

Лекция 8

ЭНТРОПИЯ. ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПРОЦЕССОВ

План лекции

1. Движущие силы процессов. Энтродпия – функция состояния системы.
2. 3-й закон термодинамики. Расчет энтропии реакции.
3. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца – критерии самопроизвольного протекания реакции.
4. Расчет энергии Гиббса химической реакции. Изотерма Вант Гоффа.
5. Определение температурной области самопроизвольного протекания реакции.

В природе $\approx 95\%$ самопроизвольных реакций идут с **выделением тепла** $\Delta_r H < 0$. Однако уменьшение энтальпии не может являться однозначным критерием возможности самопроизвольного протекания процесса.

Примеры **самопроизвольных эндотермических** процессов ($\Delta_r H > 0$):

растворение многих солей–нитратов аммония, натрия и др.;

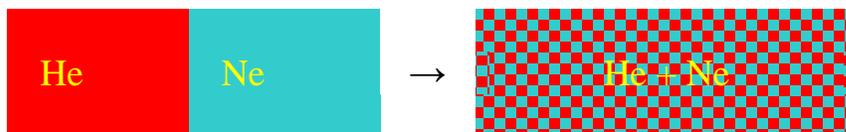
фазовые переходы - испарение, таяние льда;

указанная выше реакция $C + CO_2 = 2CO$, реакции водяной **конверсии** и другие.

ЭНТРОПИЯ – функция состояния системы.

Рассмотрим процесс смешивания двух сходных газов (см. рисунок ниже).

Если убрать перегородку между сосудами, процесс пойдет самопроизвольно, при этом $\Delta_r H = 0$.



Здесь движущая сила процесса - стремление системы к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному, к более вероятному состоянию, стремление частиц к хаотическому движению.

Энтропия S – функция состояния системы, которая служит мерой неупорядоченности этой системы.

Статистическое толкование энтропии: $S = R \ln W$,

где W - термодинамическая вероятность системы,

R - универсальная газовая постоянная; 8,31 Дж/мольК.

Термодинамическая вероятность W :

- число **микросостояний** системы, с помощью которых может быть охарактеризовано ее **макросостояние**.

Состояние системы (**макросостояние**) можно охарактеризовать набором **микросостояний** составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и импульсами.

W – **огромное** число (в 1 моле – $6,02 \cdot 10^{23}$) частиц, поэтому используют **$\ln W$** .

Чем больше число микросостояний, тем более вероятна реализация данного макросостояния, тем **больше энтропия** системы.

Размерность: $[S] = [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}]$

3-ИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.

При $T = 0$ $W = 1 \rightarrow S_0 = 0$, то есть достигается **полная упорядоченность**.

Выдвинут в виде **постулата М. Планком (1911г.)**.

Важно: можно определить **абсолютное значение энтропии вещества**.

Стандартная энтропия – S^0 (Дж/моль·К) -

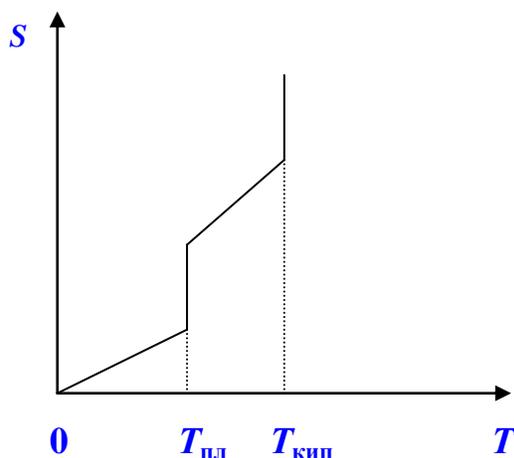
энтропия вещества, находящегося в стандартном состоянии.

В справочниках - S^0_{298} при 298,15 К.

