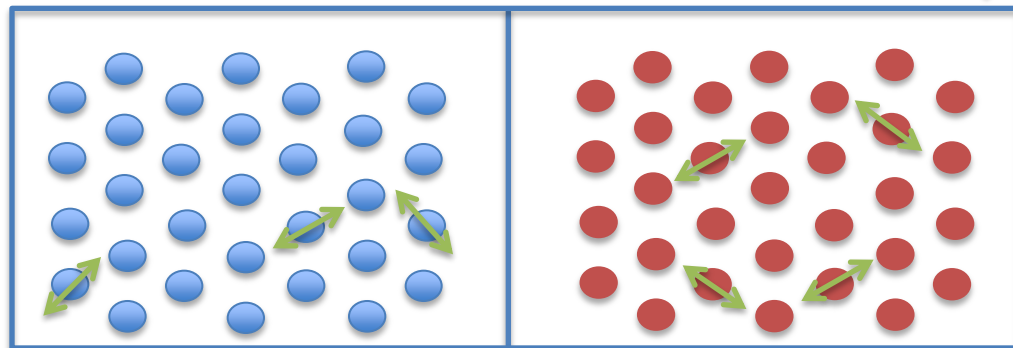
$$T_1 > T_2$$

Металл 2



Самопроизвольно

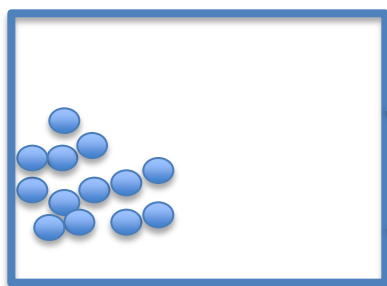
Несамостоятельно



$$T_1 = T_2$$

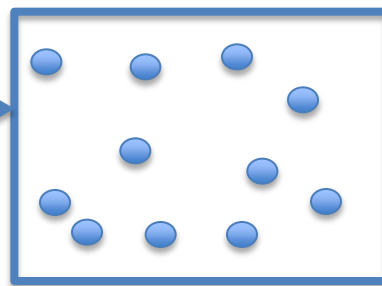


Тепловая энергия
самопроизвольно
стремится к рассеянию



Самопроизвольно

Несамостоятельно



Материя
самопроизвольно
стремится к
рассеянию
(разупорядочению)

Второй закон термодинамики

Формулировки:

Р. Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого является переход теплоты от более холодного тела к более горячему

У. Томсон: Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы

Существует функция состояния системы (энтропия), определяющая направление самопроизвольного процесса: в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только те процессы, при которых происходит увеличение энтропии.

Энтропия (S)

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad [\text{Дж/К}] \text{ или энтропийные единицы э.е.}$$

*Во всем нашем мире выполняется закон сохранения энергии-массы →
Наш мир (вселенная) – изолированная система →
Энтропия вселенной все время возрастает*

Физический смысл энтропии: мера беспорядка в системе

Формула Больцмана:

$$S = k \bullet \ln W$$

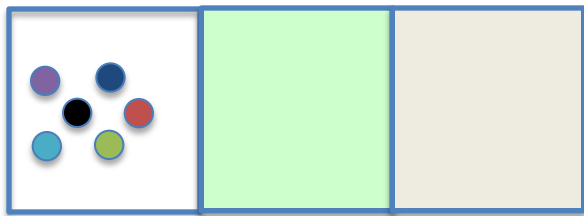
$k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана

W - число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние

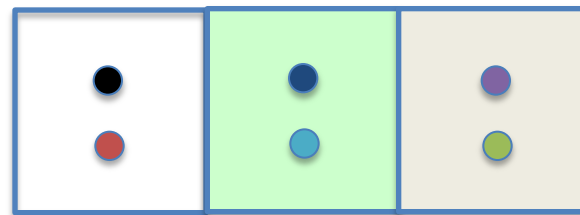
Самопроизвольно реализуется более вероятное состояние из менее вероятного состояния изолированной системы.



