

Законы химической термодинамики. Часть 2

Физическая и коллоидная химия

Первое начало Т/Д позволяет рассчитать тепловой эффект процесса

$\Delta H < 0$ экзотермический, теплота выделяется

$\Delta H > 0$ эндотермический, теплота поглощается.

Но:

будет ли процесс протекать самопроизвольно? →

В каком направлении? Как глубоко?

**Второе начало
Т/Д**

Напоминание:

Самопроизвольный процесс –

- может протекать без затраты энергии извне,
- можно получить полезную работу (энергия выделяется),
- протекает до состояния равновесия.

Самопроизвольные процессы могут быть обратимыми (максимальная работа) необратимыми

1. *Второй закон термодинамики. Энтропия. Статистическая интерпретация энтропии

Второе начало Т/Д (как и первое) выведено из опыта

Опыт:

1. Тепловой эффект - не критерий самопроизвольности (самопроизвольно протекают и экзо – и эндотермические реакции)



Опыт:

2. Изучение работы тепловых машин

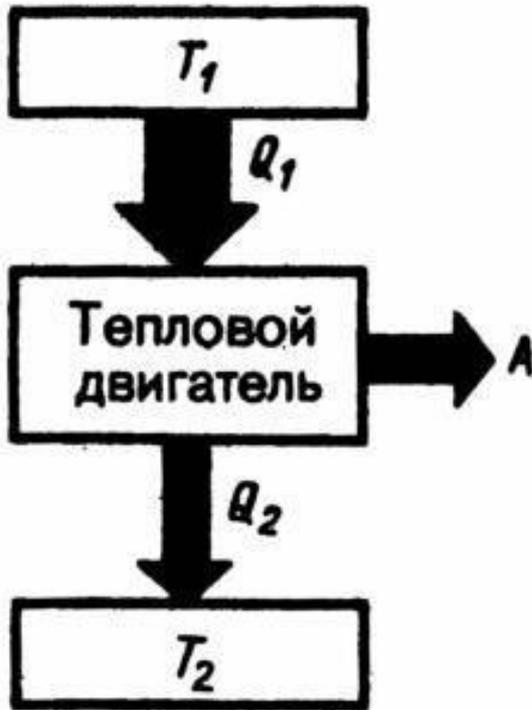


Рис. 1. Принцип действия
теплового двигателя

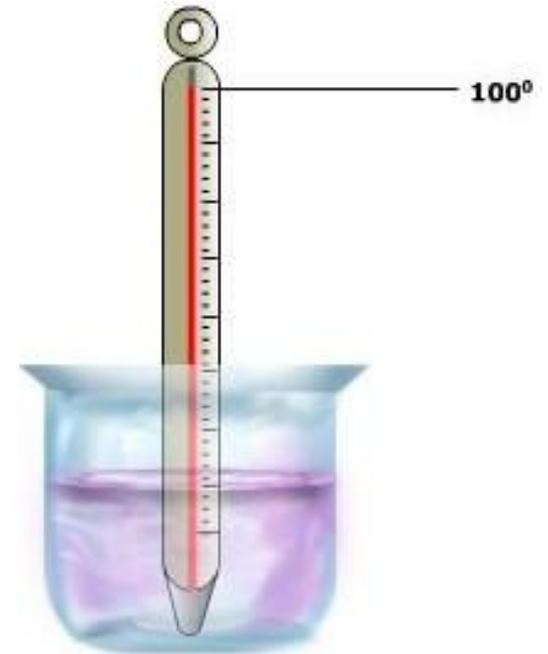
Формулировки второго начала Т/Д

«...невозможен процесс, при котором теплота переходила бы самопроизвольно от холодных тел к телам более нагретым». (Клаузиус)

«Невозможно построить машину, которая бы производила механическую работу только за счет поглощения тепла» (принцип невозможности вечного двигателя второго рода) (Кельвин)

Опыт:

3. Существуют самопроизвольные процессы, в ходе которых происходит поглощение/выделение теплоты при постоянной температуре (плавление, испарение, затвердевание)



Теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично



Введение (Клаузиус) новой т/д функции – **энтропии S**, как отражение той части теплоты, которая не может быть переведена в работу

$$S = \frac{Q}{T} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{для элементарного процесса}$$

S – функция состояния, не зависит от пути.

Энтропия характеризует меру неупорядоченности т/д системы, то есть неоднородность расположения и движения её частиц.

