

Второе начало термодинамики

- никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному является единственным результатом процесса;
 - невозможно создание вечного двигателя второго рода (*машина, производящая работу за счет охлаждения теплового источника*);
 - любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.
- Энтропия** - мера связанной энергии

(Y)

$$\Delta S = f(Q)$$

$$U = X + Y$$

Статистическая природа второго начала

термодинамики

уравнение

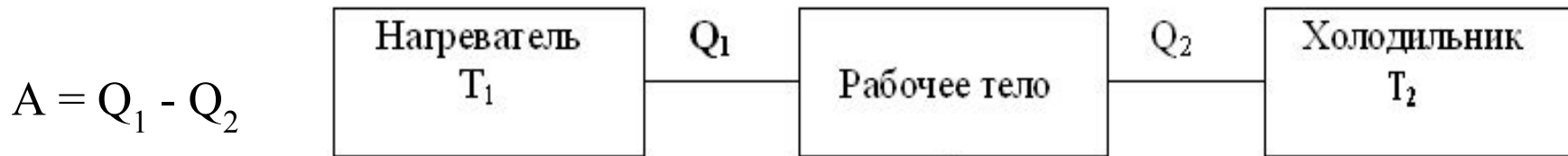
Больцмана:

$$S = k \ln \omega$$

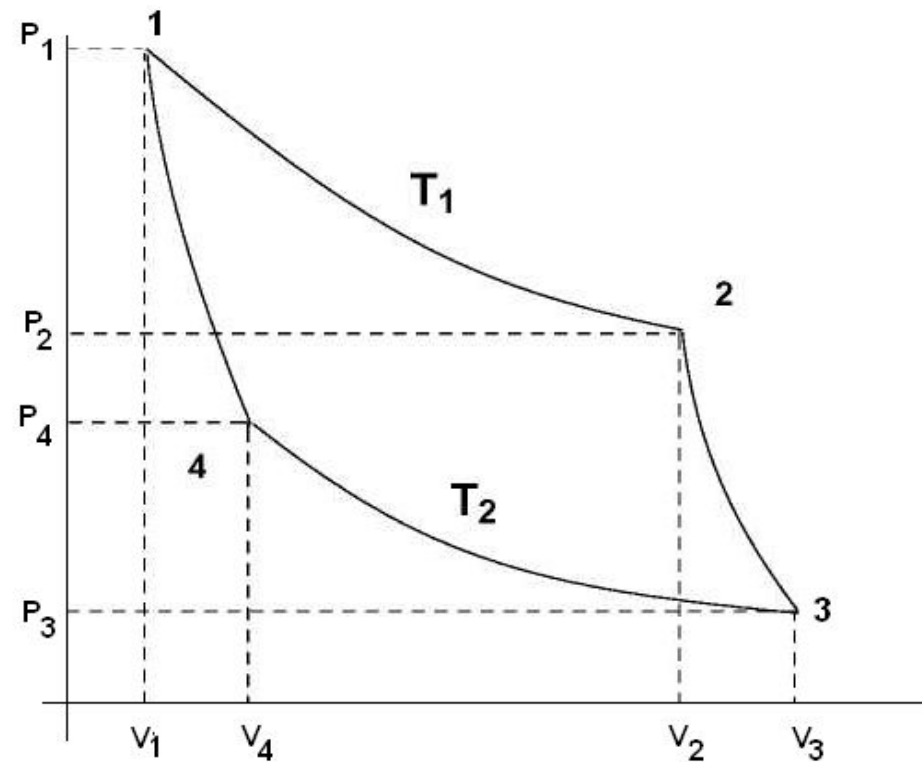
S – абсолютная энтропия

k – постоянная Больцмана

ω – термодинамическая вероятность процесса



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} (<$$



Цикл Карно

1-2: Изотермическое расширение.

2-3: Адиабатическое расширение.

3-4: Изотермическое сжатие

4-1: Адиабатическое сжатие.

