

Лекция 4

Второй закон термодинамики
и его применение в химии.

Энтропия.

Термодинамические потенциалы

План лекции

1. Второй закон термодинамики. Энтропия как внутренняя переменная и ее свойства.
2. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия.
3. Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции.
4. Критерии необратимости. Термодинамические потенциалы.
5. Расчет изменения энергии Гиббса для различных процессов.
6. Химический потенциал идеального газа.

Второй закон термодинамики

Это возможно? – Нет.

Совсем невозможно? – Ну, вряд ли когда-нибудь.

Диалог о втором законе

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S).

В адиабатически изолированной системе при обратимых процессах эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается:

$$dS_{U,V,N} \geq 0$$

При равновесии энтропия максимальна:

$$dS_{U,V,N} = 0, \quad d^2S < 0$$

Энтропия. Определение Клаузиуса

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Иллюстрация 2-го закона:

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU - \delta W_{\text{обр}}$$

$$\delta Q_{\text{необр}} = dU - \delta W_{\text{необр}}$$

$$-\delta W_{\text{обр}} > -\delta W_{\text{необр}} \text{ (Карно)} \Rightarrow \delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$$

⇓

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Энтропия как внутренняя переменная

$$S = S(U, V, n)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{i \neq j}} dn_i$$

При равновесии между различными частями изолированной системы:

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} \quad - \text{тепловое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} \quad - \text{механическое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}} \quad - \text{химическое равновесие}$$

Физический смысл производных энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} \quad - \quad \text{абсолютная температура}$$

Подставляем в определение Клаузиуса выражение для первого закона

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обп}}}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad - \quad \text{механическое равновесие}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n} = -\frac{\mu_i}{T}, \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad - \quad \text{химическое равновесие}$$

Условия устойчивости равновесия

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,n} < 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,n} < 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2}\right)_{U,V} < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_{V,n} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,n} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0$$

$C_V > 0$ – термическая устойчивость равновесия

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} > 0 \text{ – механическая устойчивость}$$

Необратимая химическая реакция в изолированной системе

$$dS_{U,V} = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i > 0$$

Химическая переменная

$$v_A A + v_B B = v_C C + v_D D$$
$$d\xi = -\frac{d_r n_A}{v_A} = -\frac{d_r n_B}{v_B} = \frac{d_r n_C}{v_C} = \frac{d_r n_D}{v_D}$$

$$\sum_i \mu_i v_i d\xi < 0$$
$$A = -\sum_i \mu_i v_i > 0 \quad - \text{химическое сродство}$$

Статистическое определение энтропии

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

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

p_i – вероятность i -го микросостояния

Если все состояния равновероятны: $p_i = 1/W$

формула Больцмана

$$S = -kW \left(\frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \right) = k \ln W$$

W – общее число микросостояний системы

Третий закон термодинамики

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

Вблизи $T = 0$ все изотермические процессы (например, химические реакции или фазовые переходы) происходят без изменения энтропии: $\Delta S = 0$.



При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, **находящихся в равновесном состоянии**, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. $S_0 = 0$

Заторможенность релаксационных процессов приводит к существованию остаточной энтропии. Пример: CO.

Изменение энтропии в различных процессах

Нагревание

$$dS_V = \frac{dU}{T} = \frac{C_V}{T} dT \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$
$$dS_p = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Фазовый переход

