

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ
ПРОЦЕССЫ. ВТОРОЙ ЗАКОН
ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ.
ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Захарова Екатерина
Константиновна,
доцент кафедры химии
кандидат химических наук

ПРОЦЕССЫ ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ

Необратимые процессы

Первый закон термодинамики не устанавливает направления тепловых процессов.

Тепловые процессы, которые могут протекать только в одном направлении, называются **необратимыми**.

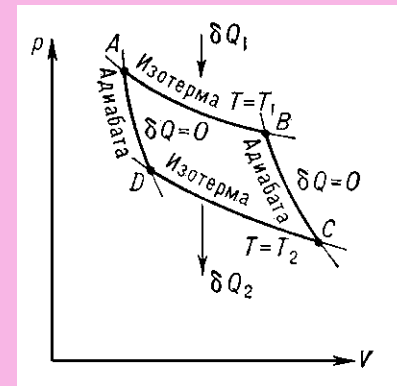
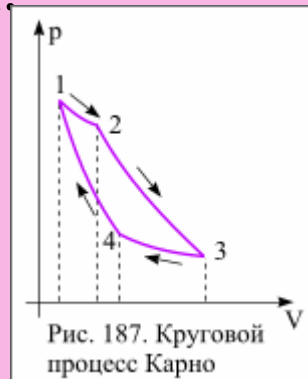
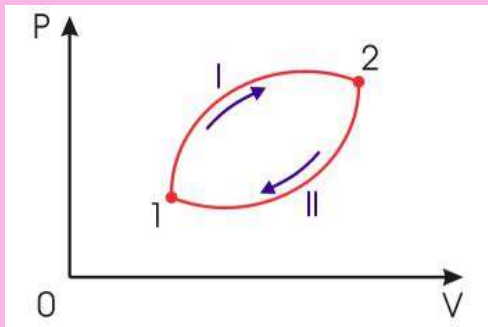
Все реальные процессы необратимы

Обратимые процессы

Обратимое и равновесное состояния

Круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно) является единственным обратимым круговым процессом, при котором рабочее тело приводится в тепловой контакт только с двумя тепловыми резервуарами. Все остальные круговые процессы, проводимые с двумя тепловыми резервуарами, необратимы.

- Круговые процессы или термодинамические циклы – это процессы, в результате которых состояние системы, претерпев ряд изменений, возвращается к исходному.
- Параметры системы в начале и в конце кругового процесса одинаковы.



- Примеры: процессы, протекающие в тепловых и холодильных машинах, двигателях внутреннего сгорания

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

математическое выражение
Второго закона термодинамики

Знак $=$ для обратимых Т/Д процессов;
знак $>$ для необратимых Т/Д процессов.

$[S]$ – [Дж/(моль·К)]

Второй закон термодинамики



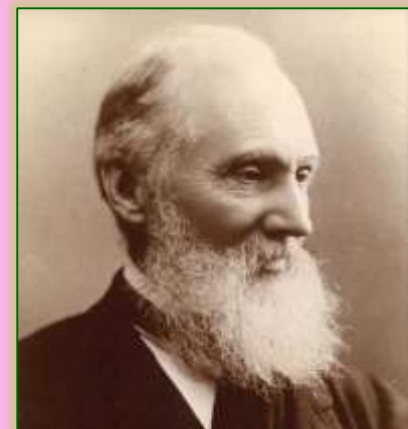
Рудольф Клаузиус,
немецкий физик
(1822-1888)



Томас Томпсон,
шотландский химик
(1773-1852)



Вильгельм
Оствальд,
немецкий
физико-химик
(1853-1932)



Томсон
Кельвин,
английский
физик
(1824-1907)

II закон (начало) термодинамики

*Математическое выражение
объединённого уравнения I и II
законов термодинамики*

$$TdS \geq dU + \delta' A$$

$$T\Delta S \geq \Delta U + A$$

$$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V$$

Энтропия как критерий самопроизвольного протекания процесса

Для изолированных систем ($U = \text{const}$; $V = \text{const}$) теплообмен и массообмен отсутствует: $Q = 0$.

Для обратимых процессов: $dS = 0$; $\Delta S = 0$.