(Q- передача энергии хаотичным движением молекул, работа – упорядоченным)

Для изолированных систем:

В самопроизвольных процессах энтропия растет.

Второе начало Т/Д

= закон возрастания энтропии $\Delta S > 0$

(для необратимых/неравновесных процессов)

или

закон сохранения энтропии $\Delta S = 0$

(для обратимых/равновесных процессов)

Возрастание $S \rightarrow$ Гипотеза

тепловой смерти

Вселенной (достижение
максимума энтропии).

Однако вселенная не
является изолированной
системой.





Возрастание S . Энтропийный характер жизни и старения объектов живой природы.

При старении S возрастает. Для создания и существования любой упорядоченной структуры необходим приток энергии.

Живой организм – открытая неравновесная система.

Хим. процессы не достигают равновесия, а приводят к необходимому соотношению продуктов и исходных в-в.

Гомеостаз – постоянство внутр. среды организма.

Принцип Пригожина:

В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени $\Delta S/\Delta t$ принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е. $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$. Это объясняет относительную устойчивость живого организма во времени.

Критерий возможности самопроизвольного протекания процесса в **изолированной** системе:

Если $\Delta S \geq 0$ процесс самопроизвольный

$\Delta S = 0$ обратимый

$\Delta S > 0$ необратимый

Если $\Delta S < 0$ процесс не возможен как самопроизвольный

*Статистическая интерпретация энтропии (Л.

Больцман)



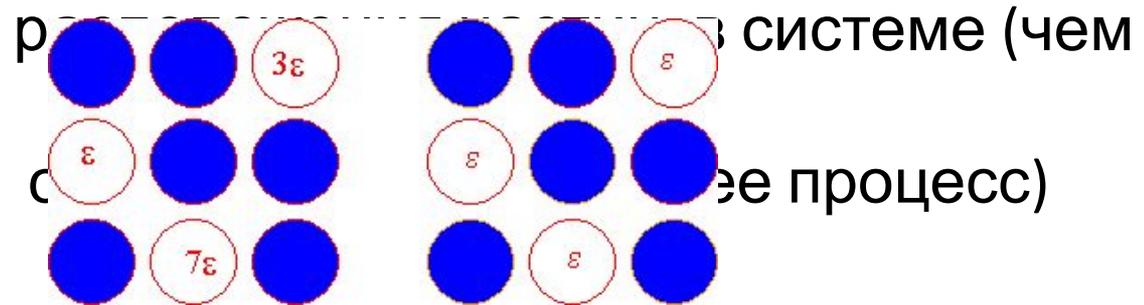
взаимного

больше

Л.

Больцман

Энтропия связана с вероятностью



$$S = k_B \ln \Delta\Gamma$$

$\Delta\Gamma$ – статистический вес, число способов расположения частиц,

k_B – постоянная Больцмана.

Обычно энтропию относят к 1 моль вещества

$$S \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}.$$

2. Третье начало термодинамики. Абсолютная энтропия

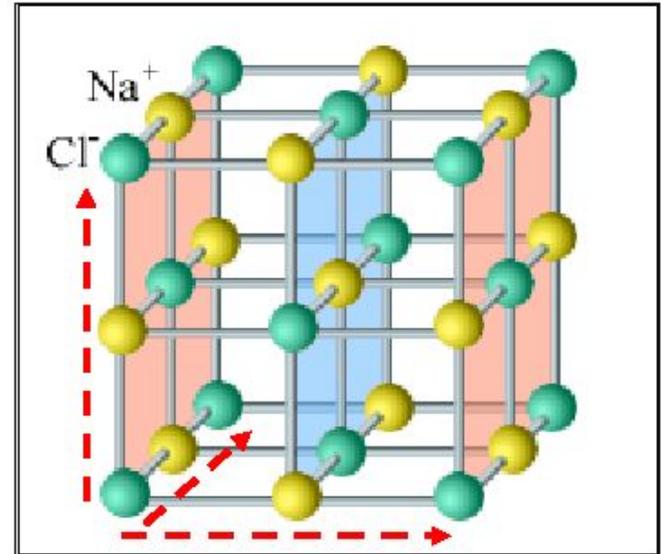
Третье начало Т/Д = теорема Нернста (или постулат Планка)

«энтропия вещества (идеального кристалла) равна нулю при абсолютном нуле температуры»

$$S_0 = 0 \text{ при } T = 0 \text{ К}$$

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma$$

В идеальном кристалле при 0 К каждый атом занимает свое место в кристаллической решетке, то есть возможно единственное расположение атомов $\Delta\Gamma = 1$. $\ln 1 = 0$, и $S_0 = 0$.



