

Цифровое моделирование физико-химических систем

Раздел 1. Химическая термодинамика

Лекция 1.2. Второй и третий законы термодинамики

Лектор: доцент кафедры
информационных компьютерных технологий, к.т.н.

Митричев Иван Игоревич

Москва

2023

Формулировки второго закона термодинамики

- (1) (определение энтропии) Существует **экстенсивная функция состояния**, называемая **энтропией**, изменение которой связано с поглощаемой теплотой и температурой системы уравнением [1]
- $$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$
- (2) (статистическое) Изолированная система изменяется в своем развитии от состояний, термодинамически менее вероятных, к состояниям, более вероятным, или иначе, от состояний с малой энтропией к состояниям с большей энтропией [1]
- (3) (из неравновесной термодинамики) Производство энтропии (прирост за счет внутренних процессов) системы неотрицательно. $dS = d_e S + d_i S$ $d_i S \geq 0$
- (4) (запрет существования в.д. второго рода) Вечный двигатель второго рода (единожды запущен, превращает в работу все получаемое тепло) не существует
- (5) (постулат Клаузиуса) Самопроизвольный переход теплоты от более холодных тел к более горячим невозможен

Единица для энтропии [Дж/К], как теплоемкость, чаще на моль (мольная) [Дж/моль/К] **2**

Изменение и производство энтропии

Производство энтропии называют еще некомпенсированной теплотой (Клаузиус, 1867)

$$dS = d_e S + d_i S \qquad d_i S \geq 0$$

В закрытой системе (только теплообмен с внешней средой, нет массообмена)

$$dS = \frac{\delta_e Q}{T} + \frac{\delta_i Q}{T}$$

Первое слагаемое отвечает за теплообмен с внешней средой.

Второе – производство энтропии – за теплоту, которая потребляется в необратимом процессе (>0). В обратимом процессе она равна нулю.

