

Элементы химической термодинамики (2) Второй и третий законы термодинамики

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

Второй закон термодинамики



Р.Клаузиус (1850):

“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu”

или: “невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое”.

У.Томсон (1851):

“В природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара”.

Энтропи'я

$$\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$$

В самопроизвольном процессе $\Delta S > Q_{\text{мин.}}/T$

В равновесном процессе $\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе $\Delta S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для **изолированной системы**, где $dQ = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В **Н**есамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$

В общем случае в **изолированной системе**

$$\Delta S \geq 0$$



В общем случае
в изолированной системе $\Delta S \geq 0$



Статистическая формулировка энтропии

$$S = k_b \ln W$$

“уравнение Больцмана“, выведено М.Планком в 1900 г.

W – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

$k_b = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана

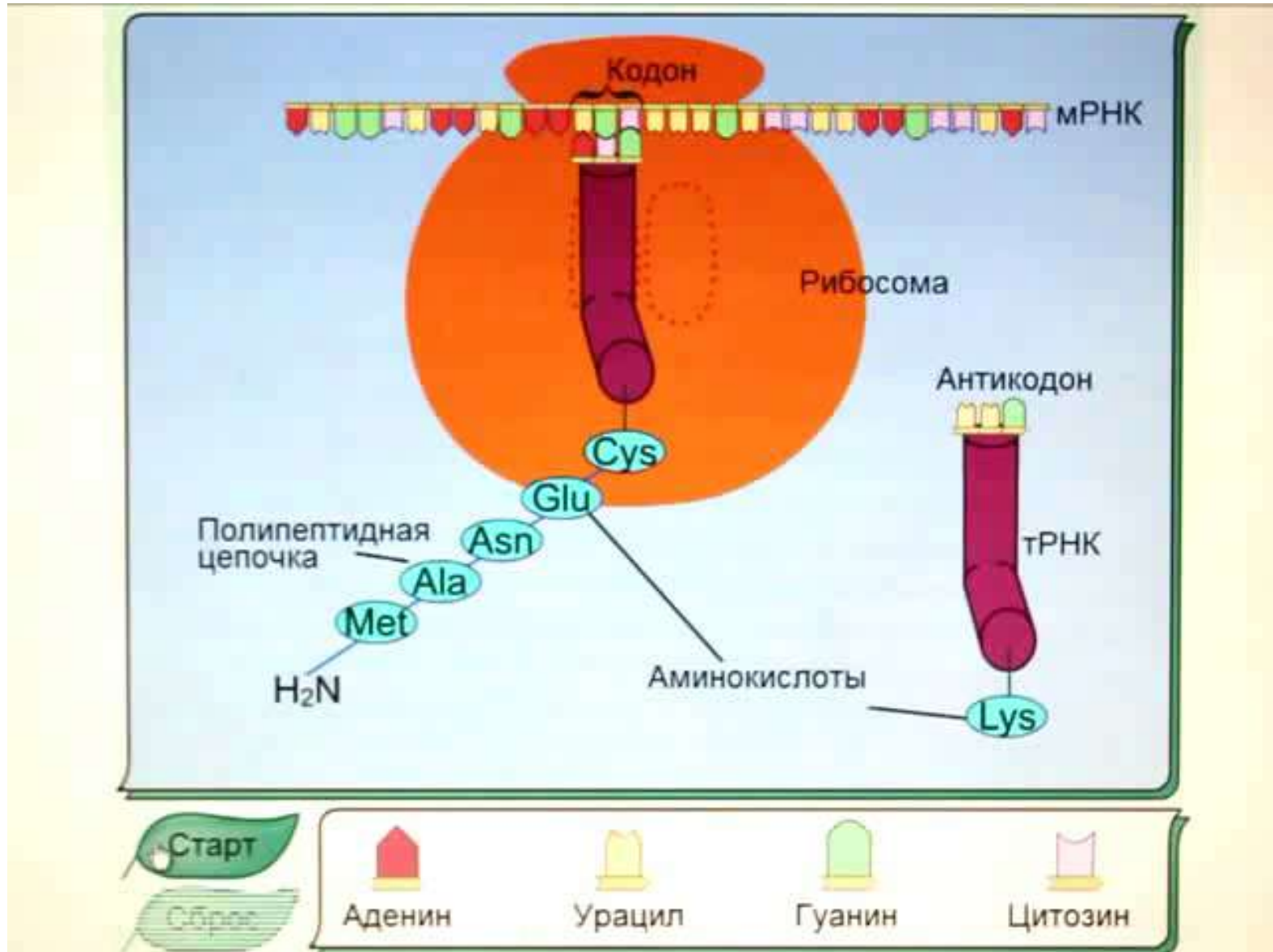
В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики:

Изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности

Людвиг Больцман (1844-1906)



Синтез белка в рибосоме – как изменяется энтропия в клетке?