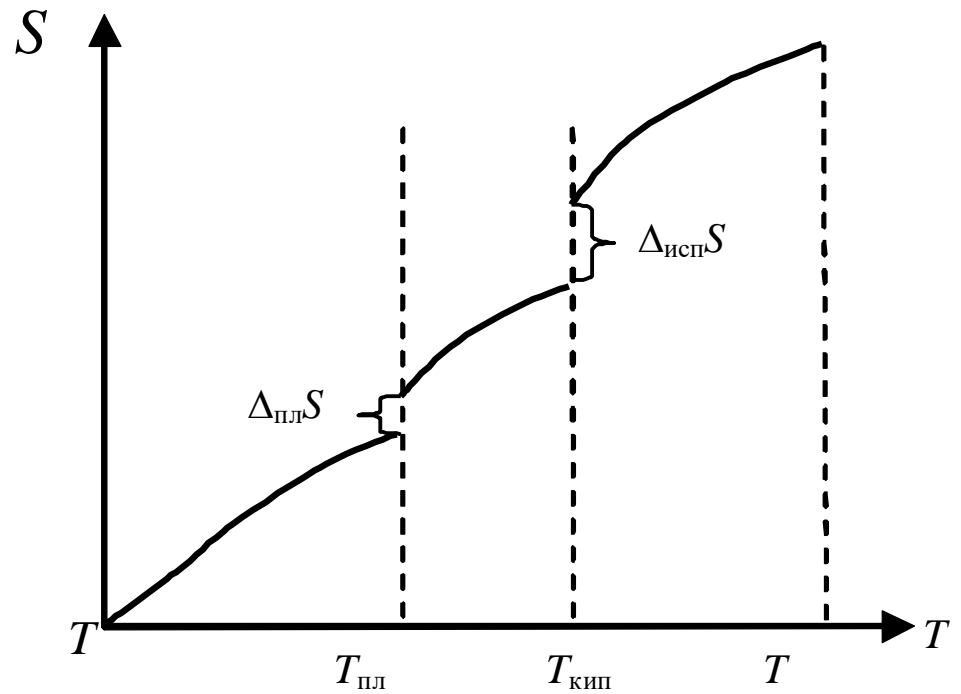
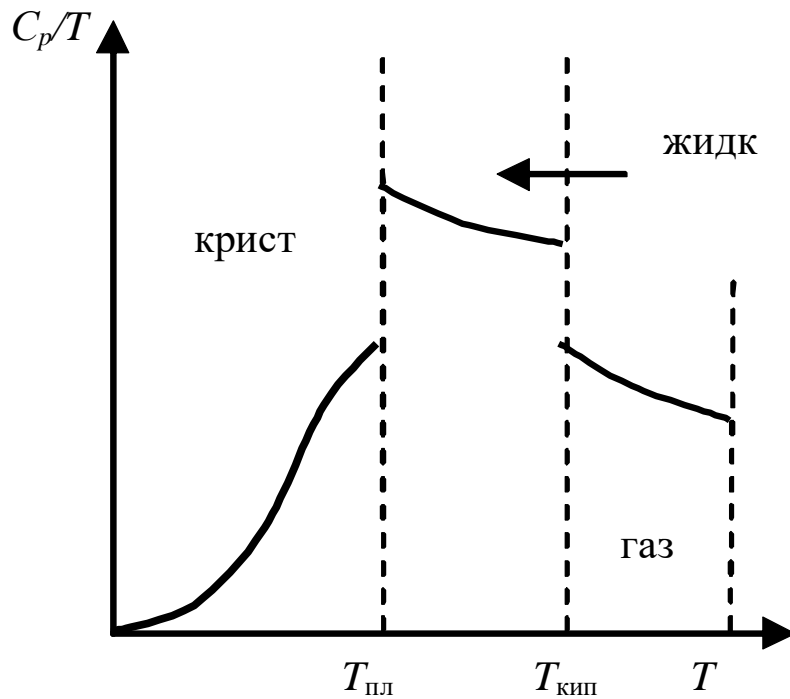
$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{1}{T_{\text{ф.п.}}} \int \delta Q_{\text{обр}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

Абсолютная энтропия

$$S_T^{\circ} = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{ТВ})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H^{\circ}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}} H^{\circ}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT$$

(а)

(б)



Изменение энтропии в химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \sum_j \nu_j S_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i S_T^\circ(A_i)$$

Вещество	$C_{гр}$	$C_{алм}$	$H_{2(г)}$	$H_{(г)}$	$H^+_{р-р}$	$OH^-_{р-р}$	$H_2O_{ж}$	P_4O_{10}
S°_{298} , Дж/(моль К)	5.74	2.38	130.7	114.7	0	-10.8	69.9	228.9

Второй закон в химии

Необратимыми являются ТОЛЬКО те химические реакции, которые приводят к **увеличению общей энтропии** Вселенной.

