

Wykład z Chemii Fizycznej

2.4. 1



Część 2.4. Druga zasada termodynamiki

2.4.1. II zasada termodynamiki

2.4.2. Sens i pojęcie entropii

2.4.3. Obliczanie zmian entropii

2.4.4. Związki entropii z funkcjami termodynamicznymi

2.4.5. Standardowe funkcje termodynamiczne reakcji

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

Samorzutność procesów fizykochemicznych

Samorzutność

oznacza zdolność procesu do zachodzenia w sposób naturalny, bez udziału zewnętrznych sił. I zasada termodynamiki jest prawem zachowania i nie odnosi się do spontaniczności procesów

Procesy odwracalne

- każdy proces quasi-statyczny (np. rozprężania gazu, parowania cieczy)
- nie występują jako procesy naturalne

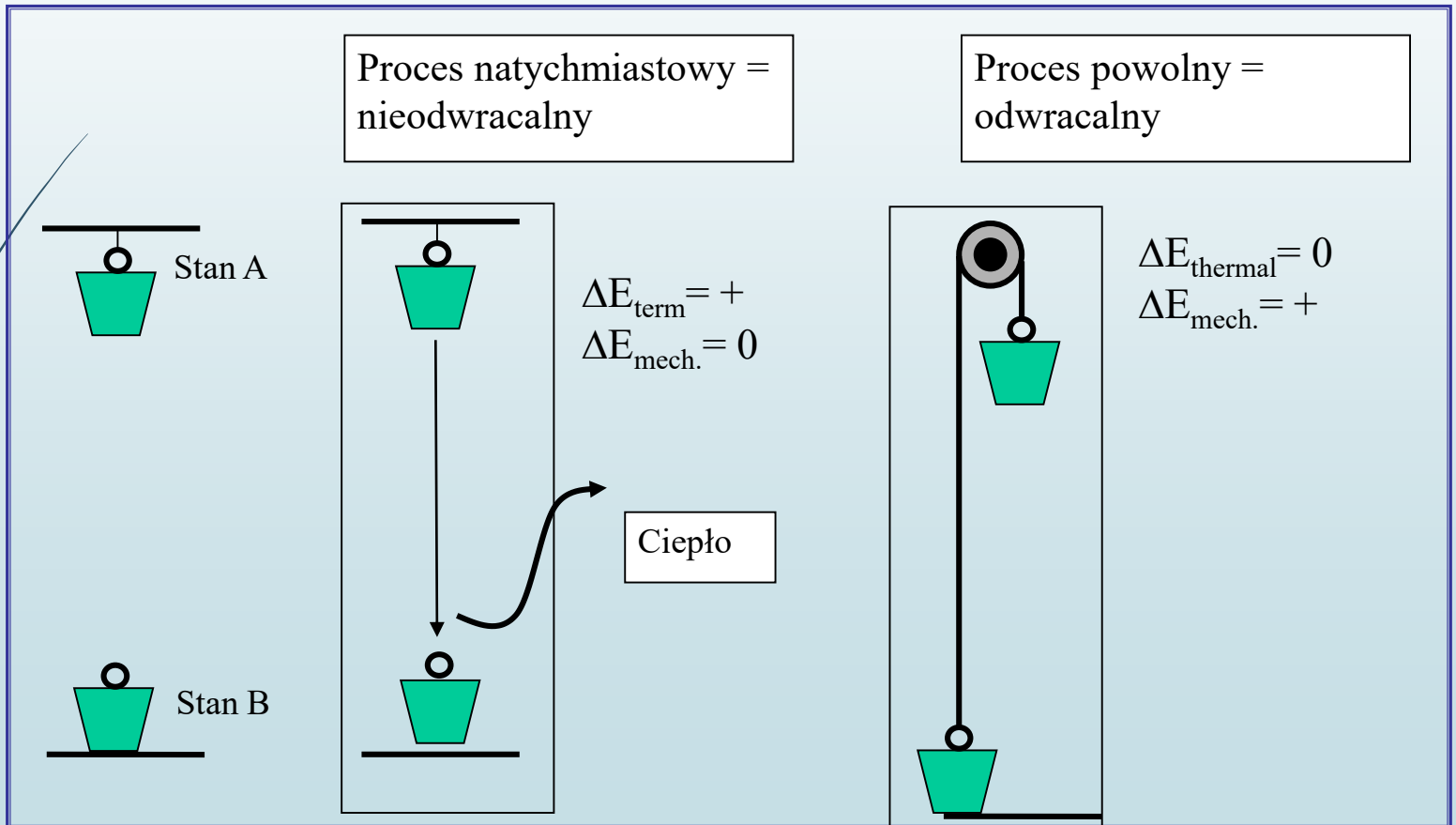
Procesy nieodwracalne

- rozprężanie gazu przeciwko stałemu ciśnieniu zewnętrznemu
- przepływ ciepła pomiędzy dwoma układami o różnej temperaturze
- dyfuzja w roztworze
- wszystkie procesy rzeczywiste

Przykłady przemian termodynamicznych

2.4.3

Droga reakcji sposób zmiany parametrów stanu w czasie
Odwracalne i nieodwracalne przemiany termodynamiczne
Odwracalne (quasistatyczne) – stan układu zmieniający się w sposób ciągły o nieskończenie małe wartości na drodze procesu. W dowolnym momencie nieskończeni mała praca może odwrócić kierunek biegu procesu.