$S^0_{298}(\text{O}) = 161 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	} за счет усложнения состава молекул и большой молекулярной массы
$S^0_{298}(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	
$S^0_{298}(\text{O}_3) = 238,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	

$A_{\text{крист}} \rightarrow A_{\text{аморф}} \quad \Delta S > 0$

Энтропия вещества **растет** с ростом **температуры** и скачкообразно увеличивается при переходе из **твердого состояния в жидкое** и из **жидкого состояния в газообразное** (см. рисунок ниже). Газы – «носители энтропии».



Изменение энтропии вещества с ростом температуры

Расчет энтропии реакции $\Delta_r S$.

Энтропия – функция состояния системы $\rightarrow \Delta S = S_2 - S_1$.

Изменение энтропии химической реакции $\Delta_r S$ рассчитывают на основе следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r S = \sum \nu_i S_i \text{ продуктов} - \sum \nu_j S_j \text{ исх веществ}$$

То есть: энтропия химической реакции равна разности суммарной энтропии продуктов реакции и суммарной энтропии исходных веществ.

На практике рассчитывают, используя табличные $S_{298,i}^0$ стандартную энтропию реакции при 298К $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \nu_i S_{298,i}^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j S_{298,j}^0 \text{ исх веществ}$$

Примеры:

$C_{т} + CO_{2,г} \rightarrow 2CO_{г}$; $\Delta S^0 = 175,66 \text{ Дж/К} > 0$ – за счет увеличения объема системы, числа молей газов;

$3H_{2,г} + N_{2,г} \rightarrow 2NH_{3,г}$; $\Delta S^0 = -90 \text{ Дж/К} < 0$ – за счет уменьшения объема системы, числа молей газов;

$Al_{к} + Sb_{к} = AlSb_{к}$; $\Delta S^0 = -1,1 \text{ Дж/К} \cong 0$ – объем системы практически не изменяется, твердофазная реакция.

Зависимость $\Delta_r S$ от температуры

Если в области $298 \div T$ нет фазовых переходов:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \text{ - строгое уравнение.}$$

Приближения:

$$1) \Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r C_p^0 \ln \frac{T}{298}$$

(если не учитывать зависимость C_p веществ от T , то есть $\Delta_r C_p^0 = const$)

$$2) \Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0$$

(при условии $\Delta_r C_p^0 = 0$)

Пример расчета.

Рассчитать $\Delta_r S_T^0$ реакции $C(к) + CO_2(г) = 2CO(г)$ при 298К и при 1000К, считая $C_p(i) = const$ в рассматриваемом температурном интервале.

Решение.

Вещество	$S^0_{298}, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$C^0_{p298}, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
----------	---	--

С(графит)	5,74	8,54
-----------	------	------

CO ₂ (г)	213,68	37,41
---------------------	--------	-------

CO (г)	197,54	29,14
--------	--------	-------

$$\Delta_r S^0_{298} = 2S^0_{298, \text{COг}} - S^0_{298, \text{Ск}} - S^0_{298, \text{CO2г}} = 2(197,54) - 5,74 - 213,68 = 175,66 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r C^0_p = 2C^0_{p298 \text{COг}} - C^0_{p298 \text{Ск}} - C^0_{p298 \text{CO2г}} = 2(29,14) - 8,54 - 37,41 = 12,33 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r S^0_{1000} = \Delta_r S^0_{298} + \Delta_r C^0_p \ln \frac{T}{298} = 175,66 + 12,33 \ln(1000/298)$$

$$= 175,66 + 14,93 = 190,59 \text{ Дж/К. (обратите внимание на размерность!)}$$

Вывод: при $\Delta T = 702 \text{ К} \Rightarrow \Delta S \cong 8,5\%$. Влияние температуры на энтропию процесса для многих реакций не велико.

Направление химических процессов. Энергия Гиббса.

Энергия Гельмгольца

Итак, существуют две по сути противоположных движущих силы самопроизвольного процесса:

энтальпийный фактор - стремление системы к большей устойчивости, к образованию прочных связей, возникновению более сложных веществ, в результате к понижению энергии системы $\Delta H < 0$;

энтропийный фактор - стремление к хаотичности, неупорядоченности системы как более вероятному состоянию, в результате к возрастанию энтропии $T\Delta S > 0$.