Химические системы – не изолированы, в химических реакциях поглощается или выделяется теплота

$$\Delta S_{\text{Всел.}} = \Delta S_{\text{хим.р.}} + \Delta S_{\text{окр.ср.}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{окр.ср.}} = - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T},$$

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} - \frac{\Delta H_{\text{хим.р.}}}{T} > 0$$

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

Энтальпийный и энтропийный факторы

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

общий критерий необратимости химических реакций

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при	Пример
Выделяется $\Delta H < 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	любых температурах	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Выделяется $\Delta H < 0$	Уменьшается $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Поглощается $\Delta H > 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$

Фундаментальное уравнение Гиббса для открытых систем

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$U(S, V)$ – характеристическая функция.

Все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены непосредственно через нее и ее частные производные

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}$$

Другие характеристические функции

$S, V, n \rightarrow T, V, n$ $F = U - TS$ – энергия Гельмгольца

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$F(T, V, n) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \mu_i$$

$T, V, n \rightarrow T, p, n$ $G = F + pV$ – энергия Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G(T, p, n) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i$$

Соотношения Максвелла

Выражают равенство перекрестных вторых частных производных характеристических функций по естественным переменным

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Работа изотермического процесса

$$F = U - TS$$

$$dF_T = dU - TdS = -pdV + \delta W_{\text{полезн}} = \delta W_{\text{обр}}$$

$$-\Delta F_T = F_1 - F_2 = (-W)_{\text{макс}}$$

Убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полной работе, которую может совершить система при $T = \text{const}$

$$G = F + pV$$

$$dG_{T,p} = dF + pdV = \delta W_{\text{полезн}}$$

$$-\Delta G_{T,p} = G_1 - G_2 = (-W_{\text{полезн}})_{\text{макс}}$$

Убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, которую может совершить система при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

Критерии необратимости. Термодинамические потенциалы

Условие возрастания энтропии в изолированной системе эквивалентно убыванию одного из термодинамических потенциалов (U , H , F , G) системы при фиксированных естественных переменных. **В состоянии равновесия потенциалы достигают минимального значения.**

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$T = \text{const}, V = \text{const}$$

$$dS_{T,V} \geq \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T}$$

$$dF_{T,V} = dU - TdS \leq 0$$

$$T = \text{const}, p = \text{const}$$

$$dS_{T,p} \geq \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T}$$

$$dG_{T,p} = dH - TdS \leq 0$$

Энергия Гиббса как характеристическая функция

$$G = F + pV = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,n}$$

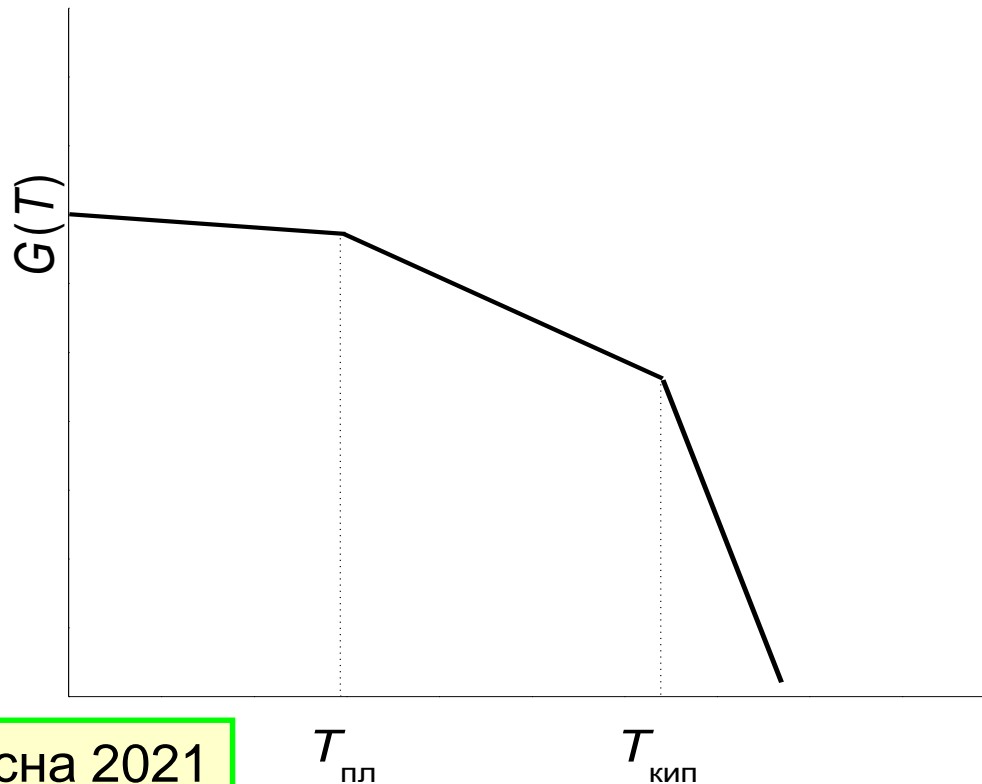
$$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$$