Dlaczego?

2.4.4

Dlaczego zachodzi proces mechaniczny?

Woda zawsze splywa w dół



Balon wznosi się

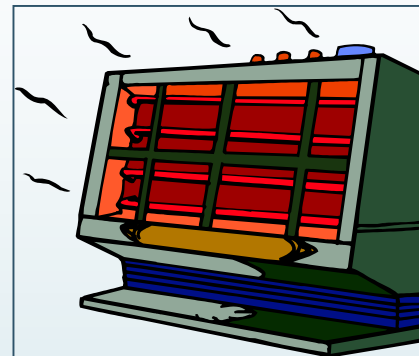


Dlaczego bierze reakcja chemiczna?

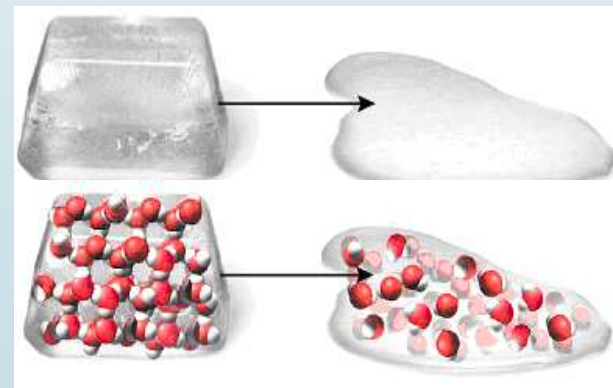


Dlaczego bierze proces fizyczny?

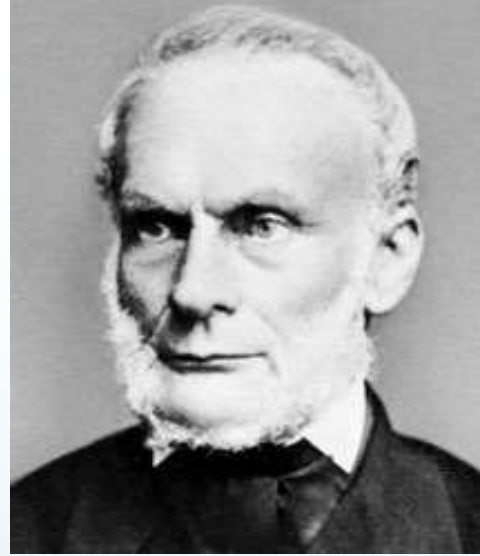
Ciepło przepływa od ciała cieplejszego do zimnego



Czasami lód topi się, a woda zamarza. Dlaczego? W jakich warunkach?



Entropia



pojęcie wprowadzone przez Clausiusa (1852) będące ekstensywną funkcją termodynamiczną określającą jaka część ciepła może zostać przekształcona w pracę?

- Każdej wewnątrznie zrównoważonej fazie przypisuje się entropię S - ekstensywną funkcję parametrów stanu fazy

$$S_i = S_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

- entropia układu jest sumą entropii faz

$$S = \sum_i S_i$$

Entropia

Procesy odwracalne

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} [J \cdot K^{-1}]$$

Procesy nieodwracalne

$$dS > \frac{Q_{el}}{T}$$

Produkcja entropii

$$d_i S \stackrel{def}{=} dS - \frac{Q_{el}}{T} \geq 0$$

Nierówność Clausiusa

•Różniczka zupełna entropii układu jest równa stosunkowi elementarnej ilości ciepła wymienionego przez układ w wyniku elementarnej przemiany odwracalnej do temperatury układu

•Zmiana entropii układu w wyniku elementarnej przemiany spontanicznej musi spełniać nierówność

Ogólny warunek samorzutności

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} \geq 0$$

$$d_i S \geq 0$$

WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI

2.4.7

1. Entropia dowolnego układu może zmieniać się z dwóch powodów: transportu entropii z/do otoczenia: Q_{e1}/T oraz produkcji entropii wewnątrz układu: $d_i S$.

$$dS = d_e S + d_i S$$

2. Dla procesów odwracalnych

produkcja entropii jest równa zero:

$$d_i S = 0$$

entropia układu:

$$dS_{uklad} = -dS_{otoczenie}$$

sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest równa zero

3. Dla procesów nieodwracalnych

produkcja entropii jest dodatnia:

$$d_i S > 0$$

entropia układu:

$$dS_{uklad} + dS_{otoczenie} > 0$$

sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest dodatnia

WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI

2.4.8

4. W układach izolowanych lub izolowanych adiabatycznie samorzutnymi procesami są tylko takie, które powodują wzrost entropii:

$$dS_{uklad} + dS_{otoczenie} > 0$$

5. Entropia układu nieizolowanego może samorzutnie maleć:

$$dS_{uklad} < 0$$

pod warunkiem jednak, że:

$$dS_{otoczenie} \gg 0$$

tak, aby:

$$dS_{uklad} + dS_{otoczenie} > 0$$

WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI

2.4.9

6. Jeśli

$$dS > \frac{Q_{el}}{T}$$

to proces jest samorzutny. Jest to podstawowe kryterium samorzutności procesów termodynamicznych.