Направление любого процесса определяется соотношением *энтальпийного* $\Delta_r H$ и *энтропийного* $T\Delta_r S$ факторов реакции.

Функцией состояния системы, учитывающей совместное влияние этих факторов, является *энергия Гиббса, или свободная энергия*: $G = H - TS$.

Уменьшение энергии Гиббса химической реакции

$$\Delta_r G_T = (\Delta_r H_T - T\Delta_r S_T) < 0$$

является **однозначным критерием** возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении в **изобарно-изотермических** условиях. В этом случае: либо оба фактора действуют в пользу процесса ($\Delta_r H < 0$ и $\Delta_r S > 0$), либо действующий в пользу процесса фактор является преобладающим и определяет знак $\Delta_r G_T$ и направление процесса в целом.

	знак			Принципиальная возможность и условия протекания прямого процесса
	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	
1	-	+	-	Возможен при любой температуре.
2	+	-	+	Невозможен. Возможен в обратном направлении.
3	-	-	- +	Возможен при низких температурах.
4	+	+	+ -	Возможен при высоких температурах.

Энергия Гельмгольца.

По определению: $F = U - TS$.

Уменьшение энергии Гельмгольца системы

$$\Delta_r F_T = (\Delta_r U_T - T\Delta_r S_T) < 0$$

является **однозначным критерием** возможности **самопроизвольного** протекания процесса в прямом направлении в **изохорно-изотермических** условиях.

Если система *изолирована*, то самопроизвольно в ней могут протекать процессы только в сторону *увеличения энтропии*, то есть $\Delta_r S_T > 0$, поскольку тепловой эффект в таких системах $\Delta_r U_T = 0$.

$\Delta_r S_T > 0$ – **однозначный критерий** возможности **самопроизвольного** протекания процесса в **изолированных** системах.

! *Абсолютное* значение G и F определить нельзя, так как невозможно определить абсолютное значение U . Для расчетов используют *энергии образования веществ* $\Delta_f G_i$ и $\Delta_f F_i$ (аналогично *энтальпии образования* $\Delta_f H$).

Энергия Гиббса образования вещества $\Delta_f G_i$:

- *энергия Гиббса реакции образования 1 моля i - вещества из простых веществ, устойчивых в данных условиях.*

$\Delta_f G_i$ *простых веществ* принимают $= 0$.

$\Delta_f G_i^0$ - *стандартная энергия Гиббса образования i - вещества* (вещество находится в стандартном состоянии).

$\Delta_f G_i^0_{298}$, - *табулированы*, размерность [кДж/моль].

Расчет энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G$.

Два способа:

1) как *изменение функции состояния* системы по *разности суммарной энергии образования продуктов реакции и суммарной энергии образования исходных веществ*

$$\Delta_r G_T = \sum v_i \Delta_f G_{T,i} \text{ продуктов} - \sum v_j \Delta_f G_{T,j} \text{ исх веществ}$$

По справочным данным рассчитывают *стандартную энергию Гиббса реакции:*

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum v_i \Delta_f G^0_{298,i} \text{ продуктов} - \sum v_j \Delta_f G^0_{298,j} \text{ исх веществ}$$

2) по уравнениям

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T \quad \text{и} \quad \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0.$$

Если все исходные вещества и продукты реакции находятся в *стандартных состояниях*, то рассчитывают *стандартную энергию Гиббса реакции* $\Delta_r G_T^0$.

Изотерма Вант Гоффа.

Связь между $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r G_T^0$ выражается уравнением *изотермы Вант Гоффа*. Для гетерогенной реакции в общем виде $aA_r + bB_r + dD_k = eE_r + fF_r$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\overline{p_E^e} \overline{p_F^f}}{\overline{p_A^a} \overline{p_B^b}} \quad (\text{A})$$

$\overline{p} = p \text{ атм}/1 \text{ атм} = p \text{ кПа}/100 \text{ кПа} = p \text{ Па}/10^5 \text{ Па}$ – *относительные парциальные давления газообразных веществ*.

