

ФИЗИКОХИМИЯ

ЛЕТЕН СЕМЕСТЪР ЛЕКЦИЯ III

- ВТОРИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА
 - ЕНТРОПИЯ
 - ТЕРМОДИНАМИЧНИ ПОТЕНЦИАЛИ
- ТРЕТИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

“Първият принцип гласи: Ти не можеш да спечелиш!
Вторият принцип твърди: Ти не можеш да избягаш от равновесието!”

Недостатъчност на Първи принцип на термодинамиката за описание на природните процеси

Първи принцип: Изменението на вътрешната енергия в изолирана система е равно на нула, въпреки че енергията може да се променя от една форма в друга.

? **Защо в изолирана система протичат процеси?
В каква посока протичат процесите?
Кога се установява равновесие?**

Първи принцип: Ако вътрешната енергия на една неизолирана система не се променя, то извършената от системата работа е равна на внесената в системата топлина.

? **Възможно ли е пълното превръщане на топлината в работа?
Каква максимална част от вътрешната енергия на една система при протичане на процес може за се спечели като работа?**

Втори принцип на термодинамиката е свързан с намирането на *критерии* за определяне на посоката на протичане на процесите в една система и условията за установяване на равновесие.

2

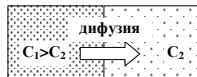
Опитна основа на втори принцип

Процесите в природата протичат *самоволно, спонтанно* в една предпочитана посока.

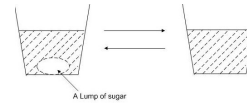
⇒
Топлинната енергия преминава от тяло с по-висока към тяло с по-ниска температура.



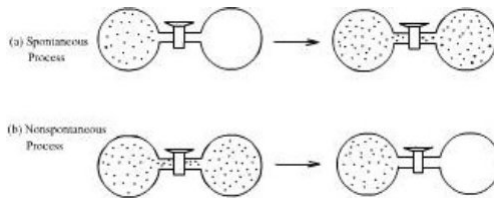
Дифузията се осъществява от област с по-висока към област с по-ниска концентрация.



Бучка захар се разтваря във вода



Идеалният газ се разширява във вакуум



Спонтанно (без внасяне на енергия в системата) протичане на процесите в обратна посока е невъзможно.

Спонтанните процеси

протичат от само себе си, без външен енергиен източник

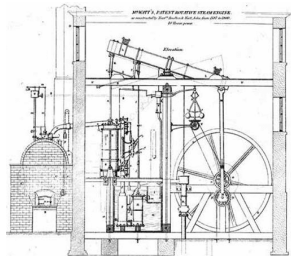
- Те са еднопосочни
- Те са необратими
- Те протичат както в изолирана, така и в неизолирана система
- Могат да се използват за извършване на работа

3

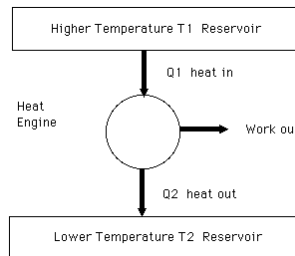


Докато механичната енергия самоволно преминава в еквивалентно количество топлина, топлината не може напълно да се превърне в работа.

Формулирането на Втори принцип на термодинамиката е исторически свързано с изобретяването на парната машина и търсене на условия за най-рентабилно извършване на работа за сметка на топлината на водната пара



“Науката дължи повече на парната машина, отколкото парната машина на науката”



$$\eta = \frac{W}{Q}$$

η - коефициент на полезно действие

Обратим процес

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

Необратим процес

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

4

Формулировки на Втори принцип на термодинамиката

1. Природните процеси протичат *самопроизволно, спонтанно*, в една предпочитана посока. От две състояния, в които при определени условия може да се намира една система, винаги едното е начално, а другото - крайно.
2. **Клаузиус:** Не е възможно да се построи циклично работеща машина, чието единствено действие е пренасяне на топлина от по-студено към по-топло тяло, без едновременно с това дадено количество работа да се превърща в топлина.