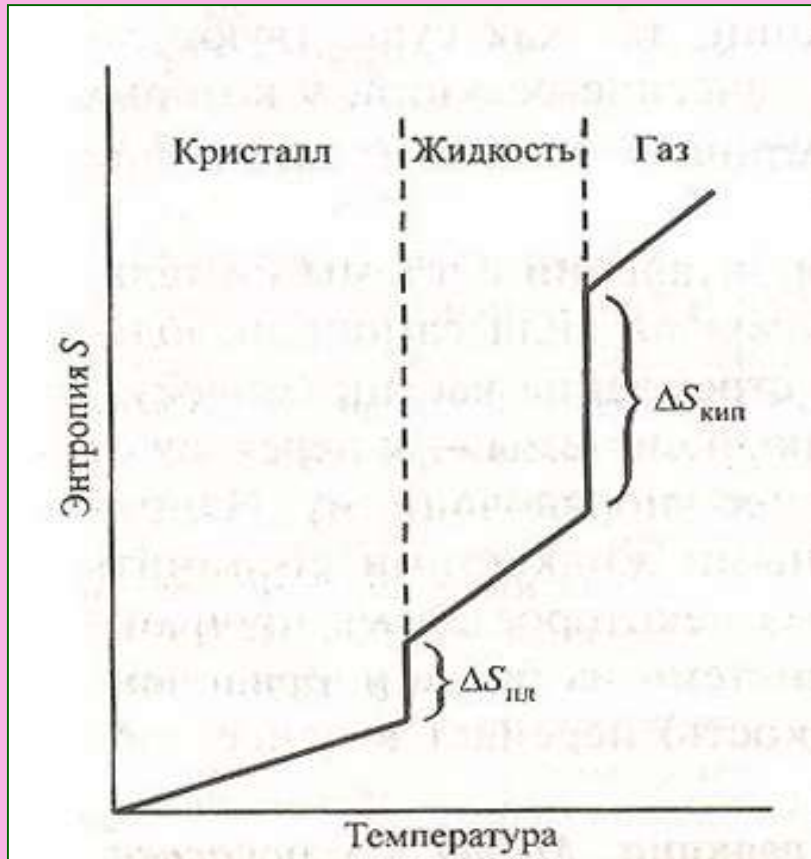
Для необратимых процессов: $dS > 0$; $\Delta S > 0$.

В изолированной системе всякий самопроизвольный процесс протекает в направлении возрастания энтропии:

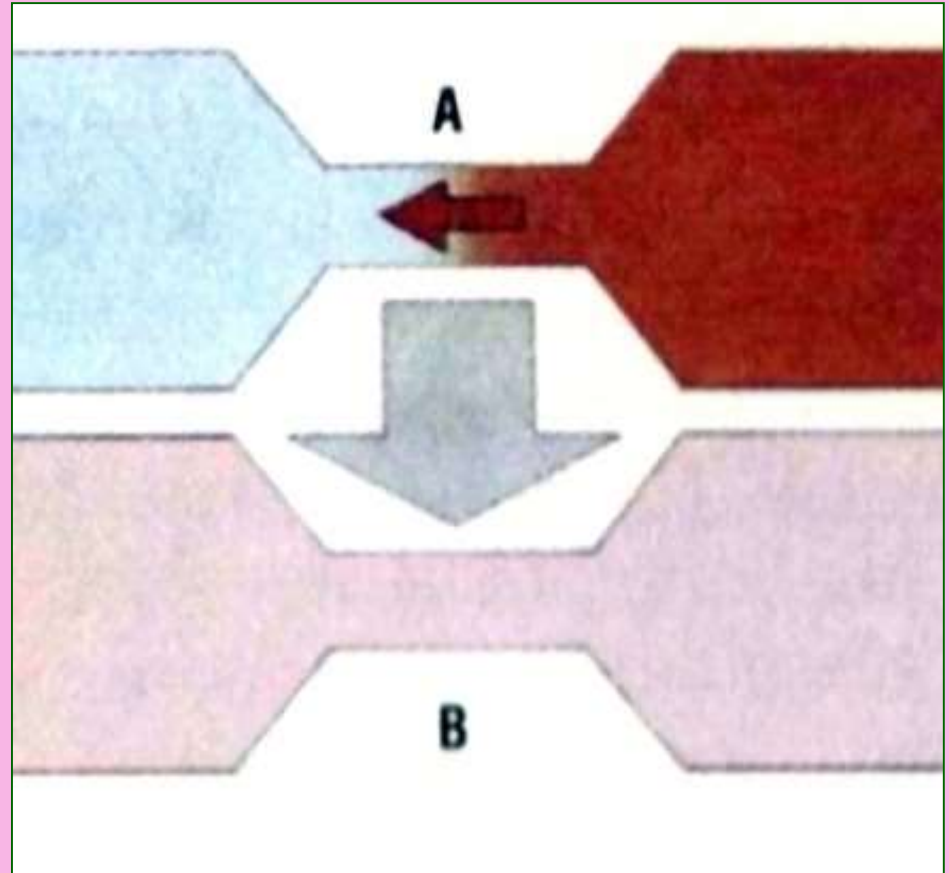
$$dS > 0; \Delta S > 0; S \rightarrow S_{\max};$$