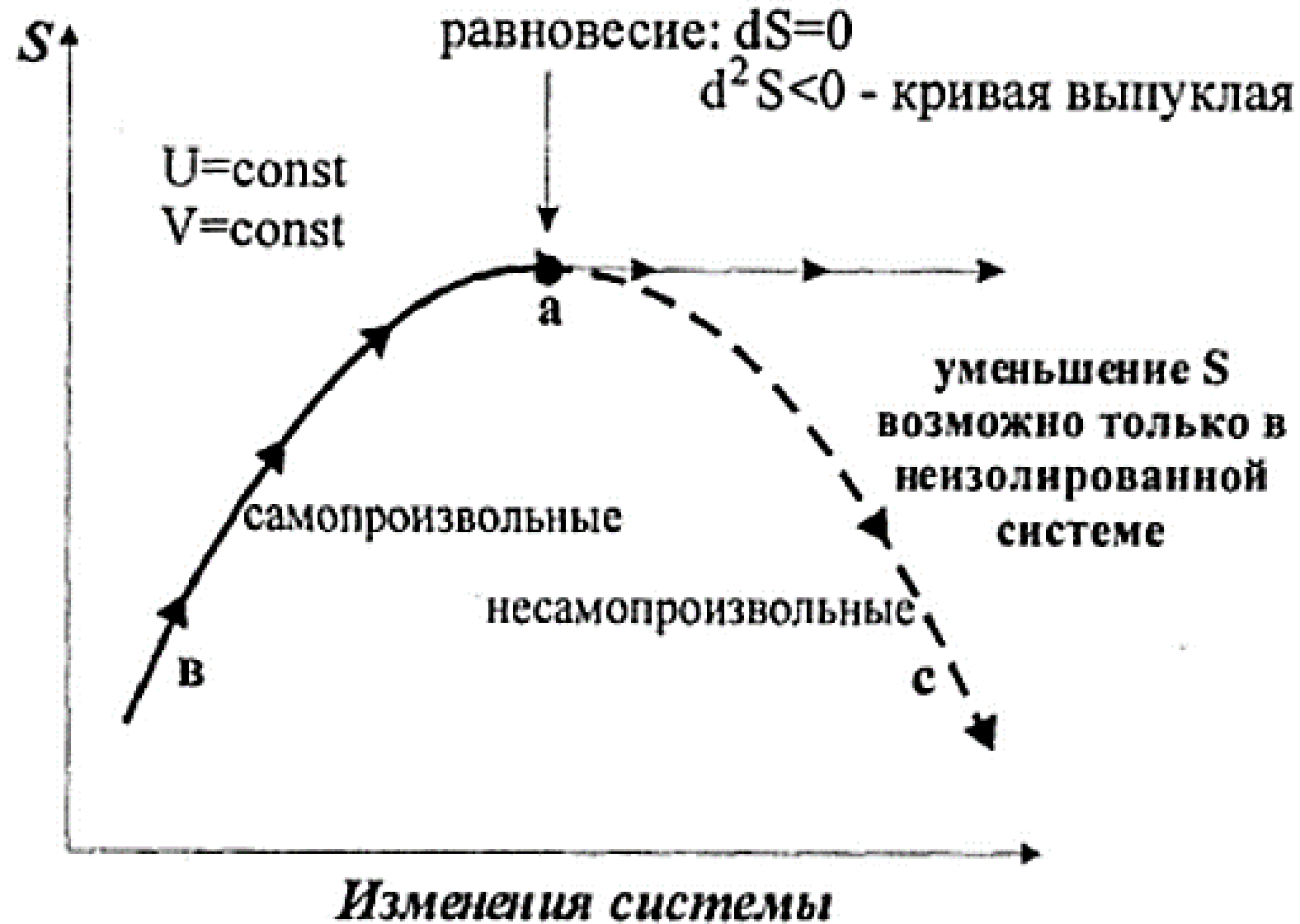
В случае открытой

Изолированная система

$$dS = \cancel{d_e S} + d_i S, d_i S \geq 0$$

Поэтому

$$dS \geq 0$$



Объединенное первое и второе начало термодинамики

Гиббс рассматривал простые системы (только механическая работа $-pdV$), закрытые (обмен с окружением лишь энергией), обратимый процесс:

$$\delta Q = dU + pdV \quad \delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

объединенное первое и второе начало
(основное уравнение термодинамики)

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$dH = dU + pdV + VdP = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Энергия Гельмгольца

Простые системы, необратимые и обратимые (=) процессы:

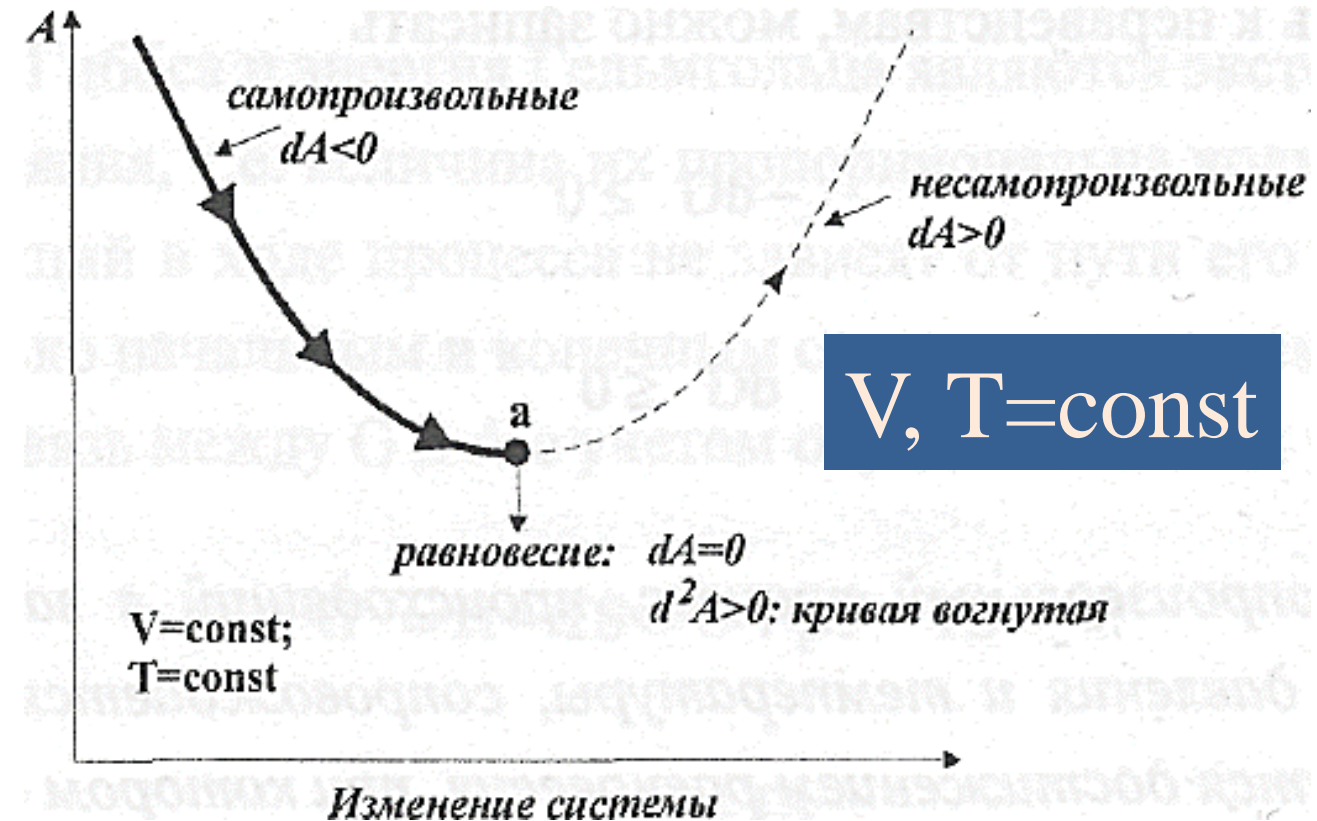
$$\delta Q = dU + pdV \quad dS \geq \delta Q/T$$