7. Jeśli

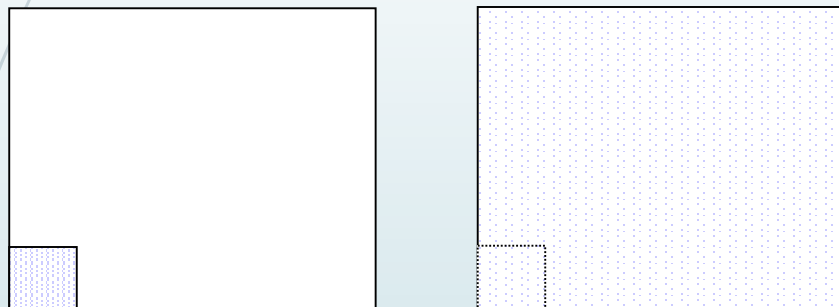
$$dS = \frac{Q_{el}}{T}$$

to proces jest niesamorzutny i nie zachodzi. Nie przebiega również proces przeciwny. Oznacza to, że układ jest w równowadze względem danego procesu.

Sens fizyczny entropii

Ludwig Boltzmann (1875)

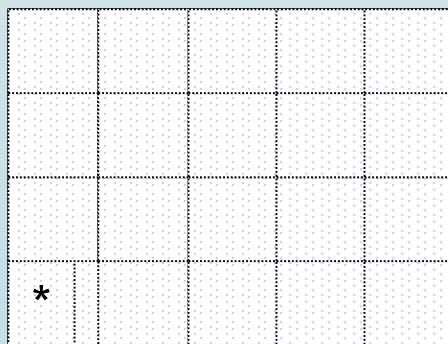
Dlaczego rozprężanie gazu jest spontaniczne, a proces odwrotny nie?



Liczba możliwości rozmieszczenia N cząsteczek w M obszarach

$$W \sim N^M / M!$$

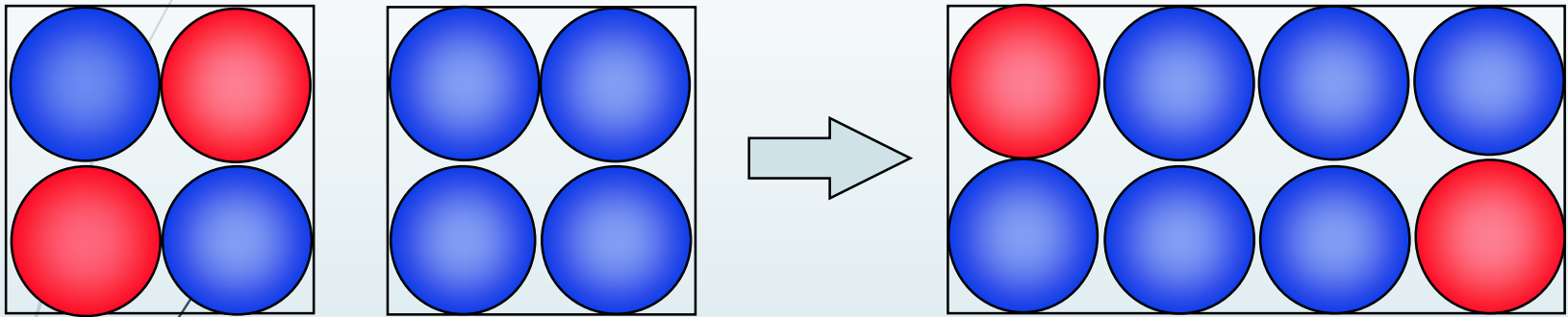
$$S = k \ln(W) = R \ln(W) / N_A$$



Entropia jest miarą stopnia nieuporządkowania prawdopodobieństwa stanu kierunku procesów termodynamicznych



Entropia na poziomie mikro



Liczba możliwych mikostanów:

$$W_{\text{początkowo}} = 6$$

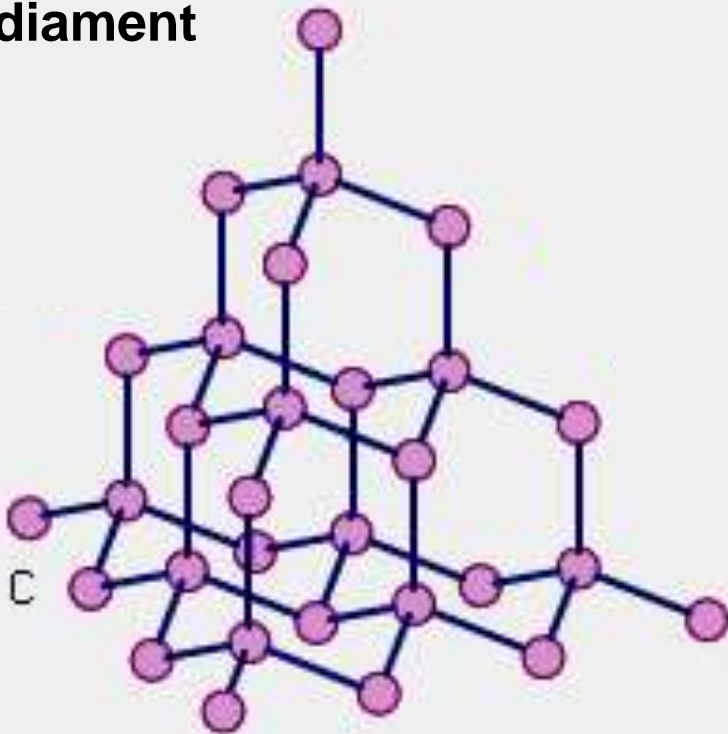
$$W_{\text{końcowo}} = 28$$

$\Delta S > 0$ jest skorelowana ze wzrostem
prawdopodobieństwa stanów

Określenie entropii wg Feynman'a

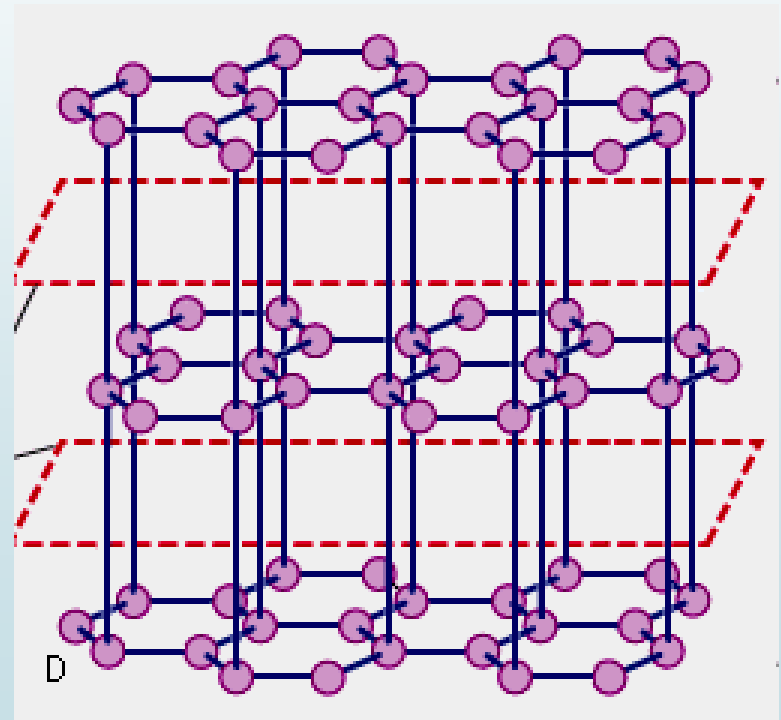
Liczba sposobów organizacji wnętrza układu bez jego zmiany zewnętrznej jest proporcjonalna do entropii. Dlatego zgodnie z rachunkiem prawdopodobieństwa entropia procesów naturalnych musi rosnać.