Расчет изменения энергии Гиббса.

1. Изменение температуры

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G - H}{T} \qquad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

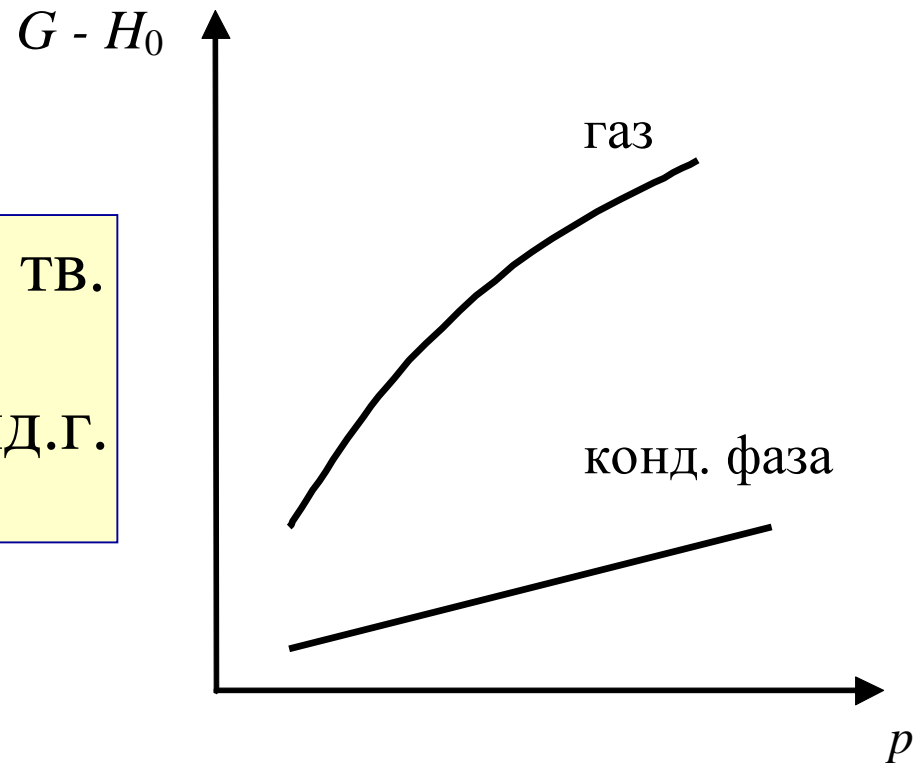
уравнение Гиббса - Гельмгольца



Расчет изменения энергии Гиббса.