Людвиг Больцман
1844-1906



I



II

Распределение 6 различных частиц по 3-м различным ящикам:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_i!}$$

W - число способов,
 N - число частиц
 i - число и номер ящика

$$W_I = \frac{6!}{6! \cdot 0! \cdot 0!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} = \frac{720}{720} = 1$$

$$S_I = k \cdot \ln 1 = 0$$

$$W_{II} = \frac{6!}{2! \cdot 2! \cdot 2!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{720}{8} = 90$$

$$S_{II} = k \cdot \ln 90 = 6.2 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

ВЫВОДЫ:

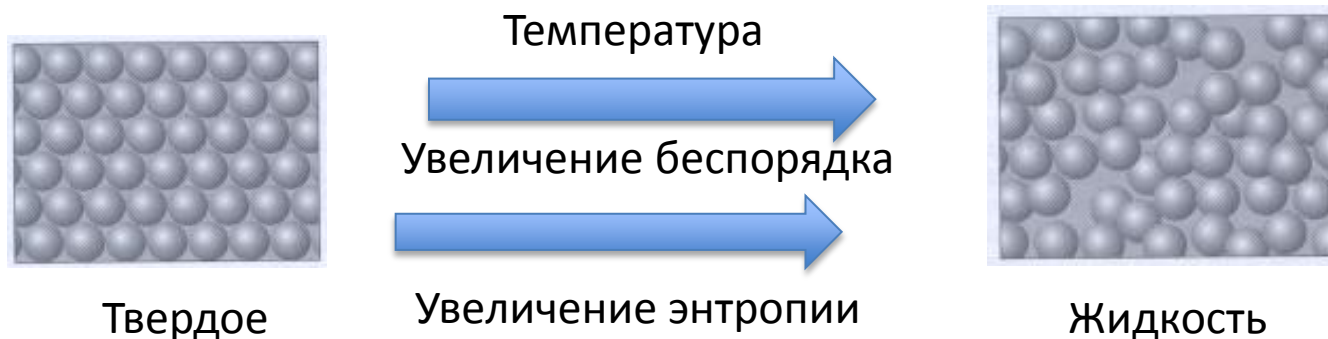
1. Наиболее выгодно равномерное распределение (система II) – максимальная энтропия
2. Энтропия полностью упорядоченной системы равна 0 (система I)

Энтропия идеального кристалла равна 0 при 0К – 3-ий Закон Термодинамики

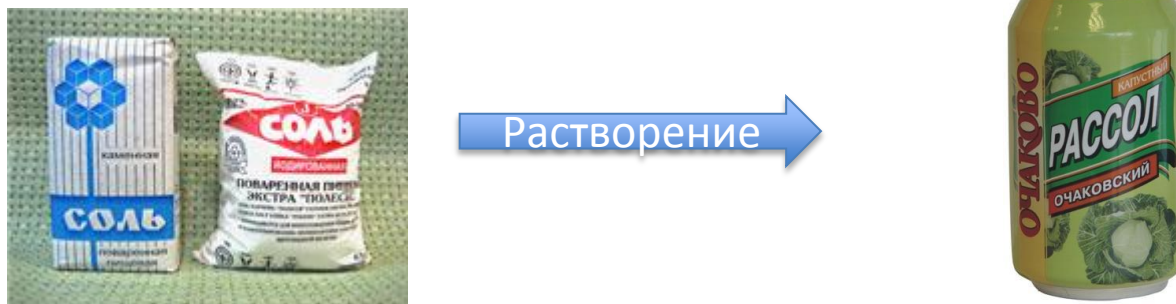
Возможен расчет АБСОЛЮТНОГО значения энтропии (в отличие от внутренней энергии)

Изменение энтропии в различных процессах

1. Фазовый переход с ростом температуры



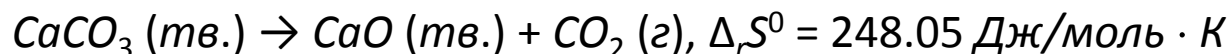
2. Растворение твердой соли в воде



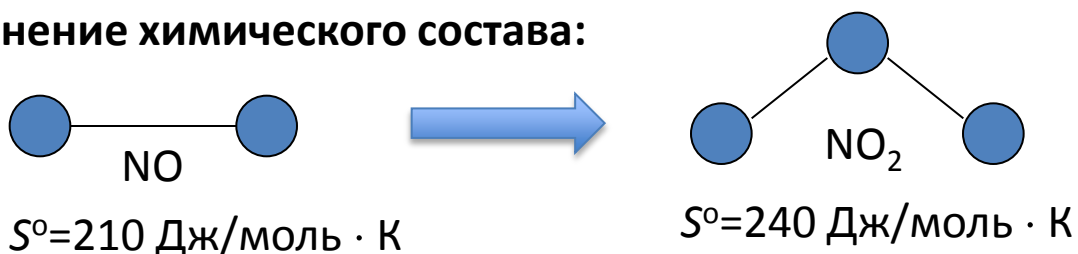
$$S^{\circ}_{298}(\text{NaCl}(тв.)) = 72.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{NaCl}(р-р)) = 115.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