diament



$$S^{\circ}298 = 2.4 \text{ J/K}$$

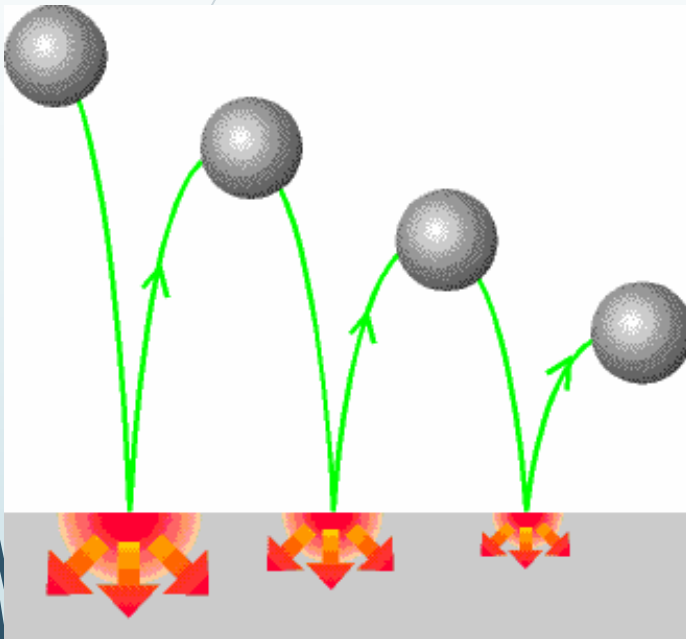
grafit



$$S^{\circ}298 = 5.7 \text{ J/K}$$

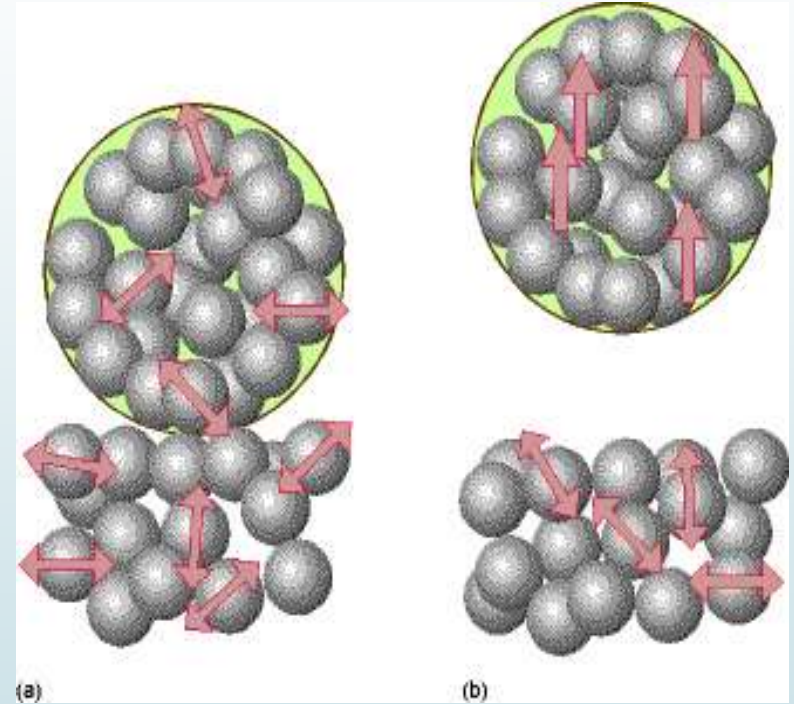
Zmiany entropii w procesach fizycznych

Rozproszenie energii przez odbijającą się piłkę



Z każdym odbiciem część energii ulega rozproszeniu w postaci ciepła cząsteczek podłoża i ulega rozproszeniu. Proces odwrotny jest niezwykle mało prawdopodobny

Molekularna interpretacja odbijającej się kulki



a) cząsteczki kulki pozostające w kontakcie z powierzchnią podlegają termicznemu oddziaływaniu (chaotyczne wibracje) zgodnie z kierunkami pokazanymi przez strzałki
b) dla kulki poruszającej się w górę niektóre składowe ruchów drgających cząsteczek muszą być ukierunkowane. Taka konwersja jest wysoce nieprawdopodobna.

Spontaniczny transfer ciepła

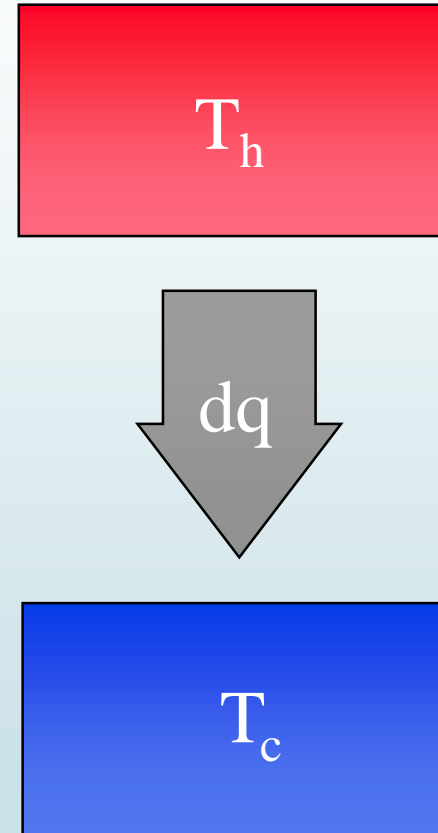
2.4. 14

$$dS = dS_h + dS_c$$

$$dS = \frac{-dq}{T_h} + \frac{+dq}{T_c}$$

$$dS = dq \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$$

$$dS > 0 \Rightarrow T_h > T_c$$



ΔS dla przemiany izotermicznej gazu doskonałego

$$dq = -dw = pdV$$

$$dS = \frac{pdV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ΔS przemiany fazowej

► topnienie

$$T = T_m = \text{constant}$$

- $q = \Delta H_{\text{topn}}$
- $\Delta S = \Delta H_{\text{topn}} / T_m$

► wrzenie

$$T = T_b = \text{constant}$$

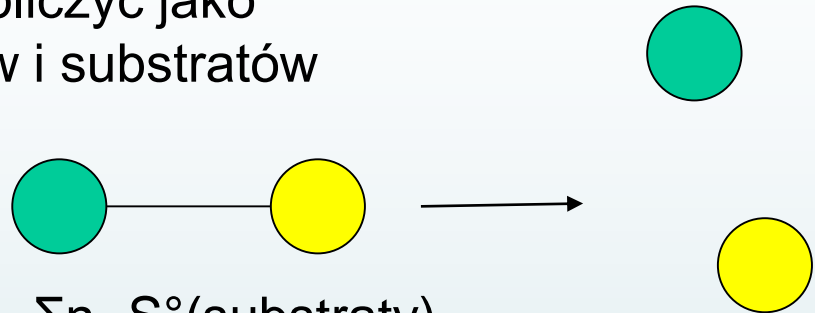
- $q = \Delta H_{\text{par}}$
- $\Delta S = \Delta H_{\text{par}} / T_b$

Przykłady zmian entropii

wzrost entropii	zmniejszanie entropii								
<p>parowanie topnienie sublimacja mieszanie składników z utworzeniem roztworu</p>	<p>skraplanie krystalizacja resublimacja</p>								
	<p>Przykład wody</p> <table> <thead> <tr> <th></th> <th>S°_{298} (J/K mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\text{H}_2\text{O}(\text{s}, \text{lód})$</td> <td>44.3</td> </tr> <tr> <td>$\text{H}_2\text{O}(\text{c})$</td> <td>69.91</td> </tr> <tr> <td>$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$</td> <td>188.72</td> </tr> </tbody> </table>		S°_{298} (J/K mol)	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}, \text{lód})$	44.3	$\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	69.91	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.72
	S°_{298} (J/K mol)								
$\text{H}_2\text{O}(\text{s}, \text{lód})$	44.3								
$\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	69.91								
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.72								