Теоремы Карно:

- КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно не зависит от природы работающего тела, а зависит от температуры нагревателя и холодильника
- КПД тепловой машины, работающей необратимо меньше КПД машины, работающей по обратимому циклу
- КПД цикла Карно $>$ КПД любого другого цикла между теми же температурами

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \frac{Q}{T} \longrightarrow \text{приведенная теплота}$$

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

$$\sum \frac{\delta Q_1}{T_1} - \sum \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Для обратимого циклического процесса сумма приведенных теплот равна 0.

Для любого необратимого циклического процесса < 0 .

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

математическое
выражение
2-го начала
термодинамики
(неравенство
Клаузиуса)

Энтропия – функция состояния, приращение которой равно приведенной теплоте, полученной системой в обратимом изотермическом процессе.

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

Изменение энтропии при различных

1. При фазовом переходе:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{\text{ФП}}}{T} \quad \Delta S_{\text{ФП}} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T}$$

2. При нагревании, P=const:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 C_p dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3. Расширение идеального газа (1 моль):

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{PRdV}{PV} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S = \sum_j \nu_j S_{\text{продуктов}} - \sum_i \nu_i S_{\text{исх. в-в}}$$

4. Для химического процесса:

- Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Энтропия вещества в газообразном состоянии будет всегда больше энтропии этого же вещества в жидком состоянии, и больше, чем в твердом:

$$S_{f,298}^0(H_2O_{(тв)}) < S_{f,298}^0(H_2O_{(ж)}) < S_{f,298}^0(H_2O_{(г)})$$
$$39,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 70,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 188,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере усложнения молекул:

$$S_{f,298}^0(C_{(алмаз)}) < S_{f,298}^0(C_{(графит)}) < S_{f,298}^0(CO_{(г)}) < S_{f,298}^0(CO_{2(г)})$$
$$23,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 57,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 197,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad 213,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Математическая запись второго начала термодинамики

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

Для изолированных систем:

$$Q = 0, \quad \Delta S \geq 0$$

- в изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии

Третье начало термодинамики

- При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса.
- При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю.

Постулат Планка: энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Термодинамические потенциалы

изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)

$$G = H - TS$$

изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)

$$F = U - TS$$

$$\Delta F = -A_{\max}$$

A_{\max} – максимальная работа

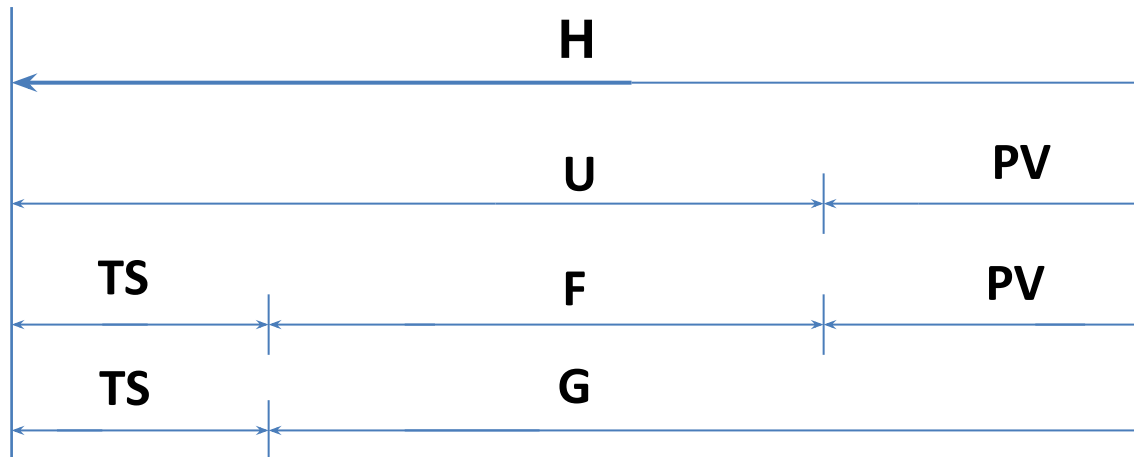
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

потенциал (свободная энергия)

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

$$\Delta G = -A'_{\max}$$

A'_{\max} – максимальная полезная работа



Соотношения между функциями U, H, F и G

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

$$\Delta_r G^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G^0_{\text{продуктов}} - \sum_i \nu_i \Delta_f G^0_{\text{исх. в-в}}$$

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

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

$$P, V = \text{const} \quad \Delta F < 0$$

Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$.