Критерии термодинамического равновесия



ΔF

Макроскопические системы достигают **равновесия**, когда *изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей*:

При **постоянном давлении** и температуре:

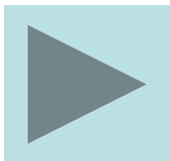
$\Delta H_p = T\Delta S_p$ или $\Delta(H-TS) \equiv \Delta G = 0$ энергия Гиббса
или свободная энергия Гиббса
или изобарно-изотермический потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности самопроизвольной химической реакции

Для данной температуры $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

При $\Delta G < 0$ реакция возможна;
при $\Delta G > 0$ реакция невозможна;
при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии

<u>Знак ΔH</u>	<u>Знак ΔS</u>	<u>Возмож-ть самопроизв. реакции</u>
+	-	Нет
-	+	Да
-	-	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$



Гиббс (Gibbs) Джозайя Уиллард (1839-1903)



Как уговорить пойти эндотермическую реакцию



$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исходн}}$$

	CaCO₃	CaO	CO₂	Реакция
ΔG^0 кДж/моль	-1128	-603	-394	+131 кДж
ΔH^0 кДж/моль	-1207	-635	-394	+178 кДж
ΔS^0 Дж/моль·К	+92	+38	+214	+160 Дж

При равновесии $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta H = T\Delta S; \quad 170000 \text{ (Дж)} = T \cdot 160 \text{ (Дж} \cdot \text{K)};$$

$$**T = 1112,5 K = 839,5^{\circ} C**$$

Расчеты ΔG при $T \neq 298 \text{ K}$ и $C \neq 1 \text{ M}$

Для процесса в общем виде: $aA + bB \rightarrow xX + yY$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{(X)}^x C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a C_{(B)}^b}$$

В положении равновесия $\Delta G = 0$ и $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$,
где K_p - константа равновесия

$$K_p = \frac{C_{(X)}^x_{\text{равн.}} C_{(Y)}^y_{\text{равн.}}}{C_{(A)}^a_{\text{равн.}} C_{(B)}^b_{\text{равн.}}}$$



Стандартные состояния и активности, принятые для расчетов энергии Гиббса и констант равновесия

Вещество	Стандартное состояние	Активность
Газ, чистый или в смеси	Парц. давление $p^0 = 1 \text{ атм}$	$a = (p/p^0)$
Чистая жидкость или твердое вещество	Чистая жидкость или твердое вещество	$a = 1$
Растворитель в разбавленном растворе	Чистый растворитель	$a = 1$
Вещество в растворе	Концентрация 1 моль/л	Для разбавленных растворов численно $a = c$

Третий закон термодинамики



*Энтропия правильно сформированного кристалла
чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*

(М.Планк, 1911)

В лекции использованы модели из эл. учебника

«Открытая химия 2.5» (<http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm>)

«Открытая биология 2.5» (<http://www.college.ru/biology/course/design/index.htm>)



А также электронное издание

«Скорость химических реакций»

А.А.Беляев, В.В.Загорский, Е.А.Менделеева, Д.И.Менделеев,
В.В.Миняйлов, Н.И.Морозова, А.Е.Муралев

<<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Kinetics-online/>>



Дифференциальное выражение

1-го и 2-го законов термодинамики: $dU = TdS - PdV$;

при подстановке $G = U + PV - TS$ получим $dG = + VdP - SdT$;

при постоянной температуре $dG = VdP$.

Тогда для идеального газа $dG = (RT/P)dP$

после интегрирования $G = G^0 + RT \ln(p/p^0)$

Поскольку $p^0 = 1$ атм, то отношение (p/p^0) – активность - численно равно давлению в атмосферах.

Для конденсированного состояния (жидкости и твердые тела) под активностью вещества понимают отношение его концентрации к концентрации в стандартном состоянии.