Zmiana entropii reakcji chemicznych

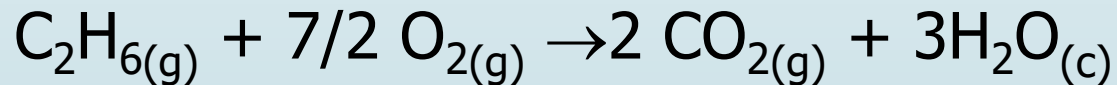
Zmianę entropii można obliczyć jako różnicę entropii produktów i substratów



$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{produkty}) - \sum n_s S^\circ(\text{substraty})$$

n_p oraz n_s liczby produktów i substratów.

Przykładowo dla reakcji spalania etanu:



$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S^\circ_{\text{CO}_2(g)} + 3 \cdot S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(c)} - 7/2 \cdot S^\circ_{\text{O}_2(g)} - 1 \cdot S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6(g)}$$

Warto zapamiętać:

Ciała stałe – wysoki stopień porządkowania atomów lub cząsteczek → niska entropia. Najbardziej uporządkowaną formą materii jest ciało doskonale krystaliczne!

Gazy – brak uporządkowania → wysoka entropia.

Ciecze – wartość entropii jest wyższa od wartości entropii ciał stałych ale niższa od wartości odpowiadającej gazom.

Wartości entropii są tablicowane – patrz poradnik fizykochemiczny. Wartości w tabelach podawane są dla temperatury 298,15 K i ciśnienia 101,33 kPa (warunki standardowe)

Jednostka entropii jest J / (K mol)

Możliwe jest wyznaczenie absolutnych wartości entropii !

Wartości entropii molowej pierwiastków są **RÓŻNE OD ZERA!**

Przykład: dla $\text{H}_{2(g)}$

$\Delta H^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$ (z definicji)

$S^\circ = 130.58 \text{ J/(K mol)}$

Dla reakcji zachodzącej w stanie gazu (lub z udziałem reagentów gazowych).

$$\Delta n_g > 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0 \text{ J/(K mol)}$$

$$\Delta n_g < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0 \text{ J/(K mol)}$$

$$\Delta n_g = 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ \approx 0 \text{ J/(K mol)}$$

Kilka uwag dotyczących entropii

Czy entropia jest siłą wymuszającą kierunek procesów termodynamicznych?

Nie, entropia jest tylko miarą sił wywołujących zmiany.

Interpretacja klasyczna Clausiusa:

entropia jest miarą energii rozproszonej przez system $\Delta S = Q/T$

Interpretacja mikroskopowa Boltzmana:

entropia jest miara dystrybucji energii pomiędzy poziomami kwantowymi układu: $\Delta S = R/N \ln (W_1/W_2)$

Co jest siłą wymuszającą kierunek procesów termodynamicznych?

Źródłem siły, której miarą jest entropia, jest zmiana energii mikrostanów (stanów kwantowych) cząstek elementarnych, atomów oraz cząsteczek. Źródłem siły jest prawdopodobieństwo sposobu rozkładu energii w układzie. Energia to zdolność do wykonywania pracy. Każda zmiana energii wywołuje wzrost entropii i zmniejsza zdolność układu do wykonywania pracy. Wykonywanie pracy powoduje rozproszenie energii – wzrost entropii.

Wszystkie procesy fizyczne oraz chemiczne wywołują wzrost sumarycznej entropii układu i otoczenia.

Kilka uwag dotyczących entropii

Czy bałagan w tradycyjnym sensie jest miarą entropii? Czy posprzątaný i nieposprzątaný pokój mają różne wartości entropii?

Porządek ciał makroskopowych jest regulowany przez siły (wiatr ciepło, trzęsienia ziemi, ludzie, itp.), a nie przez wartość entropii.

Nieuporządkowanie, czyli zmiana położenia, makroskopowych układów nie zmienia entropii układu (np. pokoju uporządkowanego i nieuporządkowanego)

Zmiana entropii jednak występuje dla sił wywołujących przemieszczanie przedmiotów makroskopowych. Tak więc sumaryczna zmiana entropii jest dodatnia.

Czy rozbita szklanka ma większy zasób entropii od szklanki nierozbitej?

Złamanie, rozbicie obiektu makroskopowego nie wpływa na jego globalny zasób entropii.

Entropia szklanki	=	Entropia rozbitej szklanki
Entropia stojącej willi	=	Entropia willi zburzona przez huragan
Entropia Forda na parkingu	=	Entropia Forda na złomowisku

Kilka uwag dotyczących entropii

Czy roztarcie kryształu np. NaCl na proszek zmienia entropię układu?

W trakcie rozcierania kryształu oczywiście rozrywane są niektóre wiązania w sieci krystalicznej. Wciąż pozostaje jednak olbrzymia liczba wiązań, które nie uległy rozerwaniu. Rozdrabianie wpływa jedynie w minimalnym stopniu na zwiększenie entropii kryształu.

Czy rozpuszczenie kryształu np. NaCl w rozpuszczalniku np. wodzie zmienia entropię układu?