Първите две формулировки са свързани със спонтанния характер на природните процеси. С други думи за дефиниране на II принцип може да послужи всеки природен процес.

3. **Келвин-Планк:** Не е възможно конструирането на циклично работеща машина, чието единствено действие е произвеждане на работа за сметка на еквивалентно количество топлина, извличана от един единствен резервоар.
4. **Оствалд:** Не е възможно създаване на *perpetuum mobile II род* – циклично работеща машина, която може да върши работа за сметка на топлината само на един резервоар.

Тези формулировки са свързани с невъзможността за пълно превръщане на топлината в работа, невъзможността да се построи циклична машина, превръщаща топлината 100% в работа.

Циклично (периодично) работеща машина – в системата се извършва кръгов процес: системата излиза от едно начално състояние и след преминаване през различни етапи се връща в началното състояние.

5

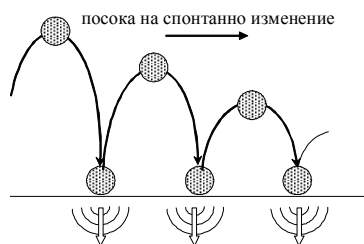
Ентропия

I принцип на термодинамиката: вътрешната енергия в една изолирана система остава постоянна.

Но в една изолирана система е **възможно спонтанно протичане на процес.**

- ⇒ Съществува **нещо друго, което се изменя** и което определя посоката на спонтанно протичане на процесите.
- ⇒ **Вътрешната енергия** се разсейва, разпределя се на части и процесите протичат по посока на разсейването

Пример: топка, отскачаща от пода



Амплитудата намалява, докато накрая топката остане в покой

Триене – повишаване на T на топката и пода

Необратимо разсейване на вътрешната енергия под формата на топлина

Обратният процес – невъзможен (Невъзможно е локализация на разсеяната енергия в топката и създаване на импулс за движението ѝ нагоре)

Извод: Процесът протича спонтанно в тази посока, в която разсейването на енергията е най-голямо.

6

Ентропия

Мярка за разсейването на енергията на системата

Разсейването на енергията е по-голямо, когато се обменя по-голямо количество топлина.



Разсейването ~ Q

Разсейването на енергията е по-голямо, когато дадено количество топлина преминава към по-студено, отколкото към по-топло тяло.



Разсейването ~ 1/T

Термодинамично определение за ентропия

Ентропията е величина, която се изменя по следния начин: $dS = dQ_{обр}/T$

Ентропията е функция на състоянието !

1. Ентропията е екстензивна величина

$$S = ns$$

n – брой молове

s – моларна ентропия

2. Ентропията има пълен диференциал

$$S = f(V, T)$$

За еднокомпонентна еднофазна система

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

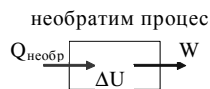
3. Изменението на ентропията зависи само от началното и крайното състояние на системата, но не и от пътя (начина) на прехода.

$$\Delta S = \int_1^2 dS = (S_2 - S_1)$$

7

Математичен израз на II принципна термодинамиката

$$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T} \leftarrow \text{Редуцирана топлина}$$



Вътрешната енергия е функция на състоянието ⇒ $\Delta U_{обр} = \Delta U_{необр}$

$$W_{max} > W$$

I принцип

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q_{обр} > Q_{необр}$$

Ентропията е функция на състоянието ⇒ $\Delta S_{обр} = \Delta S_{необр}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q + W \Rightarrow Q_{обр} > Q_{необр} \\ \Delta S_{обр} = \Delta S_{необр} \end{array} \right\} \Delta S = \frac{Q_{обр}}{T} > \frac{Q_{необр}}{T}$$

Обратим процес $\Delta S = Q_{обр} / T$

Необратим процес $\Delta S > Q_{необр} / T$

$$\Delta S \geq Q/T$$

8

$$\Delta S \geq Q/T$$

Изразът дава връзката между **изменението на ентропията и топлината на процеса**.

Не може да се използва като критерий за предвиждане на посоката на протичане на процеса и условията за достигане на равновесие, защото само показва, че **изменението на ентропията е по-голямо от редуцираната топлина**.