Тогда мольная энергия Гиббса: $G = G^0 + RT \ln a$

Поскольку для реакции $\Delta G_{\text{реак}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исход}}$,
для процесса $aA + bB \rightarrow xX + yY$

получим: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{(X)}^x a_{(Y)}^y) / (a_{(A)}^a a_{(B)}^b)$





Выражение обобщенной работы A через обобщенную силу F и обобщенную координату x

$$dA = Fdx$$

Для тепловых обратимых процессов получим:

$$dQ = TdS$$

Экспериментальное исследование физических эффектов в динамической магнитной системе

© В.В. Роцин, С.М. Годин

Институт высоких температур РАН, Москва

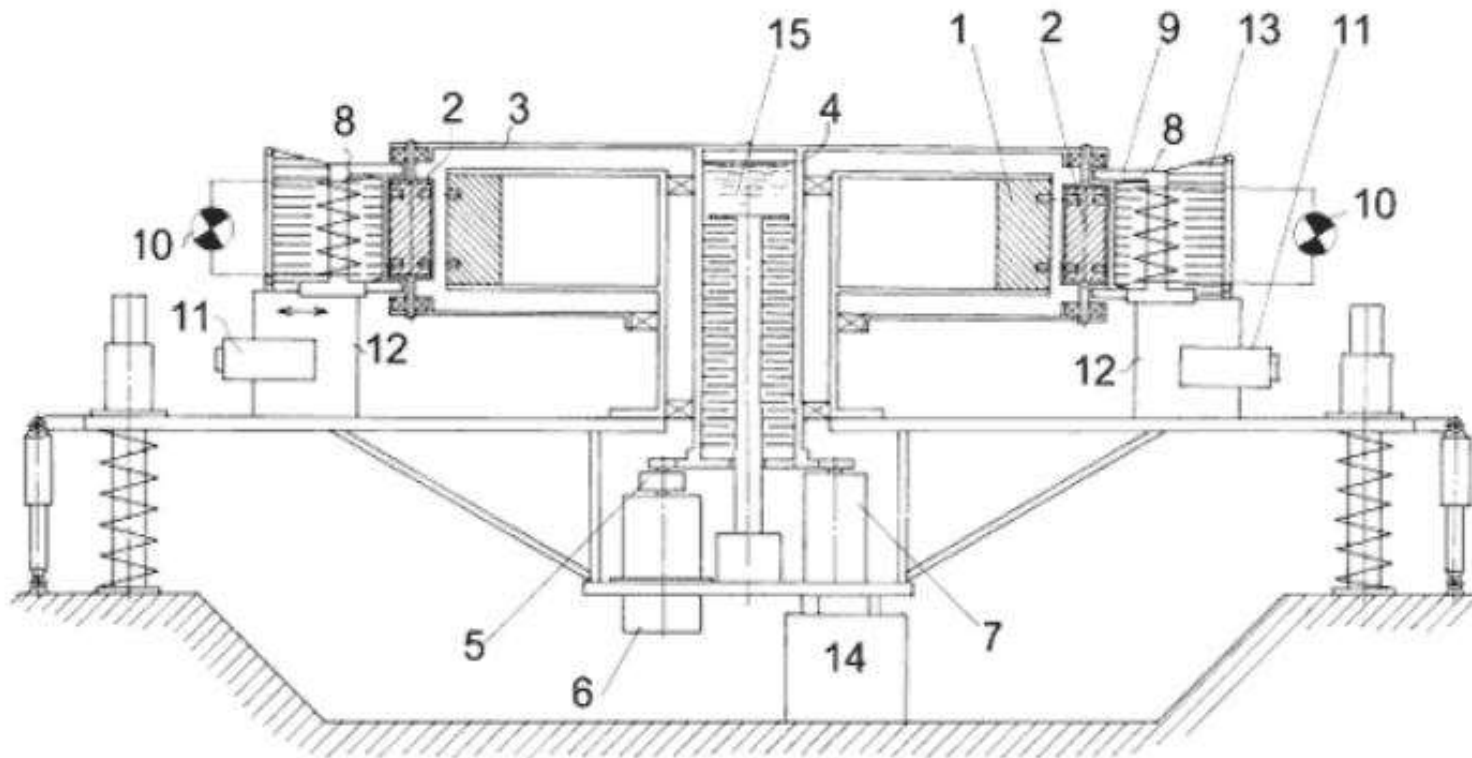


Рис. 3. Общая схема однорядного магнито-гравитационного конвертора