- $\Delta S > 0$ всегда протекают самопроизвольно.
- $\Delta S < 0$ реакция протекает самопроизвольно при низких температурах

Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

- $\Delta S > 0$ реакция протекает самопроизвольно высоких температурах
- $\Delta S < 0$ самопроизвольное протекание реакций невозможно

Химическое

Термодинамическое равновесие – термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Свободная энергия принимает минимальное значение.

Изобарно-
изотермические $\Delta G = 0$

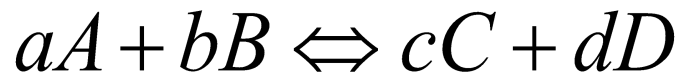
$$dG = 0, \quad d^2G > 0$$

Изохорно-
изотермические $\Delta F = 0$

$$dF = 0, \quad d^2F > 0$$

Химическое равновесие – состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.
Свойства состояния равновесия:

- концентрации всех реагирующих веществ не изменяются
- динамическое
- подвижное
- любое состояние, смежное с равновесным, является



Закон действующих масс (ЗДМ): константа равновесия химической реакции равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов реакции в степени их стехиометрических коэффициентов к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

$$K_P = \frac{C_C^c (RT) \cdot C_D^d (RT)}{C_A^a (RT) \cdot C_B^b (RT)} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot RT^{(c+d)-(a+b)}$$

[A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации

веществ

P_A, P_B, P_C, P_D – парциальные давления веществ

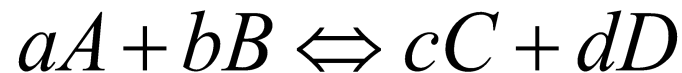
X_A, X_B, X_C, X_D

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$K_P = K_X \cdot P^{\Delta n}$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от равновесных концентраций (давлений).

Физический смысл: константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.



$$v_1 = k_1 C_A^a C_B^b$$

$$v_2 = k_2 C_C^c C_D^d$$

$$v_1 = v_2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = K_c$$

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$$

Химический потенциал

$$\mu = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P,T,j \neq i}$$

$$\mu = \left(\frac{dF_i}{dn_i} \right)_{V,T,j \neq i}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

μ_i^0 - стандартный химический потенциал компонента ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л)

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

В общем виде условие химического равновесия:

$$\sum n_i \mu_i = 0 \text{ - уравнение Гиббса-Дюгема}$$

Уравнение изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B}$$

P' , C' – неравновесное
парциальное давление
(концентрация)

$$\Delta F = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C'_C \cdot C'_D}{C'_A \cdot C'_B}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

При $P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1$ атм.
(стандартные условия)

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C$$

При $C'_A = C'_B = C'_C = C'_D = 1$ моль/л
(стандартные условия)

Зависимость константы равновесия от температуры

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{уравнение изобары Вант-Гоффа}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{уравнение изохоры Вант-Гоффа}$$

для небольшого температурного интервала:

$$\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

$$\ln \frac{K_{C,2}}{K_{C,1}} = \frac{\Delta U(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону ослабления этого воздействия.

Температура: при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции.

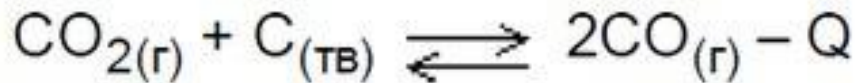
Концентрация: если добавлено исходное вещество равновесие смещается вправо; если добавлен продукт реакции – влево.

Давление: равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ.

Приме

р:

Смещению химического равновесия вправо в системе



будет способствовать

- 1) уменьшение температуры
- 2) уменьшение давления
- 3) увеличение концентрации CO
- 4) уменьшение концентрации CO₂