В каква посока и в каква степен се изменя ентропията – зависи от **знака и големината на Q**.

При обратимо протичане на процеси в **неизолирана система** ентропията може да расте, да намалява или да остава постоянна (в зависимост от знака на Q)

$$\Delta S = Q/T \quad \begin{array}{l} \Delta S > 0 - \text{обратим ендотермичен процес} \\ \Delta S = 0 - \text{обратим адиабатен процес} \\ \Delta S < 0 - \text{обратим екзотермичен процес} \end{array}$$

9

Приложение

1. Определяне на изменението на ентропията при обратим фазов преход при **p, T = const** или **V, T = const**

$$\Delta S = \int \frac{dQ_p}{T} = \frac{1}{T} \int d\Delta H = \frac{\Delta H}{T}$$

Условие:
 ΔH (ΔU) не зависи от T

$$\Delta S = \int \frac{dQ_v}{T} = \frac{1}{T} \int d\Delta U = \frac{\Delta U}{T}$$

2. Определяне на изменението на ентропията при промяна на T при **p = const** или **V = const**

$$\Delta S = \int \frac{dQ_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Условие:
 C_p (C_v) не зависи от T

$$\Delta S = \int \frac{dQ_v}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3. Определяне на изменението на ентропията при една температура, ако е известно за друга

$$\Delta S_{T_2} - \Delta S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Условие:
 ΔC_p (ΔC_v) не зависи от T

$$\Delta S_{T_2} - \Delta S_{T_1} = \Delta C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

10

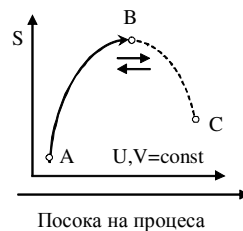
Ентропията – критерий за посока и равновесие в изолирана система

! **Ентропията** може да служи като критерий за посока на спонтанните процеси и достигане на равновесие **само в изолирана система (Q = 0)**

$$\Delta S \geq 0$$

$\Delta S = 0 \Rightarrow$ в системата протичат само равновесни (обратими, квазистатични) процеси.

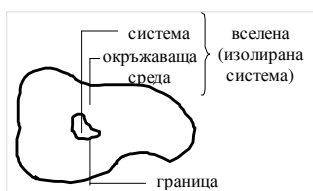
$\Delta S > 0 \Rightarrow$ в системата протичат спонтанни (необратими, неравновесни) процеси.



Условие за протичане на спонтанен процес в изолирана система: $\Delta S > 0$
Процесът продължава до достигане на равновесие – състояние с S_{\max}
В това състояние $dS = 0$

11

Ентропия на вселената



Ентропията е адитивна величина

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \dots$$

Условие за спонтанен процес: $\Delta S > 0$
 но е възможно $\Delta S_1 < 0$ (или $\Delta S_2, \Delta S_3 \dots$)

Напълно изолирани системи в природата не съществуват.

$$\Delta S_{\text{всел}} = \Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{окр}}$$

$$\Delta S_{\text{всел}} > 0$$

Ентропията на вселената в отделни нейни части може да се изменя по различен начин. Напълно възможно е в дадена система спонтанно да протичат процеси по посока на намаляване на ентропията при условие, че ентропията на окръжаващата среда се увеличава и това увеличение е по-голямо от намаляването на ентропията в системата.

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{sur}} > 0$$

$$|\Delta S_{\text{sur}}| > |\Delta S_{\text{sys}}|$$

12

Пример – живите организми. Намалването на ентропията в резултат на някои процеси се прекомпенсира от едновременното увеличаване на ентропията в други части на организма и най-вече в околната среда.

Възможна ли е топлинна смърт на Вселената?

Ако ентропията на Вселената се стреми към максимум, достигането му би означавало **термодинамично равновесие**, уеднаквяването на всички параметри във всички части и прекратяването на каквито и да било процеси.

За щастие Вселената не е изолирана система!