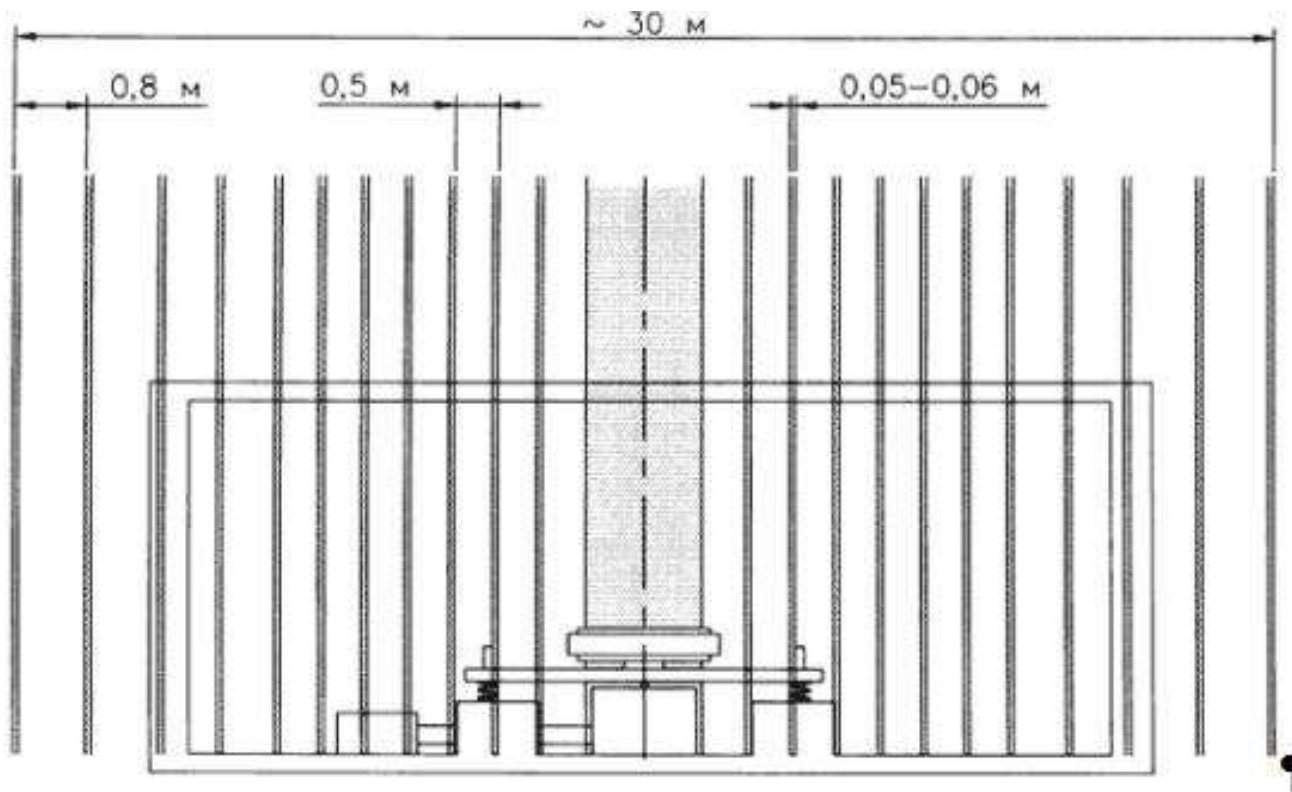


Рис. 7. Расположение конвертора в помещении лаборатории и расположение concentрических магнитных стен

Анализ результатов.

Все полученные результаты крайне необычны и нуждаются в каком-либо теоретическом объяснении. К сожалению, интерпретация полученных результатов в рамках общепризнанных физических теорий не в состоянии объяснить весь комплекс наблюдаемых явлений.



Экспериментальное исследование физических эффектов в динамической магнитной системе



Людвиг Больцман (1844-1906)

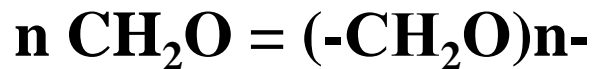
фото – И.Б.Поднебесная





В 60-е годы обнаружены (В.И.Гольданский) реакции полимеризации при сверхнизких температурах (жидкий гелий, 4,2 К).