при $dS = 0$; $\Delta S = 0$; $S = S_{\max}$ в системе – равновесие.

Увеличение энтропии в процессах



Изменение агрегатного состояния
вещества: $т \rightarrow ж \rightarrow г$
и увеличение температуры



Смешивание газов

Статистическое обоснование II закона термодинамики

Всякая изолированная система стремится перейти из состояния менее вероятного в состояние более вероятное: $W \rightarrow W_{\max}$.

W – термодинамическая вероятность (число микросостояний, характеризующих данное макросостояние).

Л. Больцман показал, что при

$$W \rightarrow W_{\max}; S \rightarrow S_{\max}.$$

Уравнение Больцмана

$$S = k \cdot \ln W$$

k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)



Людвиг Больцман,
австрийский физик
(1844-1906)

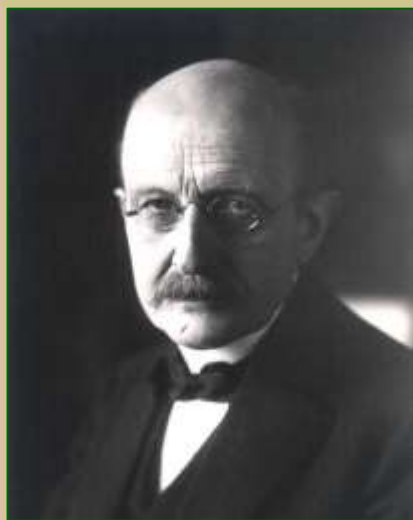
Третий закон термодинамики

Известен также как постулат Планка

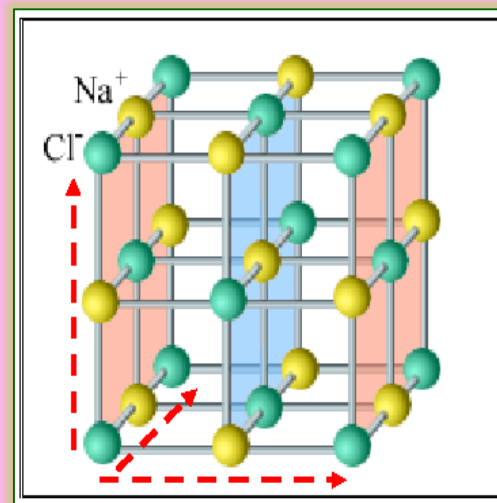
- энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю

$$T = 0; S_0 = 0; \lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$$

Позволяет рассчитать абсолютную стандартную энтропию вещества в любом агрегатном состоянии (при 298 K – справочная величина).



Макс Планк,
немецкий физик (1858-1947)

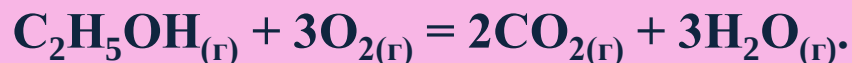


Идеальный кристалл

Расчёт изменения энтропии химической реакции

При $T = 298 \text{ K}$ $\Delta_r S^\circ_{298} = \sum \nu_i S^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{исх})$,
 S°_{298} , Дж/(моль·К) – абсолютная стандартная энтропия
1 моль вещества (справочная величина).