Статистически характер на Втори принцип на термодинамиката

Процесите в природата протичат спонтанно по посока на нарастване на ентропията.

Процесите в природата протичат спонтанно от по-малко вероятно към по-вероятно състояние.

⇒ между ентропия и вероятност съществува еднопосочна зависимост

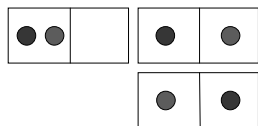
Термодинамична вероятност W - брой микросъстояния, чрез които се реализира едно макросъстояние.

Макросъстояние - състояние на една термодинамична система, определено от макроскопски величини (**T, p, V** и др.).

Микросъстояние - състояние, дефинирано от характеристиките на частиците, изграждащи системата (скорост, координати и др.).

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

W – брой на начините, по които може да се разместят **N** на брой молекули в **p** на брой състояния.



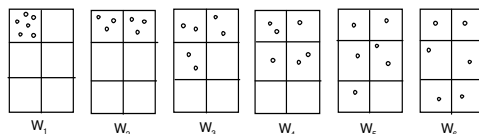
$$W = \frac{2!}{2!0!} = \frac{1 \times 2}{1 \times 2 \times 1}$$

$$W = 1$$

$$0! = 1$$

$$W = \frac{2!}{1!1!} = \frac{1 \times 2}{1 \times 1}$$

$$W = 2$$



$$W_1 = \frac{6!}{6!} = 1$$

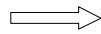
$$W_6 = \frac{6!}{1!1!1!1!1!1!} = 720$$

Термодинамична вероятност за едно макросъстояние е толкова по-голяма, чрез колкото повече микросъстояния се осъществява то.

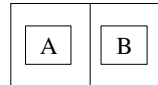
Връзка ентропия – термодинамична вероятност $S = f(W)$

Ентропията е адитивна величина $S = S_A + S_B$

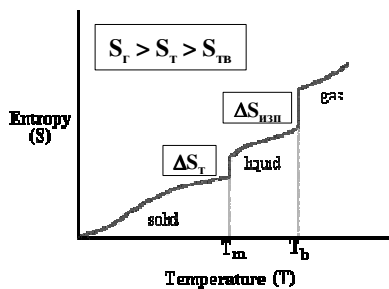
Вероятността не е адитивна величина $W = W_A W_B$



$$S = S_A + S_B = k \ln W_A + k \ln W_B = k \ln W$$

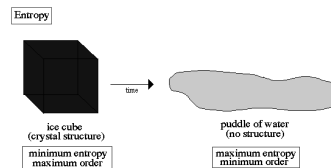


Статистическа формулировка на Втори принцип на термодинамиката
(Уравнение на Болцман)



$$S = k \ln W$$

Ентропията е мярка за безпорядък в системата



Трети принцип на термодинамиката (Топлинна теорема на Нерст)

Ентропиите на веществата в идеално кристално състояние при абсолютната нула са равни на нула, т. е. $S_0 = 0$.

Идеален кристал – идеална кристална решетка, в която всички възли са заети от градивните частици на едно вещество – няма смесени кристали, вакантни места и дефекти

Следствие от *Уравнението на Болцман*

При $T = 0 \Rightarrow$ едно единствено микросъстояние (идеална кристална решетка) \Rightarrow

$$W = 1 \Rightarrow S_0 = 0$$

Наличието на дефекти в кристалната структура \Rightarrow
възможност за реализиране на повече от едно микросъстояние \Rightarrow
нарастване на безпорядък в системата $\Rightarrow S_0 > 0$.

Планк: Разширена топлинна теорема

Ентропията при абсолютната нула не зависи от природата на веществата
 $\Rightarrow S_0 = 0$.

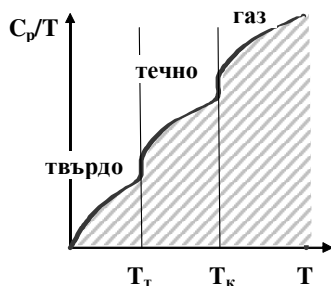
Ограничен характер на трети принцип на термодинамиката – валиден за идеално кристално състояние при температури близки до абсолютната нула.