Особенно интересной оказалась полимеризация формальдегида под действием ионизирующих излучений. Скорость превращения:



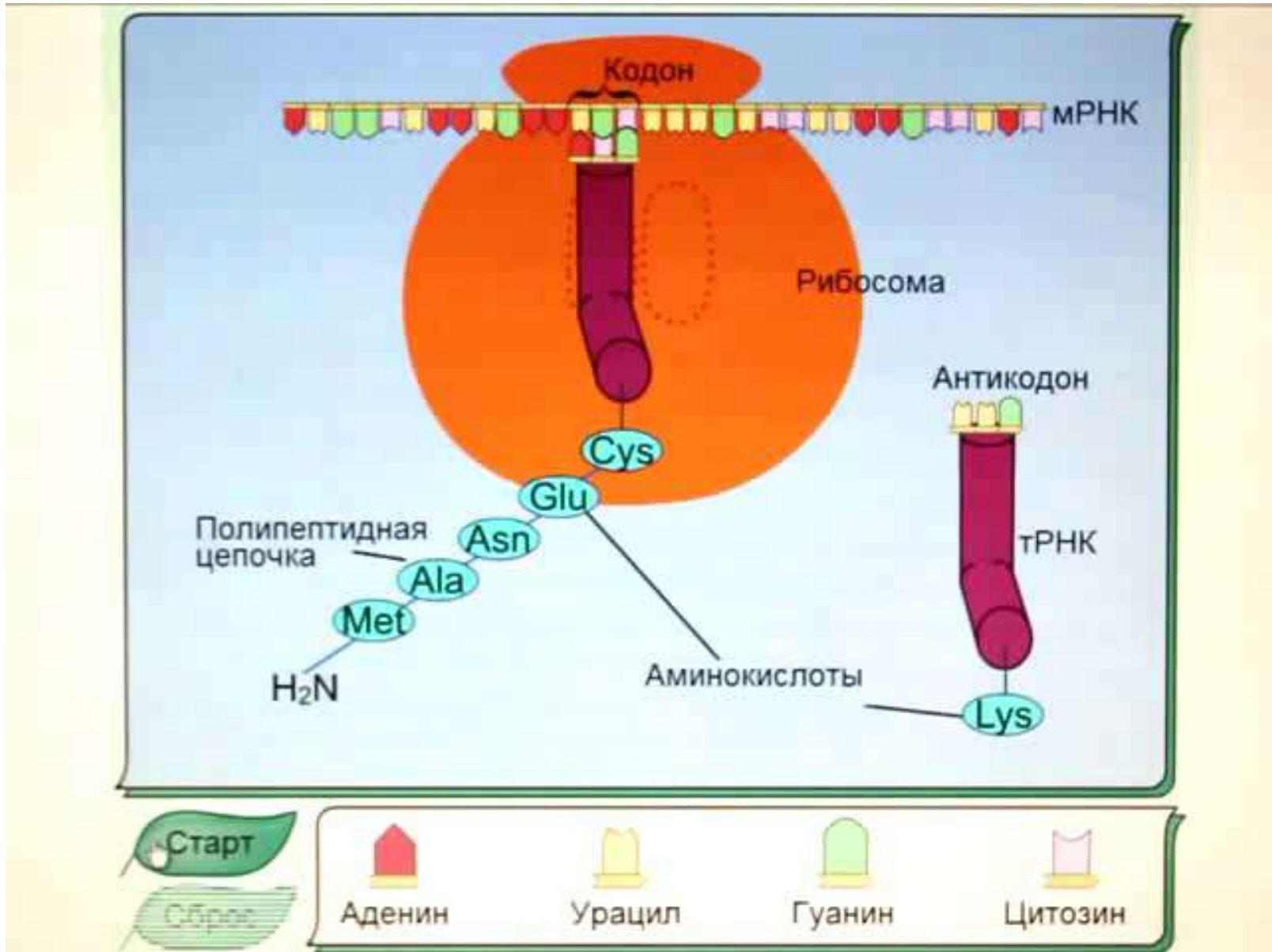
при понижении температуры равномерно снижалась в соответствии с уравнением Аррениуса и энергией активации 8 кДж/моль при температурах 150-80 К.

Однако затем скорость полимеризации переставала зависеть от температуры – реакция продолжалась даже при 4,2 К.

Чтобы объяснить необычную реакционную способность вблизи абсолютного нуля, пришлось использовать методы квантовой механики. Сейчас подобные процессы объясняют квантовым туннелированием (т.е. волновым перемещением) целой молекулы формальдегида на расстояние около 0,5 ангстрема [[1](#)].

[1]. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: "Химия", 1978. – 296 с., с.81-84

Синтез белка в рибосоме





НУ ЧТО, ДОИГРАЛИСЬ?



Критерии термодинамического равновесия



Макроскопические системы достигают **равновесия**, когда *изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей*:

При **постоянном объеме** и температуре:

$\Delta U_V = T\Delta S_V$ или $\Delta(U-TS) \equiv \Delta F = 0$ энергия Гельмгольца
или изохорно-изотермический потенциал