Пример. Определить изменение энтропии при температурах 298 К в химической реакции



Решение. Выпишем из справочной таблицы S°_{298} и $C^\circ_{p,298}$ всех веществ-участников химической реакции

Термодинамические свойства	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
S°_{298} , Дж/(моль·К)	281,38	205,01	213,66	188,72

Рассчитаем изменение энтропии при 298 К

$$\Delta_r S_{298} = \sum \nu_i S^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{исх}) = (2S^\circ(\text{CO}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)) = \\ (2 \cdot 213,66 + 3 \cdot 188,72) - (1 \cdot 281,38 + 3 \cdot 205,01) = \underline{96,95 \text{ Дж/(моль·К)}}.$$

Зависимость энтропии от температуры

$P = \text{const.}$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad \int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad dQ = dH = C_p dT$$

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

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} + \dots$$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad \Rightarrow$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

если $C_p = \text{const.}$:

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = S(T_1) + C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Зависимость энтропии от температуры

$V = \text{const.}$

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

$$dQ = dU = C_v dT$$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad \Rightarrow \quad S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$$

если $C_v = \text{const.}$: $S(T_2) = S(T_1) + C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Расчет ΔS

Гальванический
элемент

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T}$$

Химическая
реакция

$$T_{\text{реагенты}} = T_{\text{продукты}}$$

$$\Delta S = \sum_{i \text{ продукты}} \nu_i S_i - \sum_{i \text{ (реагенты) }} \nu_i S_i$$

$$T \neq \text{const}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Энергия Гиббса

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия) – G

$$\begin{aligned}G &= H - TS \\dG &= dH - TdS \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

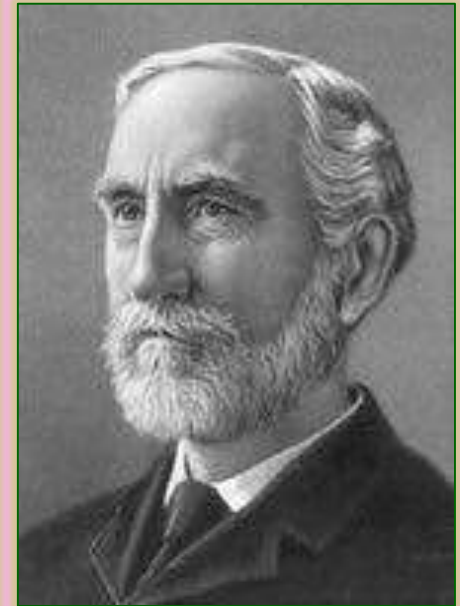
Из объединённого уравнения I и II законов термодинамики

$$T\Delta S \geq \Delta U + A \quad \text{или} \quad A \leq T\Delta S - \Delta U$$

следует, при $T = \text{const}$; $P = \text{const}$:

$$-\Delta G = A'_M$$

A'_M – максимальная полезная работа в изобарно-изотермическом процессе.



Джозайя Уиллард
Гиббс,
американский
физик
(1839-1903)

Энергия Гельмгольца

Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) – F

$$\begin{aligned}F &= U - TS \\dF &= dU - TdS \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S\end{aligned}$$

Из объединённого уравнения I и II законов термодинамики следует, при $T = \text{const}$; $V = \text{const}$:

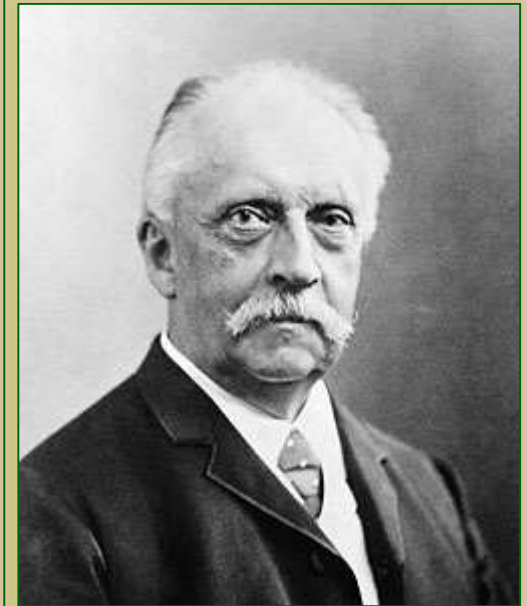
$$-\Delta F = A_M$$

A_M – максимальная полезная работа в изохорно-изотермическом процессе.

Связь энергии Гиббса и энергии Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta F + \Delta nRT$$

Δn – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции (процесса).