W trakcie rozpuszczania wszystkie lub prawie wszystkie wiązania jonowe uległy rozerwaniu. Solwatacja jonów zmienia porządek, zwiększa objętość dostępną dla jonów – wywołując znaczący wzrost entropii.

Kilka uwag dotyczących entropii

W którą stronę będą zatem przebiegały reakcje chemiczne?

O: Proste w kierunku wzrostu entropii !

Podczas reakcji chemicznych dochodzi do wymiany olbrzymiej ilości energii w trakcie rozrywania i tworzenia wiązań chemicznych. Zmiana energii poziomów elektronowych zachodząca w trakcie reakcji może zostać wykorzystana na zmianę innych poziomów energii: np. szybsze ruchy, obroty, oscylacje, itp. sąsiadujących cząsteczek.

Poziomy energetyczne:

Odległość pomiędzy poziomami **elektronowymi** od 200 do 8000 kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **oscylacyjnymi** od 6 do 40 kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **rotacyjnymi** 10^{-2} kJ/mol

Odległość pomiędzy poziomami **translacyjnymi** 10^{-14} kJ/mol

Poziomy translacyjne sprawiają ciągłych tzn. absorpcja/emisja energii jest ciągła nawet małe porcje energii mogą zostać zamieniane na energię translacyjną.

Źródłem i przyczyną entropii jest rozpraszanie energii.

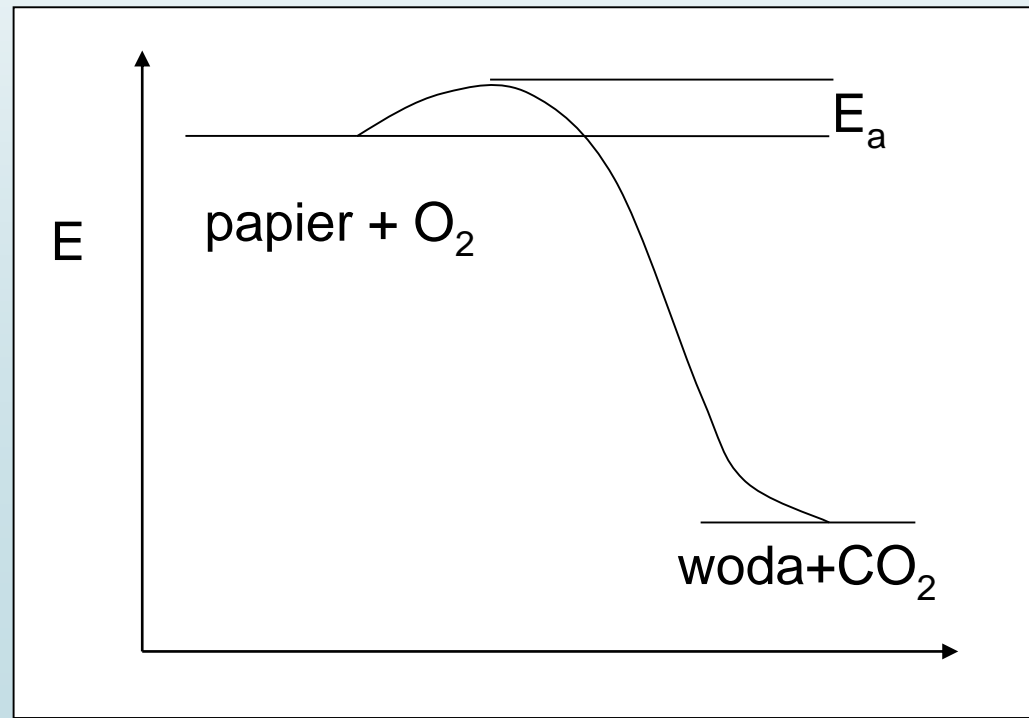
Kilka uwag dotyczących entropii

Czy proces spalania węgla jest samorzutny i towarzyszy mu zwiększenie entropii?

Tak, to prawda

To dlaczego nie dochodzi do spontanicznego samospalenia wszystkiego co ma węgiel?

Bo istnieje bariera swobodnej zmiany entropii



Kilka uwag dotyczących entropii

Jak możliwe są procesy niekorzystne entropowo, np. naturalna, spontaniczna biosynteza białka?

Procesy niesamorzutne przebiegając w cyklach wraz z procesami samorzutnymi. Zmniejszenie entropii w procesie niesamorzutnym okupione jest znacznie większą stratą entropii w reakcji samorzutnej. Życie to sprytny ciąg reakcji wykorzystujących entropie innych reakcji do podtrzymywania swego cyklu istnienia.

Czy II zasad termodynamiki może być postrzegana z kategoriach korzyści oraz ograniczeń dla człowieka?

Korzyści: *dzięki II zasadzie termodynamiki możliwe jest życie*

Możemy jeść zmagazynowaną energię w pożywieniu (częściową z niej korzystając i w znacznym stopniu ją rozpraszając)

Możemy korzystać z energii zmagazynowanej w paliwach wykorzystując ją we wszystkich sferach życia podnosząc jego poziom, bezpieczeństwo, jakość, ...

Możemy tworzyć maszyny dzięki którym rozszerzamy horyzonty działania widzenia, przebywania, życia.