$$TdS - dU - pdV \geq 0$$

Если $V, T = \text{const}$, то $d(U - TS)_{p,T} \leq 0$

$$dA \leq 0$$

$A = U - TS$ - энергия Гельмгольца



Любой самопроизвольный процесс, происходящий в закрытой системе при постоянстве объема и температуры, сопровождается убылью энергии Гельмгольца и завершается достижением равновесия, при котором $dA = 0$ и $\Delta A = 0$ [1].

Энергия Гиббса

Простые системы, необратимые и обратимые (=) процессы:

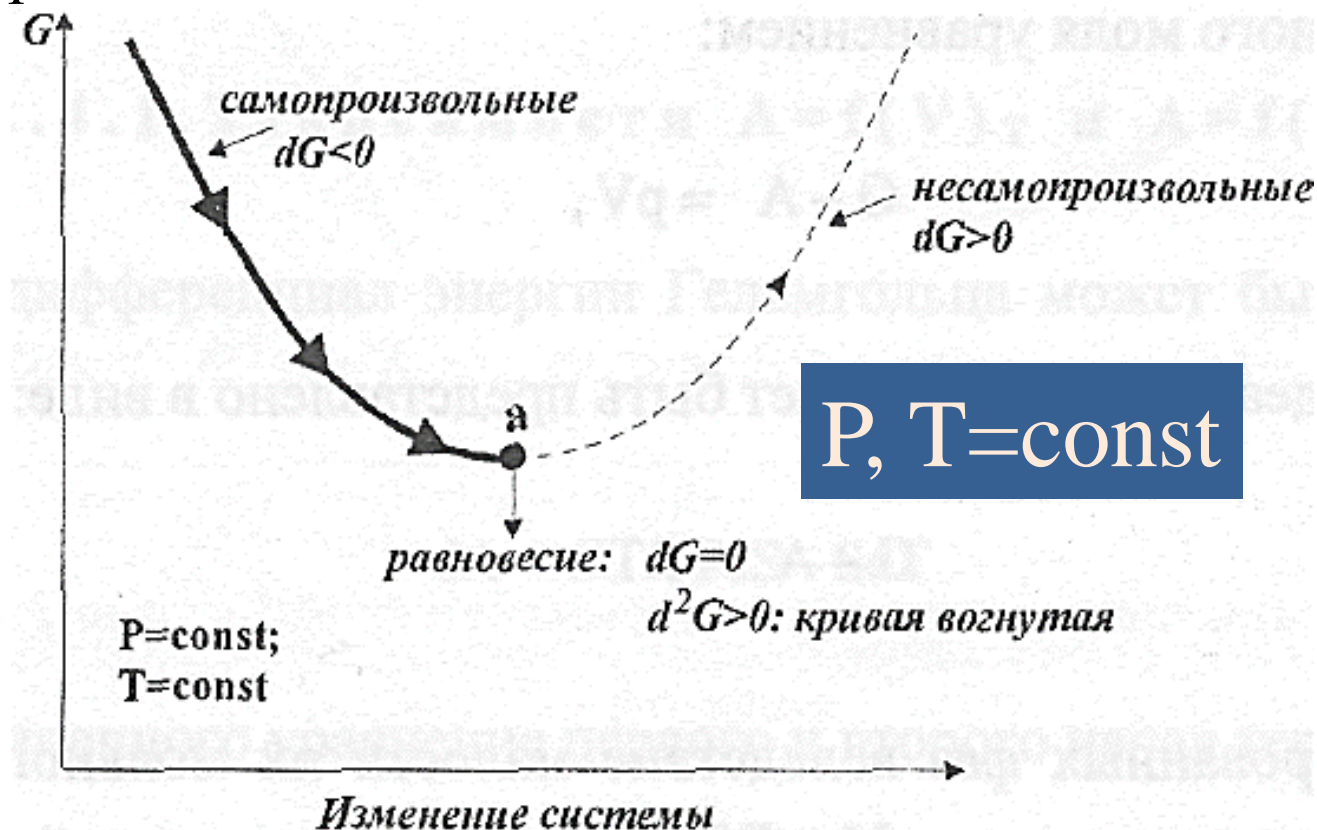
$$\delta Q = dU + pdV \quad dS \geq \delta Q/T$$