Герман Гельмгольц,
немецкий физик,
физиолог, психолог
(1821-1894)

Физический смысл энергии Гиббса и энергии Гельмгольца

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца характеризуют работоспособность системы при $T = \text{const}$; $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$; $V = \text{const}$, соответственно, т. е. определяют ту часть общей энергии системы, которая может превратиться в полезную работу.

$$H = G + TS$$

Общая
энергия
системы

Свободная
энергия
системы

Связанная
энергия
системы

Абсолютные значения G и F определить невозможно, определяют ΔG и ΔF для процесса при переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta G = G_2 - G_1; \quad \Delta F = F_2 - F_1.$$

Энергии Гельмгольца и Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процесса

В закрытой системе всякий самопроизвольный процесс протекает в направлении уменьшения энергии Гельмгольца (изохорно-изотермический процесс) или уменьшения энергии Гиббса (изобарно-изотермический процесс)

$T = \text{const}; V = \text{const}: dA < 0$ или $\Delta A < 0; A \rightarrow A_{\min};$

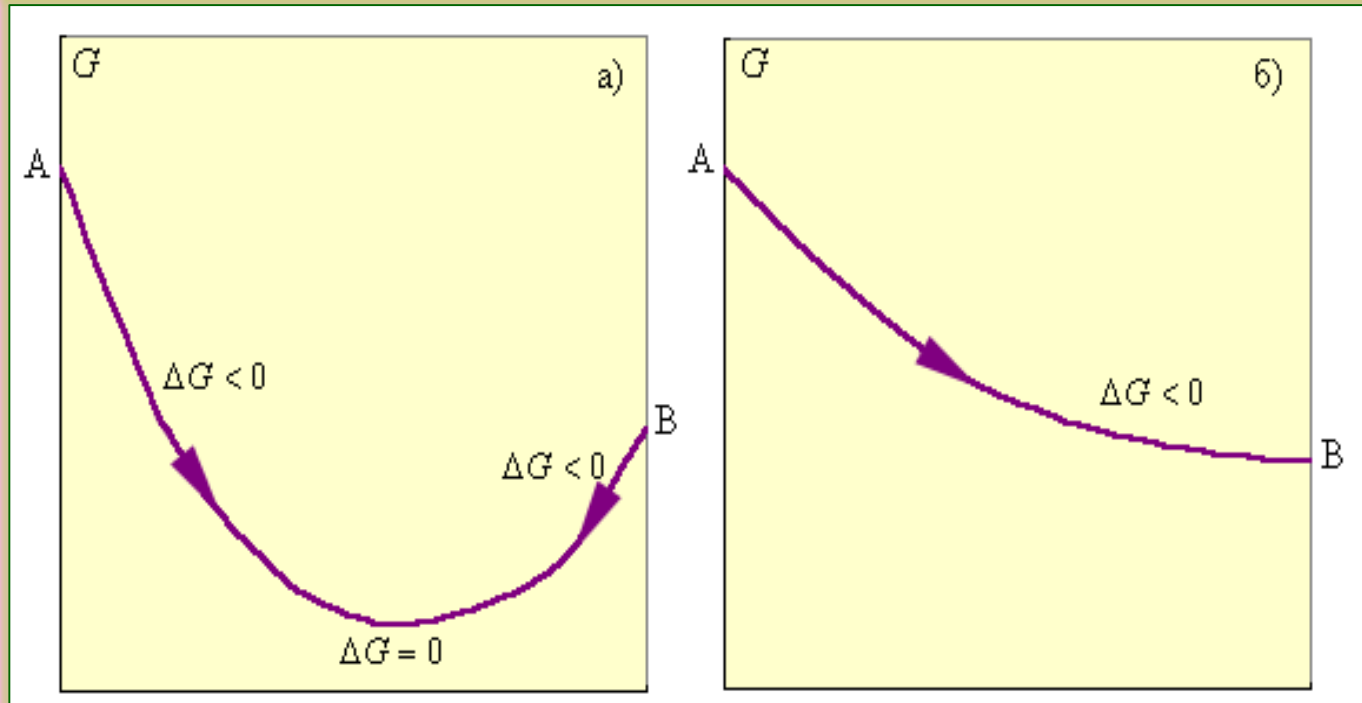
$T = \text{const}; P = \text{const}: dG < 0$ или $\Delta G < 0; G \rightarrow G_{\min};$

при $dA = 0$ или $\Delta A = 0; A = A_{\min}$ в системе – равновесие;

при $dG = 0$ или $\Delta G = 0; G = G_{\min}$ в системе – равновесие.