Внимание! В уравнение входят только относительные парциальные давления *газообразных* веществ (вещество D(к) учитывается только при расчете $\Delta_r G_T^0$). Очевидно, если относительные давления всех газов равны 1 (стандартное состояние), то $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0$.

Зависимость $\Delta_r G$ от температуры.

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT - T\Delta_r S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT$$

Для приближения $\Delta_r C_p^0 = 0$:
 $\Delta_r H_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_T^0 \approx \Delta_r S_{298}^0$, тогда

$$\Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 \quad (\text{B})$$

Объединяя уравнения (A) и (B) имеем:

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 + RT \ln \frac{\overline{p_E^e} \overline{p_F^f}}{\overline{p_A^a} \overline{p_B^b}} \quad (\text{C})$$

Физический смысл $\Delta_r G$.

Запишем уравнение для теплового эффекта реакции:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r G_T + T\Delta_r S_T$$

Здесь $\Delta_r G_T = -A_{\text{полезная}}$.

То есть «свободная энергия» - это та часть теплового эффекта, которую можно превратить в работу;

а $T\Delta_r S$ – «связанная энергия», - та часть теплового эффекта, которая бесполезно рассеивается в окружающую среду.

Чем более отрицательно значение ΔG (больше $A_{\text{пол}}$), тем полнее (с большим выходом продуктов) протекает процесс.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите возможности самопроизвольного протекания реакции



при 298К и 1000К и стандартных состояниях всех компонентов ($\Delta_r H^0_T$ и $\Delta_r S^0_T$ - не зависят от температуры).

Решение. Возможность самопроизвольного протекания реакции определяется неравенством $\Delta_r G^0_T < 0$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T \approx \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298}$$

$\Delta_r G^0_{298} = 172,5 - 298 \cdot 175,66 \cdot 10^{-3} = 120,15$ кДж > 0 - реакция в прямом направлении **невозможна** (энтальпийный фактор преобладает и не способствует самопроизвольному протеканию прямой реакции).

$\Delta_r G^0_{1000} = 172,5 - 1000 \cdot 175,66 \cdot 10^{-3} = -3,16$ кДж < 0 - реакция в прямом направлении **возможна** (энтропийный фактор преобладает при высоких температурах и способствует самопроизвольному протеканию прямой реакции).

Задача 2. При каком соотношении парциальных давлений газообразных компонентов реакции и 298К



возможно ее протекание в прямом направлении?

Решение. Возможность самопроизвольного протекания реакции: $\Delta_r G_{298} < 0$

По уравнению *изотермы Вант-Гоффа*:

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G^0_{298} + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} < 0. \text{ После подстановки имеем:}$$

$$120,15 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} < 0, \Rightarrow \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} < -48,5 \Rightarrow \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} < 10^{-21}$$

Задача 3.

Определите *температурную область* самопроизвольного протекания реакции:
 $C_{\text{к}} + CO_{2(\text{г})} = 2CO_{(\text{г})}$ при *стандартных* состояниях компонентов.

Решение. Реакция протекает самопроизвольно при стандартных состояниях компонентов, если:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \Delta_r S_{298}^0 - T \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T dT < 0$$

Если принять, что $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ не зависят от температуры, то:

$$\Delta_r G_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 < 0 \text{ или } (172,5 - T 175,66 \cdot 10^{-3}) < 0 \text{ (размерность!)}$$

Откуда $T > 982 \text{ К}$.

Из справочных данных определяем области существования веществ:

C(графит) 298 – 2300К

CO₂ (г) 298 – 2500К

CO (г) 298 – 2500К

Следовательно, **искомая область температур: 982÷2300К.**

На графике – это заштрихованная область.