$S_0 = 0$ при $T = 0 \text{ K}$ - есть точка отсчета, можно рассчитать значение абсолютной энтропии S при любой T .

S_{298}^0 [Дж/(моль К)] – энтропия 1 моль вещества в стандартном состоянии при 298 К, в справочных таблицах

Изменение энтропии при нагревании от 298 К

до T
При

P=const

$$\Delta S^0 = \frac{dQ_P}{T} = \frac{C_P^0 dT}{T} = C_P^0 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{298-T}^0 = C_{P298}^0 \int_{298}^T \frac{dT}{T} = C_{P298}^0 \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta S_{298-T}^0 = C_{P298}^0 \ln \frac{T}{298}$$

Изменение энтропии при фазовом переходе

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

*Изменение энтропии в химической реакции

$$\text{при } 298 \text{ К} \quad \Delta S_{r, 298}^0 = \sum \nu S_{298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu S_{298 \text{ исх.}}^0$$

S_{298}^0 – в справочных таблицах

при температуре T

$$\Delta S_{rT}^0 = \Delta S_{r, 298}^0 + \Delta C_P^0 \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta C_P^0 = \sum \nu C_{P \text{ прод}}^0 - \sum \nu C_{P \text{ исх.}}^0$$

Пример:

Вычислим ΔS_r^0 в реакции, протекающей при 900 К:

	<u>CO₂ (г) + 4 H₂ (г) = CH₄ (г) + 2H₂O (г)</u>			
S_{298}^0 (Дж/(моль·К))	213,3	130,5	186,3	188,7
C_{P298}^0 (Дж/(моль·К))	37,1	28,8	35,7	33,6

$$\Delta S_{r298}^0 = \sum \nu S_{298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu S_{298 \text{ исх.}}^0 =$$
$$= (2 \cdot 188,7 + 186,3) - (4 \cdot 130,5 + 213,3) = -171,6 \text{ (Дж/моль·К)}$$

$$\Delta C_P^0 = \sum \nu C_{P298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu C_{P298 \text{ исх.}}^0 =$$
$$= (2 \cdot 33,6 + 35,7) - (4 \cdot 28,8 + 37,1) = -49,4 \text{ (Дж/ моль·К)}.$$

Полагая, что C_P^0 не зависит от температуры:

$$\Delta S_{r900}^0 = \Delta S_{r298}^0 + \Delta C_P^0 \ln \frac{T}{298} = -171,6 + (-49,4) \ln \frac{900}{298} = -226,2$$

(Дж/моль·К)

$\Delta S \geq 0$ – Т/Д критерий возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

Если системе не изолированная, а закрытая , то возможность протекания самопроизвольного процесса определяется термодинамическим потенциалом

3. *Термодинамические потенциалы, их зависимость от температуры. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Первое начало Т/Д

$$\delta Q = dU + PdV$$

Второе начало

Т/Д

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS$$

Объединенное уравнение :

$$TdS = dU + PdV.$$

Если совершаются другие виды работы (кроме работы расширения газа) :

$$TdS = dU + PdV - W.$$

Работа процесса (работа хим. реакции)

$$W = dU + PdV - TdS.$$

Максимальная работа – в обратимых процессах

$$W_{max} = dU + PdV - TdS$$

Если система совершает работу $W_{max} \leq 0$,
то процесс возможен как самопроизвольный

$$dU + PdV - TdS \leq 0$$

Термодинамический потенциал в общем виде

Термодинамические потенциалы
при разных условиях

Процесс возможен как
самопроизвольный,
если:

При $P, T = \text{const}$

$$dU + PdV - TdS = dG$$

изобарно-изотермический потенциал
(G , свободная энергия Гиббса).

$$dG \leq 0$$

При $V, T = \text{const}$

$$PdV = 0$$

$$dU - TdS = dF.$$

изохорно-изотермический потенциал
(F , свободная энергия Гельмгольца).

$$dF \leq 0$$

При $P, T = \text{const}$

$$dG = \underline{dU + PdV} - TdS$$

$$dU + PdV = dH$$

$$\Delta G = \Delta H -$$

$$T\Delta S$$

При $V, T = \text{const}$

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

связь ΔG и ΔF
с температурой
(уравнение Гиббса –
Гельмгольца)

Эти уравнения используют для расчетов термодинамических потенциалов при протекании химических реакций.