Приложение: определяне на абсолютните стойности на ентропията

Абсолютна стойност на ентропията – разлика между ентропията при дадена температура и ентропията при абсолютната нула

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T \quad \Delta S = S_T = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Графично представяне на интеграла: площ под кривата $C_p/T - T$



Стандартна ентропия S° – абсолютната ентропия при 25°C

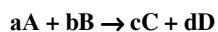
Диамант	$S^\circ = 2.44 \text{ J/mol K}$
Вода	$S^\circ = 70 \text{ J/mol K}$
Етанол	$S^\circ = 161 \text{ J/mol K}$
Кислород	$S^\circ = 205 \text{ J/mol K}$
Въглероден диоксид	$S^\circ = 214 \text{ J/mol K}$

! Абсолютните ентропии на всички вещества имат положителна стойност

$$S_T > S_l > S_{тв}$$

17

Пресмятане на стандартното изменение на ентропията в хода на химична реакция



$$\Delta S = \sum (v_i S_i^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_i^0)_{\text{изх}}$$

Стандартното изменение на ентропията в хода на химична реакция може да всякаква стойност: положителна, отрицателна или нула.

18

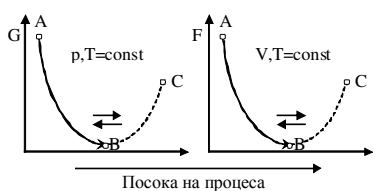
При *обратимо* водене на *изобарно-изотермен* или *изохорно-изотермен процес*, при който не се извършва полезна работа, свободната енергия на Гибс и свободната енергия на Хелмхолц остават постоянни.

$$(\Delta G)_{p,T} = 0 \quad (\Delta F)_{V,T} = 0$$

При *необратимо* водене на *изобарно-изотермен* или *изохорно-изотермен процес*, при който не се извършва полезна работа, свободната енергия на Гибс и свободната енергия на Хелмхолц намаляват.

$$(\Delta G)_{p,T} < 0 \quad (\Delta F)_{V,T} < 0$$

Критерии за определяне на посоката на протичане на спонтанни процеси и достигане на равновесие в системата, в която не се извършва полезна работа, при $p, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$



спонтанен процес в права посока $(\Delta G)_{p,T} < 0 \quad (\Delta F)_{V,T} < 0$

термодинамично равновесие $(\Delta G)_{p,T} = 0 \quad (\Delta F)_{V,T} = 0$

спонтанен процес в обратна посока $(\Delta G)_{p,T} > 0 \quad (\Delta F)_{V,T} > 0$

Връзка между изменението на термодинамичните потенциали и извършената от системата полезна работа при обратим процес

$$\text{Ако } W' \neq 0 \quad \Delta U \leq T\Delta S - p\Delta V + W' \quad \Rightarrow \quad \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \leq W'$$

При $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS) \leq W'$$

$$U + pV - TS = G$$

$$\Delta G_{p,T} \leq W' \quad \Rightarrow \quad W'_{\text{обр}} = \Delta G_{p,T}$$

При $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) \leq W'$$

$$U - TS = F$$

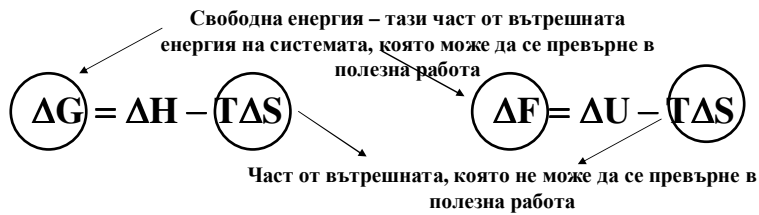
$$\Delta F_{V,T} \leq W' \quad \Rightarrow \quad W'_{\text{обр}} = \Delta F_{V,T}$$

! **Работата, извършена при един обратим изобарно-изотермен или изохорно-изотермен процес придобива свойства на функция на състоянието.**