Самопроизвольными называют процессы, протекающие без вмешательства извне (без затраты энергии).

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процесса



Изменение энергии Гиббса в системе:
а) для обратимого процесса (реакции);
б) для необратимого процесса (реакции)

Характеристические функции. Уравнения Гиббса-Гельмгольца

Характеристическими называют термодинамические функции, посредством которых или их производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (P, V, T, S).

G и A – характеристические функции, т. к. с учётом зависимости $G = f(T, P)$ и $A = f(T, V)$ выведены соотношения для частных производных G, A и, соответственно, ΔG , ΔA , позволяющие выразить P, V, S (ΔS).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S; \quad \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = -\Delta S.$$

Подставляя в выражения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ частные производные от ΔG и ΔA получают

Уравнение Гиббса

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

Уравнение Гельмгольца

$$\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V$$

Знаки ΔH , ΔS , ΔG и направление самопроизвольного протекания реакции

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

Знаки ΔH и ΔS	Знак ΔG	Направление протекания реакции	Пример
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ При любых T	Прямая реакция при любой температуре	$2K(к) + 2H_2O(ж) = 2KOH(к) + H_2(г)$
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ При любых T	Обратная реакция при любой температуре	$3O_2(г) = 2O_3(г)$
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ $T \rightarrow 0$ $\Delta G > 0$ $T \rightarrow \infty$	Прямая реакция при низких температурах. Обратная реакция при высоких температурах	$2H_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons 2H_2O(г)$
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ $T \rightarrow 0$ $\Delta G < 0$ $T \rightarrow \infty$	Обратная реакция при низких температурах. Прямая реакция при высоких температурах	$N_2O_4(г) \rightleftharpoons 2NO_2(г)$

Стандартная энергия Гиббса образования вещества

$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль – стандартная энергия Гиббса образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях

($T = 298 \text{ K}$; $P = 101325 \text{ Па}$) – справочная величина.

$\Delta_f G^0_{298}$ для устойчивых простых веществ принимают равной нулю.

$\Delta_f G^0_{298}$ – мера прочности (устойчивости) сложных веществ:
чем меньше значение $\Delta_f G^0_{298}$ вещества, тем более прочным (устойчивым) оно является.

На практике величины $\Delta_f G^0_{298}$ используют для сравнительной характеристики устойчивости одготипных соединений (оксидов, солей и др.)

Расчёт изменения энергии Гиббса в химических реакциях

При $T = 298 \text{ K}$

$$1) \Delta_r G^0_{298} = \sum \nu_i \Delta_f G^0(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta_f G^0(\text{исх}),$$
$$2) \Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^0_{298}.$$

При любой T

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \Delta_r S^0_T;$$

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT;$$

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT;$$

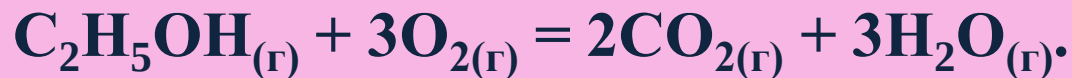
$$\Delta C_P = \sum \nu_i C_P(\text{прод}) - \sum \nu_i C_P(\text{исх}).$$

$\Delta_r G^0_T$ можно рассчитать с различной степенью точности, используя различные приближения для определения ΔC_P !

Расчёт изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Пример.

Определить при температурах 298 и 800 К изменение энергии Гиббса и направление протекания химической реакции



Решение. Для расчета $\Delta_r G_{298}$ при 298 К 1 способом необходимы справочные значения стандартных энергий Гиббса образования (кДж/моль) веществ-участников реакции:

$$\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})) = -167,96; \Delta_f G^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -394,37;$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -228,61; \text{ для простого вещества } \text{O}_2 \quad \Delta_f G^0(\text{O}_2(\text{г})) = 0.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= \sum \nu_i \Delta_f G^0(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta_f G^0(\text{исх}) = (2\Delta_f G^0(\text{CO}_2) + 3\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})) - \\ &(\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta_f G^0(\text{O}_2)) = (2 \cdot (-394,37) + 3(-228,61)) - (1 \cdot (-167,96) + 3 \cdot 0) \\ &= \underline{\underline{-1306,61 \text{ кДж/моль.}}} \end{aligned}$$