3. Химическая реакция с выделением газообразных веществ



4. Усложнение химического состава:



Расчет изменения энтропии

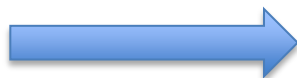
1. Фазовый переход:

Плавление льда: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $\Delta H_{\text{пл}} = 6.01 \text{ кДж/моль}$ $T_{\text{пл}} = 273\text{К}$ $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{6010}{273} = 22 \text{ Дж/моль К}$

2. Температурная зависимость энтропии

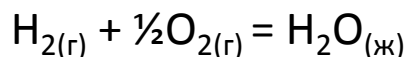
$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$



С ростом температуры энтропия растет

3. Изменение энтропии при химической реакции:



$S^\circ_{298}, \text{ Дж/моль К}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
	131	205	70

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - S^\circ(\text{H}_{2(\text{г})}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_{2(\text{г})}) = 70 - 131 - 205/2 = -163.5 \text{ Дж/К} < 0$$

4. Изменение энтропии при расширении газа:

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



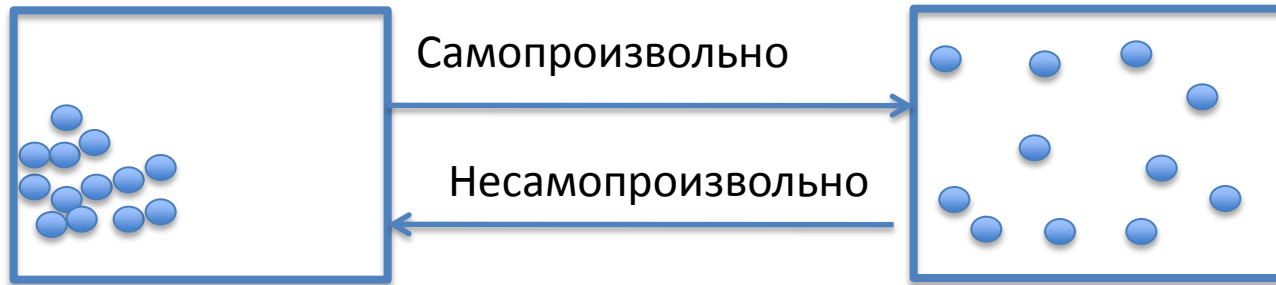
Концентрационная зависимость энтропии

Направление самопроизвольного протекания процесса

1. Изолированная система: $\Delta S > 0$



Энтропия изолированной системы стремится к максимуму

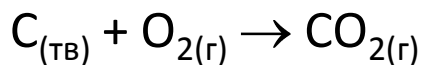


2. Закрытая система:

а) Система стремится отдать избыток энергии

б) Система стремится к увеличению беспорядка

$$p, T = \text{const}, \Delta_r H, \Delta_r S$$



$$\Delta S_{\text{системы}} = \Delta_r S$$

$$Q = -\Delta_r H$$

$$\Delta S_{\text{среды}} = Q/T = -\Delta_r H/T$$

Если процесс идет самопроизвольно, то $\Delta S_{\text{общ}} > 0$

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{среды}} + \Delta S_{\text{системы}} = -\Delta_r H/T + \Delta_r S > 0$$

$$\Delta_r H - T\Delta_r S < 0$$

Функция (энергия или свободная энергия) Гиббса:

$$G=H-TS \text{ (} p, T=\text{const)}$$

При $p, T=\text{const}$ критерий самопроизвольности процесса

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$$

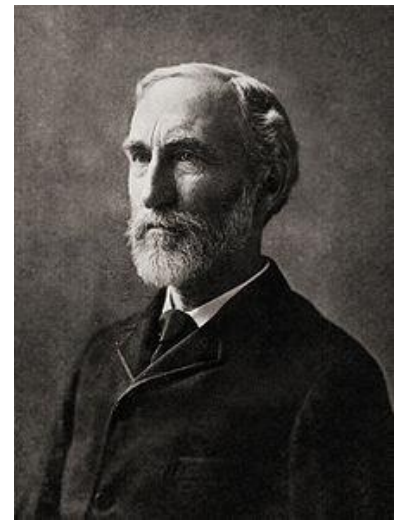
Функция (энергия или свободная энергия) Гельмгольца:

$$F=U-TS \text{ (} V, T=\text{const)}$$

При $V, T=\text{const}$ критерий самопроизвольности процесса

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S<0$$

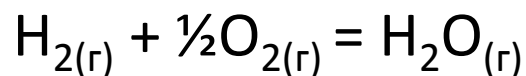
Поскольку химики работают при атмосферном (const) давлении – чаще используется энергия Гиббса



Джозайя Уиллард Гиббс
1839-1903



Герман фон Гельмгольц
1821-1894



$$\Delta_r H^\circ = -241 \text{ кДж}; \Delta_r S^\circ = -44.5 \text{ Дж/К}$$

$t=25^\circ\text{C}$; $T=298\text{K}$. Возможна ли реакция?

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} = -241000 - (298 \times (-44.5)) = -227739 \text{ Дж} < 0 -$$

Возможна.

Расчет энергии Гиббса реакции:

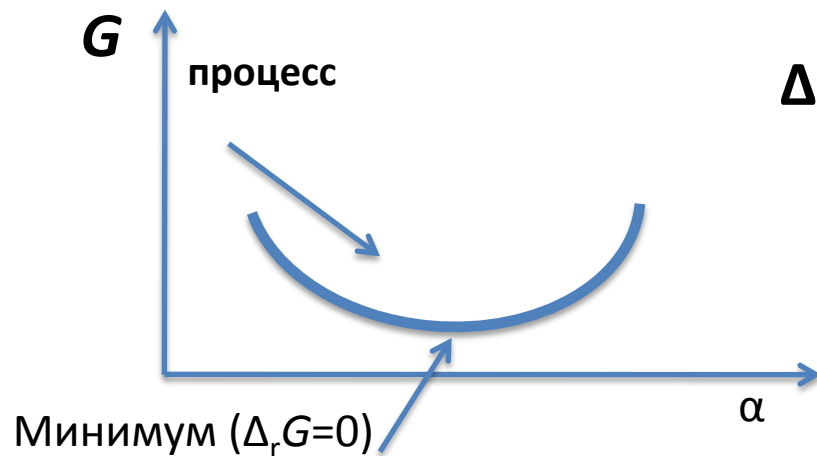


$$\Delta_r G^\circ = n_4\Delta_f G^\circ_4 + n_5\Delta_f G^\circ_5 - n_1\Delta_f G^\circ_1 - n_2\Delta_f G^\circ_2 - n_3\Delta_f G^\circ_3$$

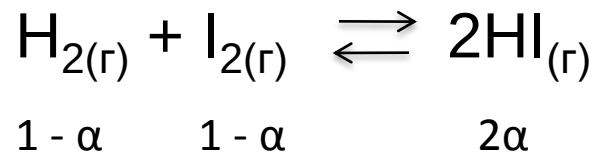
Продукты

Реагенты

Когда процесс остановится или наступит равновесие?



$\Delta G=0$ при равновесии при $p, T=\text{const}$



(α - степень превращения вещества)

Критерий самопроизвольного протекания процесса:

Изолированная система: $\Delta S > 0$ (энтропия стремится к максимуму)

$P, T=\text{const}$: $\Delta G < 0$ (энергия Гиббса системы стремится к минимуму)

$V, T=\text{const}$: $\Delta F < 0$ (энергия Гельмгольца системы стремится к минимуму)

Критерий равновесия системы:

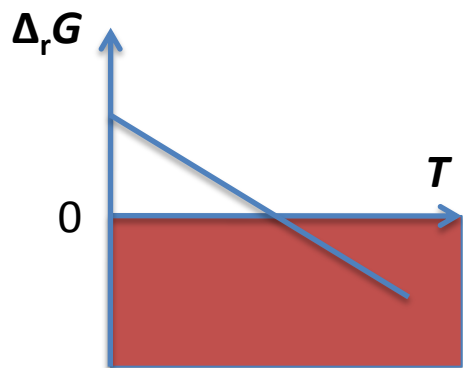
Изолированная система: $\Delta S = 0$

$P, T=\text{const}$: $\Delta G = 0$

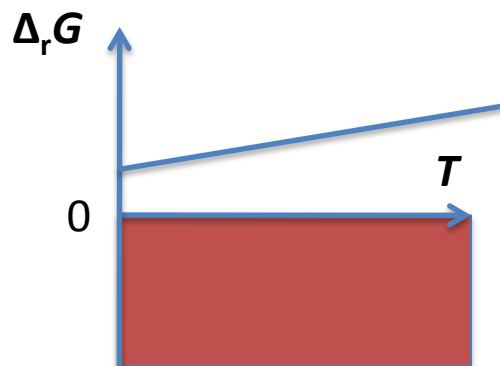
$V, T=\text{const}$: $\Delta F = 0$

Температурная зависимость энергии Гиббса химической реакции

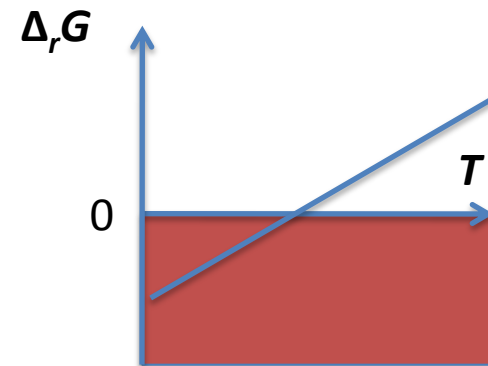
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S, \Delta_r H \text{ и } \Delta_r S - \text{не зависят от } T$$



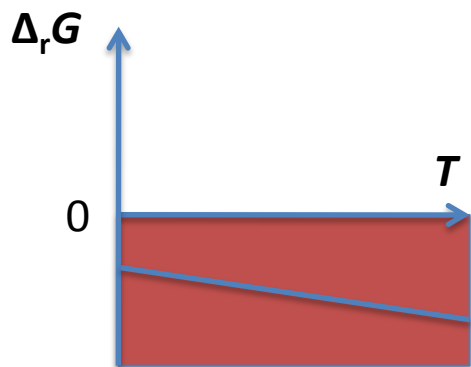
$\Delta H > 0; \Delta S > 0$ – реакция идет при высоких T



$\Delta H > 0; \Delta S < 0$ – реакция НЕ идет при любых T

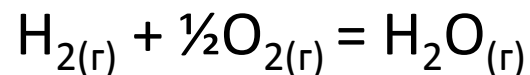


$\Delta H < 0; \Delta S < 0$ – реакция идет при низких T



$\Delta H < 0; \Delta S > 0$ – реакция идет при любых T

Пример:



$$\Delta_r H^\circ = -241 \text{ кДж}, \Delta_r S^\circ = -44.5 \text{ Дж/К}$$

При каких T пойдет реакция?

Заключение:

1. Второй закон термодинамики объясняет направление протекания процессов и вводит понятие энтропии $\Delta S = Q/T$. Критерием самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе является $\Delta S > 0$, равновесия – $\Delta S = 0$.
2. Энтропия является функцией состояния и ее смысл расшифровывается в статистической термодинамике как мера беспорядка системы. Чем больше беспорядок, тем больше энтропия.
3. Критериями самопроизвольного протекания процессов при p , $T = \text{const}$ является $\Delta G < 0$; V , $T = \text{const}$ - $\Delta F < 0$. Критериями равновесия – $\Delta G = 0$ при p , $T = \text{const}$ и $\Delta F = 0$ при V , $T = \text{const}$.

Расчитывая ΔG и ΔF мы можем оценить только возможность (термодинамическую вероятность) протекания процесса.

При реальном предсказании возможности протекания процесса надо учитывать еще и скорость его протекания, т.е. КИНЕТИКУ

Литература



1. М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков

Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений



2. Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе

**Неорганическая химия, Том 1 и 2 для химических факультетов государственных университетов
М.: "Химия", 2001**

3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк.; Академия, 2001. - 743с.

4. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. - М.: Изд-во МГУ, 1993. - 330 с.