**Зависимости на термодинамичните потенциали
от параметрите на системата**

$G = H - TS = U - TS + pV$	дефиниция	$F = U - TS$
$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$	диференциране	$dF = dU - TdS - SdT$
Обратим процес, $W' = 0$ $dU = TdS - pdV$ (виж слайд 20)		
$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$		$dF = TdS - pdV - TdS - SdT$
$dG = -SdT + Vdp$		$dF = -SdT - pdV$
$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$		$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $S > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p < 0$ С повишаване на T енергията на Гибс намалява		$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $S > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V < 0$ С повишаване на T енергията на Хелмхолц намалява
$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ $V > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T > 0$ С повишаване на p енергията на Гибс се увеличава		$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ $p > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T < 0$ С увеличаване на V енергията на Хелмхолц намалява ²³

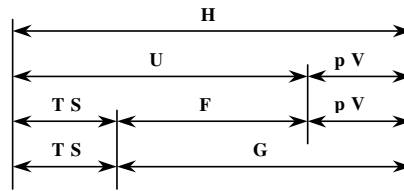
Уравнение на Гибс - Хелмхолц



Съпоставка на стойностите на ΔH , ΔS и ΔG на дадена система, при които е възможно протичане на процес в права посока

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	ΔG	Възможен ли е процесът и при какви условия?	Забележка
<0	>0	<0	<0	Да, при всякакви условия	---
<0	<0	>0	<0	Да, когато $ \Delta H > T\Delta S $ Не, когато $ \Delta H < T\Delta S $	При определени стойности на температурата от възможен процесът става невъзможен
>0	>0	<0	<0	Да, когато $ \Delta H < T\Delta S $ Не, когато $ \Delta H > T\Delta S $	
>0	>0	>0	>0	Не, при никакви условия	---

Връзка между термодинамичните функции



U – вътрешна енергия

H – енталпия (енергия на разширената система)

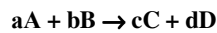
S – ентропия (мярка за разсейване на енергия)

G – енергия на Гибс

F – енергия на Хелмхолц

“Свободна енергия”, която може да се превърне в работа

Пресмятане на стандартното изменение на енергия на Гибс за химична реакция



$$\Delta G = \sum (v_i G_i^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i G_i^0)_{\text{изх}}$$

G_i^0 - стандартна енергия на Гибс за образуване на изходните в-ва и продуктите

$$\Delta G_{298} = (v_C \Delta G_C^0 + v_D \Delta G_D^0) - (v_A \Delta G_A^0 + v_B \Delta G_B^0)$$

v_i – стехиометрични коефициенти

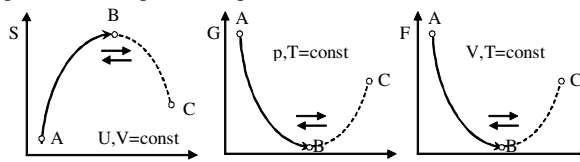
Втори принцип на термодинамиката – в резюме:

- Процесите в природата протичат спонтанно в предпочитана посока. Втори принцип на термодинамиката е свързан с дефиниране на критерии за определяне на посоката на протичане на спонтанни процеси и условията за достигане на равновесие.
- Критерий за изолирани системи – ентропия S. В *изолирана система* процесите протичат спонтанно по посока на нарастване на ентропията до достигане на равновесие (S_{\max})

Условие за протичане на процес: $\Delta S > 0$
 Условие за равновесие: $\Delta S = 0$
 Протичане на процес в обратна посока: $\Delta S < 0$

- Критерии за изолирани и неизолирани системи – свободна енергия на Гибс G и свободна енергия на Хелмхолц F. Процесите протичат по посока на намаляване на енергията до достигане на равновесие (G_{\min} , F_{\min})

Условие за протичане на процес: $\Delta G < 0$; $\Delta F < 0$
 Условие за равновесие: $\Delta G = 0$; $\Delta F = 0$
 Протичане на процес в обратна посока: $\Delta G > 0$; $\Delta F > 0$



Посока на процеса

26