$$TdS - dU - pdV \geq 0$$

Если $p, T = \text{const}$, то $d(H - TS)_{p,T} \leq 0$

$$dG \leq 0$$

$G = H - TS$ - энергия Гиббса (Gibbs free energy, free enthalpy)



Любой самопроизвольный процесс, происходящий в закрытой системе при постоянстве давления и температуры, сопровождается убылью энергии Гиббса и завершается достижением равновесия, при котором $dG = 0$ и $\Delta G = 0$ [1].

Термодинамические потенциалы. Формы записи

Все 4 являются экстенсивными функциями состояния. В скобках – естественные переменные.

1) внутренняя энергия $U(S, V)$,

2) энтальпия $H(S, p) = U + pV$,

3) энергия Гельмгольца $A(T, V) = U - TS$,

4) энергия Гиббса $G(T, p) = H - TS = A + pV$.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Основное уравнение термодинамики (формы)

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Любой самопроизвольный процесс, происходящий в закрытой системе при постоянстве естественных переменных, сопровождается убылью соответствующего потенциала.

Соотношения Максвелла *

Продифференцируем основные уравнения по естественным переменным для получения смешанных частных производных второго порядка (которые равны):
На примере энергии Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \quad \text{соотношение Максвелла (1 из 4)}$$

Еще 3 равенства можно получить для остальных естественных переменных

Расчет изменения S в различных процессах *

$$\delta Q_V = dU = TdS \quad \text{и} \quad \delta Q_p = dH = TdS$$

$$dU = C_V dT \quad \text{и} \quad dH = C_p dT,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \text{разумеется, строго } > 0$$

Для n моль газа в 1) изобарном и 2) изохорном процессах, соответственно, имеем:

$$S_{T_2,p} - S_{T_1,p} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad S_{T_2,V} - S_{T_1,V} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

3) Рассмотрим изотермический процесс. Из соотношения Максвелла на прошлом слайде,

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Используя уравнения Менделеева-Клапейрона, получаем $S_{V_2,T} - S_{V_1,T} = \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
(dV/V интегрируем)

Расчет изменения S в различных процессах (2)

4) Энтропия фазового перехода при постоянных давлении и температуре

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

5) Энтропия смешения идеальных газов при постоянных давлении и температуре (используем закон изотермического расширения (3))

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

где мольная доля i-го газа x_i

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

для идеального газа совпадает с объемной долей $x_i = \frac{V_i}{\sum V_i}$

Вопрос: почему идеальные газы смешиваются необратимо?