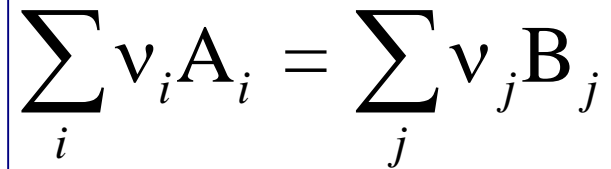
2. Изменение давления

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \begin{cases} nV_m & \text{- Ж., ТВ.} \\ \frac{nRT}{p} & \text{- ИД.Г.} \end{cases}$$



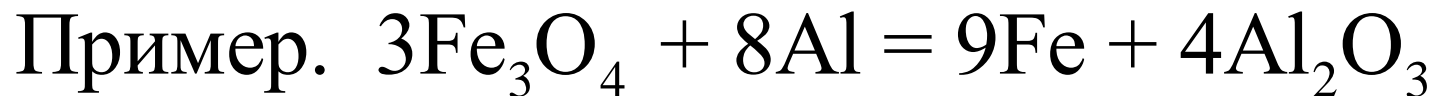
Расчет изменения энергии Гиббса.

3. Химическая реакция



$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_T^\circ (B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_T^\circ (A_i)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$



$$\Delta_r G_{298}^\circ = 4\Delta_f G_{298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f G_{298}^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}$$

Чистое вещество – идеальный газ:

$$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m = \frac{RT}{p}$$

$$\mu_{\text{ид}}(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Справочные и расчетные данные

Индивидуальные вещества в стандартном состоянии:

C_p – изобарная теплоемкость

S – абсолютная энтропия

$(G - H_{298}) / T$ – приведенный потенциал Гиббса

$H - H_{298}$ – энтальпия, отсчитанная от 298 К

$\Delta_f H_{298}$ – энтальпия образования

$\Delta_f G_{298}$ – энергия Гиббса образования

Химические реакции:

$\Delta_r C_p$ – изменение теплоемкости

$\Delta_r S$ – изменение энтропии (энтропия реакции)

$\Delta_r H$ – изменение энтальпии (энтальпия реакции)

$\Delta_r G$ – изменение энергии Гиббса

$\lg K$ – логарифм константы равновесия реакции

Коротко о главном

- 1. Второй закон** термодинамики вводит функцию состояния – **энтропию**. В самопроизвольных процессах в изолированной системе энтропия возрастает, при равновесии она максимальна.
- 2. Энтропия** любой системы имеет **абсолютное значение**. При нулевой температуре все равновесные системы имеют одинаковую энтропию, принятую равной 0. Все изотермические процессы вблизи абсолютного нуля происходят без изменения энтропии.
- 3. Характеристические функции** – U , H , F , G содержат всю термодинамическую информацию о системе. Термодинамические свойства можно выразить через сами функции и их производные по естественным переменным.
4. В самопроизвольных процессах в изолированной системе **термодинамические потенциалы** (U , H , F , G) убывают при фиксированных естественных переменных. В состоянии равновесия потенциалы достигают минимального значения.
5. Из всех потенциалов в химии чаще всего используют **энергию Гиббса** G .

Основные понятия

- Энтропия как термодинамическая функция
- Типы равновесия – тепловое, механическое, химическое
- Условия устойчивости равновесия
- Абсолютная энтропия
- Химическое сродство
- Энергия Гиббса
- Фундаментальное уравнение Гиббса
- Соотношения Максвелла
- Термодинамические потенциалы
- Максимальная работа, полезная работа
- Химический потенциал

Основные формулы. 1

Определения энтропии:

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \\ S = -k \sum_i p_i \ln p_i \\ S = k \ln W \end{array} \right.$$

Энтропия и информация:
 $S + I = \text{const}$

Второй закон термодинамики $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Критерии самопроизвольности

$$\begin{array}{l} dS_{U,V} > 0 \\ dF_{T,V} < 0 \\ dG_{T,p} < 0 \end{array}$$

Основные формулы. 2

Общий критерий необратимости химических реакций:

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

Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Энергия Гиббса химической реакции

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_T^\circ (B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_T^\circ (A_i)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$$

Литература

1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 19, 20.
2. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. – М.: Бином, 2021. Т. 1, гл. 4, 5.
3. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 4, 5.

Дополнительная литература

1. Пригожин, Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. Гл. 3-5.