Расчёт изменения энергии Гиббса в химических реакциях

Расчет $\Delta_r G$ при 298 К 2 способом по уравнению

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^0_{298}.$$

$$\Delta_r H^0_{298} = -1277,62 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 96,95 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

$$\Delta_r G^0_{298} = -1277620 - 298 \cdot 96,95 = \underline{-1306510 \text{ Дж/моль}} = \underline{-1306,51 \text{ кДж/моль}}.$$

Величины $\Delta_r G^0(298)$, рассчитанные двумя способами, практически совпадают.

При 298 К реакция протекает самопроизвольно *в прямом направлении*, т. к. $\Delta_r G^0 < 0$.

Расчет $\Delta_r G$ при 800 К по уравнению

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \cdot \Delta_r S^0_T.$$

$$\Delta_r H^0_{800} = -1266980 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S^0_{800} = 117,88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

$$\Delta_r G^0_{800} = -1266980 - 800 \cdot 117,88 = \underline{-1361300 \text{ Дж/моль}} = \underline{-1361,3 \text{ кДж/моль}}.$$

При 800 К реакция по-прежнему протекает самопроизвольно *в прямом направлении*, т. к. $\Delta_r G^0 < 0$.

Соотношения между основными термодинамическими функциями

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или}$$

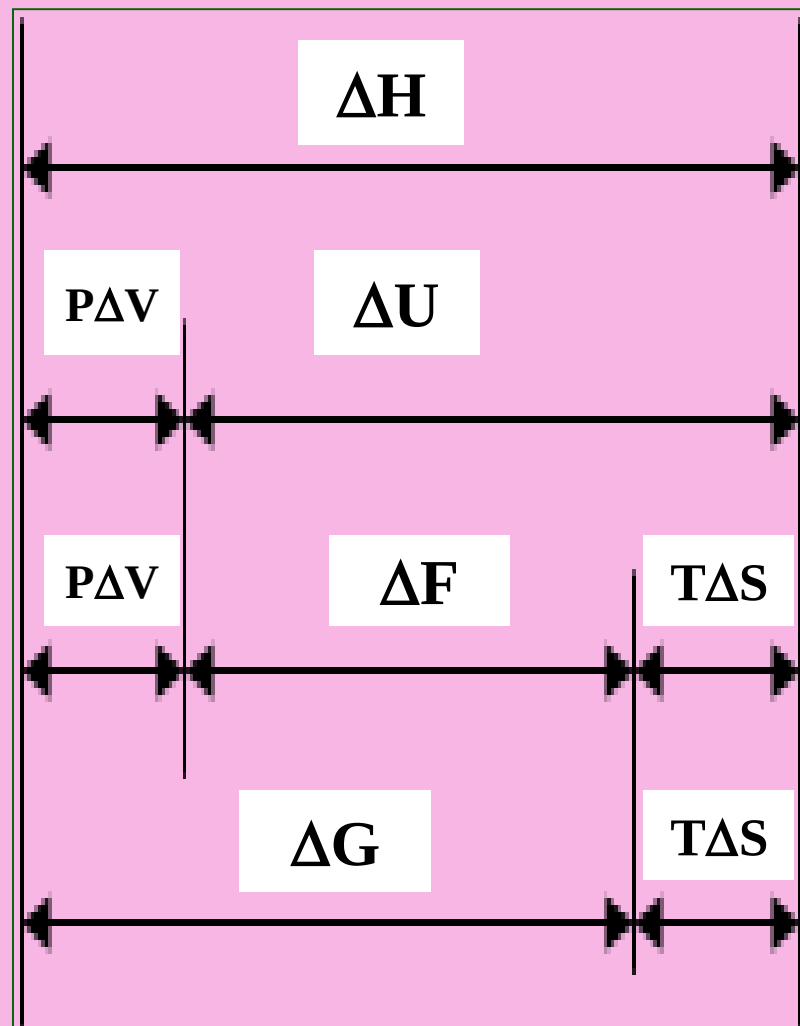
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

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

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

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \quad \text{или}$$

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT$$



Благодарю за внимание!