Статистический смысл энтропии. Третий закон термодинамики

Энтропия системы может быть вычислена по уравнению Больцмана

$$S = k \ln \Omega$$

где $k = 1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,

Ω – число микросостояний приводящих к данному макросостоянию

(можно рассматривать перестановки частиц по значениям энергии – взаимозамена кинетических энергий двух частиц не влияет на макросостояние)

При абсолютном нуле происходит полное упорядочение систем. Они имеют кристаллическую форму, и в кристаллах занимают наиболее выгодную и упорядоченную структуру, обычно единственную, т.е. $\Omega = 1$. Тогда $S = 0$.

Третий закон термодинамики (формулировки):

При $T \rightarrow 0$ энтропия системы стремится к постоянной величине.

При $T = 0$ энтропия идеального кристалла равна нулю.

При абсолютном нуле нет движения молекул, но не электронов (иначе можно было бы определить их импульс и координату одновременно, что противоречит принципу неопределенности). **Есть ZPE.**

Расчет абсолютного значения энтропии вещества

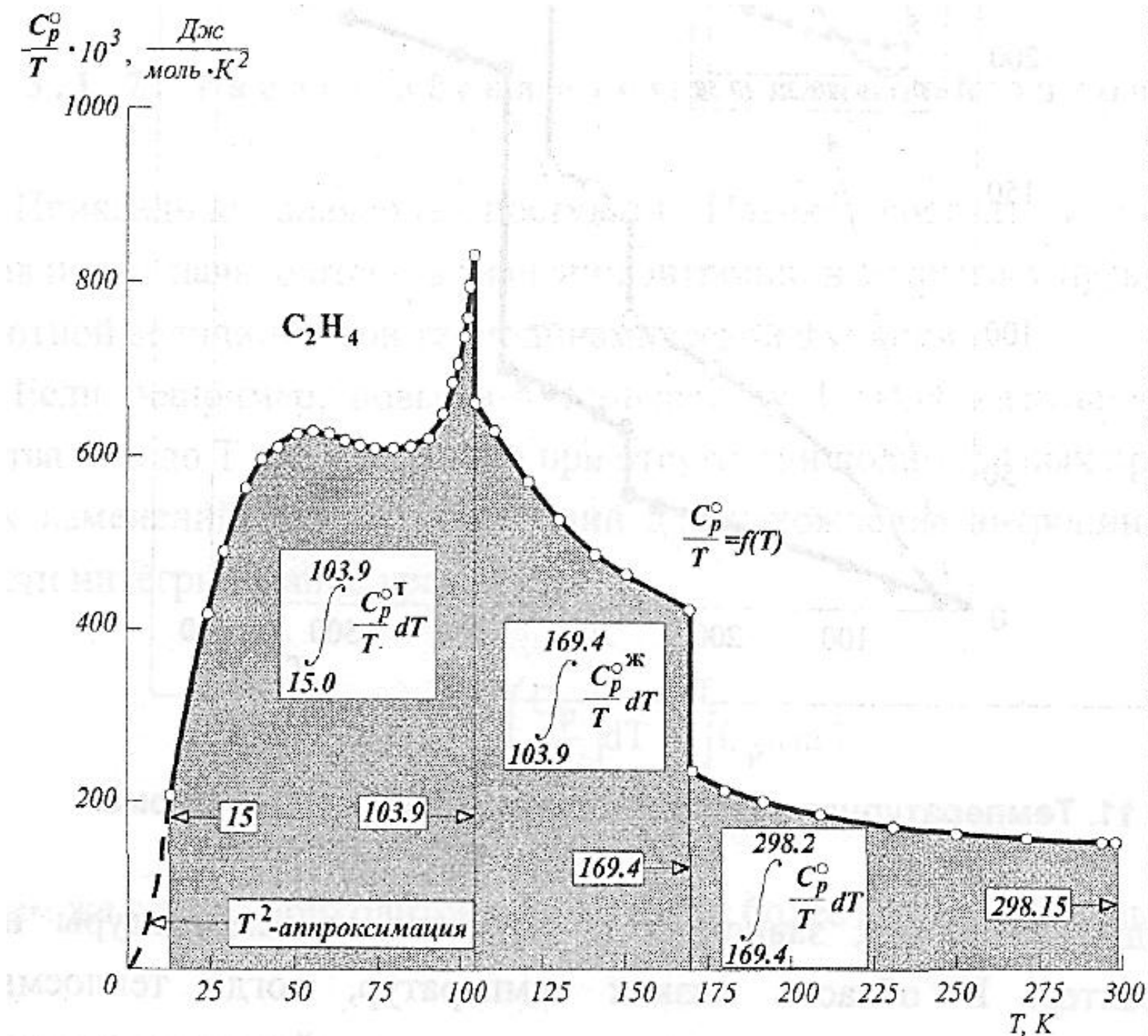
Энтропия может быть рассчитана по общему выражению с учетом фазовых переходов (изменение кристаллической структуры между α , β , δ -фазами, плавление кипение) и возможным ненулевым значением остаточной энтропии при абсолютном нуле S°_0