Вычисление ΔG_r реакции

а) при 298 К:

$$\begin{aligned}\Delta G_{r, 298}^0 &= \Delta H_{r, 298}^0 - 298 \Delta S_{r, 298}^0 \\ \Delta H_{r, 298}^0 &= \sum \nu \Delta H_{f, 298}^0 \text{ прод} - \sum \nu \Delta H_{f, 298}^0 \text{ исх} \\ \Delta S_{r, 298}^0 &= \sum \nu S_{298}^0 \text{ прод} - \sum \nu S_{298}^0 \text{ исх}.\end{aligned}$$

б) при температуре T

(если можно пренебречь зависимостью C_p от

температуры):

$$\begin{aligned}\Delta G_{r, T}^0 &= \Delta H_{r, T}^0 - T \Delta S_{r, T}^0 \\ \Delta H_{r, T}^0 &= \Delta H_{r, 298}^0 + \Delta C_p^0 (T - \\ & 298). \\ \Delta C_p^0 &= \sum \nu C_{p, 298}^0 \text{ прод} - \sum \nu C_{p, 298}^0 \text{ исх}.\end{aligned}$$
$$\Delta S_{r, T}^0 = \Delta S_{r, 298}^0 + \Delta C_{p, 298}^0 \ln \frac{T}{298}$$

Вычисление ΔF_r реакции

а) при 298 К:

$$\Delta F_r^0 = \Delta U_r^0 - 298 \Delta S_r^0$$

$$\Delta U_r^0 = \Delta H_r^0 - n \cdot R \cdot 298, \quad n - \text{изменение числа моль}$$

газов

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \Delta H_{f, 298}^0 \text{ прод} - \sum \nu \Delta H_{f, 298}^0 \text{ исх}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu S_{298}^0 \text{ прод} - \sum \nu S_{298}^0 \text{ исх}$$

(также как для ΔG)

б) при температуре T:

$$\Delta F_r^0 = \Delta U_r^0 - T \Delta S_r^0$$

$$\Delta U_r^0 = \Delta H_r^0 - n \cdot R \cdot T, \quad n - \text{изменение числа моль } \underline{\text{газов}}$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_r^0 + \Delta C_p (T - 298).$$

$$\Delta C_p$$

$$\Delta S_{rT}^0 \quad \left. \begin{array}{l} \Delta C_p \\ \Delta S_{rT}^0 \end{array} \right\} \text{ (также как для } \Delta G)$$

Пример:	O_2 (г)	+ 2 H_2 (г)	=	2 H_2O (г)
ΔH_r^0 (кДж/моль)				- 241,8
S^0 (Дж/(моль·К))	205,0	130,5		188,7
C_{P298}^0 (Дж/(моль·К))	29,4	28,8		33,6

1) Тепловой эффект при постоянном давлении при 298 К $Q_P = \Delta H_r^0$

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \Delta H_{f, 298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu \Delta H_{f, 298 \text{ исх}}^0 =$$

$$= 2 \cdot (-241,8) - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -483,6 \text{ кДж/моль} = -483600 \text{ Дж/моль}$$

2) Тепловой эффект при постоянном объеме при 298 К $Q_V = \Delta U_r^0$

$$\Delta U_r^0 = \Delta H_r^0 - nRT = -483600 - (-1) \cdot 8,81 \cdot 298 = -481123,6 \text{ Дж/моль}$$

(n - только газов)

3) Температурный коэффициент реакции ΔC_{P298}^0

$$\Delta C_{P298}^0 = \sum \nu \Delta C_{P298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu \Delta C_{P298 \text{ исх}}^0 =$$

$$= 2 \cdot (33,6) - (2 \cdot 28,8 + 1 \cdot 29,4) = -19,8 \text{ Дж/моль К}$$

($\Delta C_{P298}^0 < 0$, тепловой эффект с ростом Т будет уменьшаться)

4) Изменение энтропии при 298 К ΔS_r^0

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu S_{298 \text{ прод}}^0 - \sum \nu S_{298 \text{ исх}}^0 =$$

$$= 2 \cdot (188,7) - (2 \cdot 130,5 + 1 \cdot 205,0) = -88,6 \text{ Дж/(моль·К)}$$

5) Энергия Гиббса при 298 К $\Delta G_{r, 298}^0$

$$\Delta G_{r, 298}^0 = \Delta H_{r, 298}^0 - 298 \Delta S_{r, 298}^0 = -483600 - 298 (-88,6) = -457197 \text{ Дж/моль} = -457,2 \text{ кДж/моль, } (<0, \text{ самопроизвольный})$$