$$S^\circ_T = (S^\circ_0) + \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \left(\frac{C_{p,\alpha}^\circ}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H^\circ}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \dots + \int_{T_\delta}^{T_{\text{пл.}}} \left(\frac{C_{p,\delta}^\circ}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{T_{\text{пл}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{нтк}}} \left(\frac{C_{p,\text{ж}}^\circ}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\text{парообр}} H^\circ}{T_{\text{нтк}}} + \int_{T_{\text{нтк}}}^T \left(\frac{C_{p,\text{г}}^\circ}{T} \right) dT = (S^\circ_0) + \sum \int_0^T \left(\frac{C_p^\circ}{T} \right) dT + \sum \left(\frac{\Delta_{\text{ф.п}} H^\circ}{T_{\text{ф.п}}} \right)$$

В отсутствие фазовых переходов и при $S^\circ_0 = 0$

$$S = \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT = \int_0^T C_p d \ln T$$

Расчет абсолютного значения энтропии этилена



Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и энтропии в химической реакции

Для химической реакции справедливо аналогичные закону Гесса и следствию закона Гесса соотношения

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$$

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенты})$$

$$\Delta_r S_T^0 = \sum \nu S_T^0 = \sum (\nu_i S_T^0)_{\text{прод}} - \sum (\nu_j S_T^0)_{\text{исх}}$$

Заметим, что полиномы NASA дают $H^0(T)$ (условную), но $S_0(T)$ (именно абсолютную энтропию, а не энтропию образования)

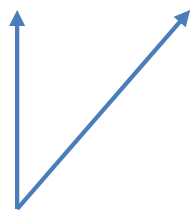
В термодинамике реакций часто используют именно энергию Гиббса – обычно реакция протекает при постоянных давлении и температуре в открытом сосуде.

Именно изменение энергии Гиббса чаще всего рассчитывают с помощью квантовой химии на компьютере и в дальнейшем используют для оценки скорости химических реакций. Мы познакомимся с этими методами в последнем разделе курса.

Мнемонический способ (квадрат Борна)

Как запомнить основные уравнения термодинамики

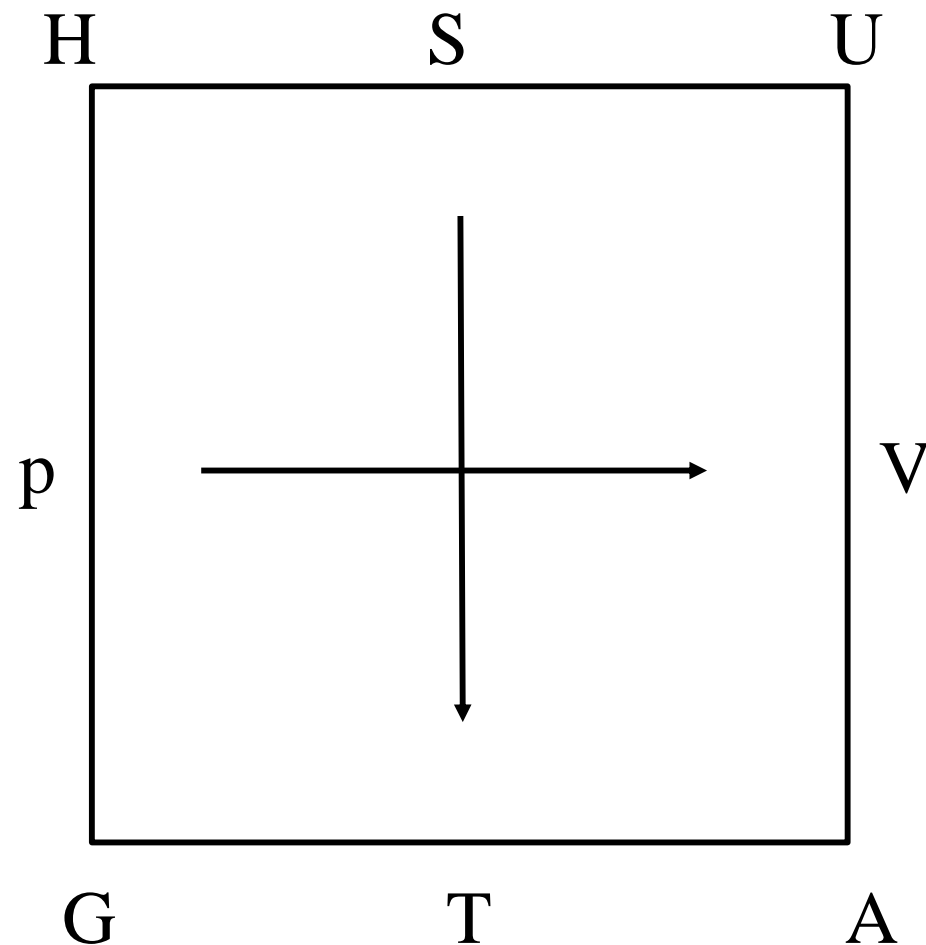
$$dG = Vdp - SdT$$



Естественные переменные p, T
Для них будет дифференциал.

Стрелка выходит — знак «+»

Умножается на то, что на
другом конце стрелки. Минус,
если стрелка входит в
естественную переменную.
Плюс, если стрелка выходит из
естественной переменной.



Стрелка входит —
знак «-»

Вывод изменения термодинамических потенциалов в изопроцессах

Производится с использованием основных уравнений термодинамики

Пример: изменение энергии Гиббса в изобарно-изотермическом процессе

$$dG = Vdp - SdT$$

Для идеального газа имеем

$$G_{p_2,T} - G_{p_1,T} = n \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

При смешении газов при постоянном общем давлении и температуре начальное давление P . Конечное - тоже, а у компонентов – парциальные).

Итак, изменение энергии Гиббса при смешении идеальных газов

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_1 RT \ln \left(\frac{p_1}{p} \right) + n_2 RT \ln \left(\frac{p_2}{p} \right)$$

$$\Delta G_{\text{см}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца *

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

$$-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

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

уравнение Гиббса-Гельмгольца

Аналогичное можно вывести
для энергии Гельмгольца

Химический потенциал

Для закрытых систем с переменным составом

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$A = f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$H = f(S, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

Полный дифференциал

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1, n_3, \dots, n_i} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Химический потенциал
i-го компонента смеси

есть частная производная... Парциальная
мольная энергия Гиббса

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

$\mu_i = \bar{G}_i$

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

Химический потенциал (2)

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

Химический потенциал есть мера того, насколько изменится энергия Гиббса системы при изменении числа частиц сорта i в системе на dn_i

Поскольку химический потенциал есть мольная энергия Гиббса, то абсолютное значение химического потенциала неизвестно, также как и энергии Гиббса.

Химическая переменная. Химическое сродство *

$$\frac{dn_j}{\nu_j} = d\xi$$

Химическая переменная (степень полноты протекания реакции).
 Стехиометрический коэффициент берется со знаком «минус» для реагентов.

1 цикл реакции: $\xi = 1$ (пример реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)

В закрытых системах переменного состава

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

I начало термодинамики - только за счет внешнего теплообмена

$$\delta_e Q = dU + pdV = TdS + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Подставив, II-е в I-е

$$\delta_i Q = - \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

$$d_i S = - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \frac{1}{T} A d\xi$$

$$dS = \frac{\delta_e Q}{T} + \frac{\delta_i Q}{T}$$

II начало

Неклассическая часть, неравновесные процессы

A - химическое сродство. Понадобится в курсе Методов синергетики

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = -\delta_i Q = -\frac{d_i S}{T} \leq 0 \quad (!) \text{ при } P, T = \text{const. Критерий направленности процесса в закрытых системах переменного состава}$$