6) Энергия Гельмгольца при 298 К $\Delta F_{r, 298}^0$

$$\Delta F_{r, 298}^0 = \Delta U_{r, 298}^0 - 298 \Delta S_{r, 298}^0 = -481123,6 - 298 (-88,6) = -454720,5 \text{ Дж/моль} = -454,7 \text{ кДж/моль } (<0, \text{ самопроизвольный})$$

7) Изменение энтальпии при 600 К $\Delta H_{r, 600}^0$

$$\Delta H_{r, 600}^0 = \Delta H_{r, 298}^0 + \Delta C_{P, 298}^0 (600 - 298) = -483600 - 19,8 (600 - 298) = -489579,6 \text{ Дж/моль}$$

8) Изменение энтропии при 600 К $\Delta S_{r, 600}^0$

$$\Delta S_{r, 600}^0 = \Delta S_{r, 298}^0 + \Delta C_{P, 298}^0 \ln \frac{600}{298} = -88,6 + 19,8 \ln \frac{600}{298} = -102,5$$

9) Энергия Гиббса при 600 К $\Delta G_{r, 600}^0$

$$\Delta G_{r, 600}^0 = \Delta H_{r, 600}^0 - 600 \Delta S_{r, 600}^0 = -489579,6 - 600 (-102,5) = -551079,6 \text{ Дж/моль} = -551,1 \text{ кДж/моль, } (<0, \text{ самопроизвольный})$$

Знак ΔG зависит от знаков величин ΔH и $T\Delta S$

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

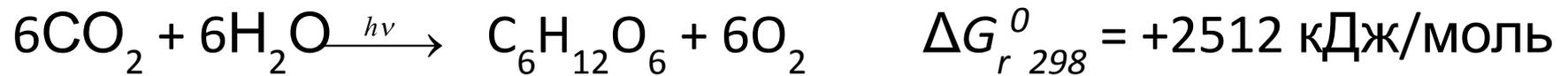
Если $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то при любой T $\Delta G < 0$,
процесс может идти самопроизвольно.

Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то при любой T $\Delta G > 0$,
процесс НЕ может идти самопроизвольно.

В других случаях знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Если ΔG (или ΔF) > 0 , то процесс возможен только с затратой энергии :

процесс фотосинтеза



(за счет солнечной энергии или энергии других реакций с $\Delta G < 0$)

гидролиз АТФ



4. Химические потенциалы. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Состав системы может изменяться (протекание реакций, перехода вещества из одной фазы в другую).

Химический потенциал i -го компонента μ_i –
изменение Т/Д потенциала ΔG

при увеличении количества i -го вещества на 1 моль ,
если V , S и n всех остальных веществ остаются
ПОСТОЯННЫМИ:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

μ_i – вклад одного моль i -го вещества в dG системы.

dG является суммой вкладов μ_i компонентов, составляющих систему:

$$dG = \sum_{i=1} \mu_i \cdot n_i$$

уравнение Гиббса –
Дюгема

Аналитическое выражение для химического потенциала

Для газов:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

μ^0 - стандартный химический потенциал (при стандартном давлении 1 атм и температуре T)

P — величина давления, выраженная в атм

Для растворов

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

концентрация раствора C [моль/л] показывает во сколько раз концентрация раствора отличается от стандартной

(в физической химии – 1 моль/л, в биохимии 10^{-7} моль/л)
различия в выборе стандартных состояний растворов необходимо учитывать при вычислениях ΔG_r^0 в биоэнергетике.

В случае *реальных* газов и *реальных* растворов, где в отличие от идеальных нельзя пренебречь взаимодействием между молекулами

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad P \text{ заменяют на } f \text{ (фугитивность)} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln f$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C \quad C \text{ заменяют на } a \text{ (активность)} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln a$$

$$f = \gamma P, \quad a = \gamma C, \quad \gamma \text{ — коэффициент активности}$$

Условия самопроизвольного протекания процесса

В закрытой системе:

$P, T = \text{const}: \quad \Delta G < 0.$ необратимый процесс

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

$P, T = \text{const}: \quad \Delta G = 0$ обратимый процесс, равновесие

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

В изолированной системе:

$\Delta S > 0$ необратимый

$\Delta S = 0$ обратимый

Система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия (состоянию с минимальной энергией)