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii rozprężania gazu doskonałego związane od objętości V_1 do V_2 w stałej temperaturze, jeśli proces przebiegał:

a/ quasistatycznie

b/ izobarycznie

Przemiana quasistatyczna

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{Q_{el}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{odwr} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii rozprężania gazu doskonałego związane od objętości V_1 do V_2 w stałej temperaturze, jeśli proces przebiegał:

a/ quasistatycznie

b/ izobarycznie

Przemiana izobaryczna

Nie można stosować wzoru na I zasadę termodynamiki, gdyż proces nie jest odwracalny. Jednakże entropia jest funkcją stanu więc w tym wypadku:

$$\Delta S_{odwr} = \Delta S_{nieodwr}$$

Ciepło należy obliczyć z I zasady termodynamiki:

$$Q = -W = p(V_2 - V_1)$$

gdyby podstawić wartości liczbowe to okazałoby się, że dla procesu nieodwracalnego:

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

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii gazu doskonałego związane z ogrzaniem od temperatury T_1 do T_2 pod stałym ciśnieniem.

$$dS = \frac{Q_{el,P}}{T} \quad Q_{el,P} = dH + PdV$$

$$dS = \frac{dH}{T} + \frac{PdV}{T}$$

korzystając z równania gazów doskonałych:

$$\Delta S = S_k - S_p = \int_s^k \left(\frac{dH}{T} + \frac{PdV}{T} \right)$$

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii gazu doskonałego związane z ogrzaniem od temperatury T_1 do T_2 pod stałym ciśnieniem.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Zmianę objętości można oszacować z równania stanu.
Konieczna jest znajomość:

$$C_p = C_p(T)$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii gazu doskonałego związane z ogrzaniem od temperatury T_1 do T_2 pod stałą objętością:

$$dS = \frac{Q_{el,V}}{T} \quad Q_{el,V} = dU + VdP$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{VdP}{T}$$

korzystając z równania gazów doskonałych:

$$\Delta S = S_k - S_p = \int_s^k \left(\frac{dU}{T} + \frac{VdP}{T} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Konieczna jest znajomość

$$C_V = C_V(T)$$

$$C_V = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

Obliczanie zmian entropii

Entropia przemiany fazowej.

Przemiana fazowa zachodząca w układzie izolowanym jest przykładem procesu odwracalnego.

$$\Delta S_f = S^\alpha - S^\beta = \frac{Q_p}{T_f}$$

jeśli proces przemiany fazowej zachodzi w warunkach izochorycznych to

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

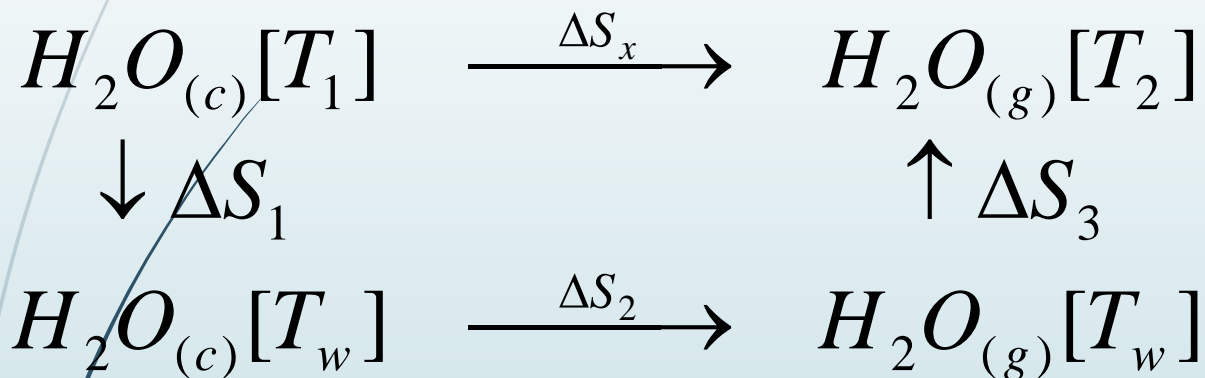
$$\Delta H_f = H^\alpha - H^\beta$$

entalpia przemiany fazowej

Obliczanie zmian entropii

Entropia przemiany fazowej. Oblicz zmianę entropii ogrzewania wody od cieczy w temperaturze T_1 do pary w temperaturze T_2 .

Skonstruować można cykl przemian



porównując wartości liczbowe okaże się, że największą wartość ma

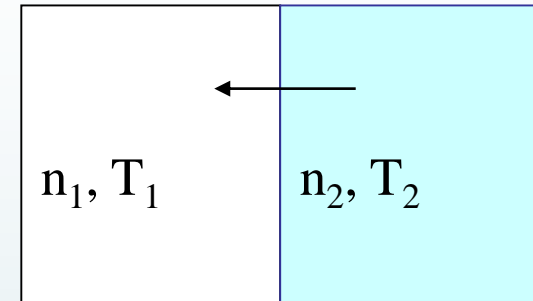
$$\Delta S_x = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_2$$

Wniosek: entropia przemiany fazowej jest dominująca.

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii układu izolowanego podlegającego nieodwracalnej izochorycznej wymianie ciepła pomiędzy podukładami $T_2 > T_1$.



$$n_1 C_V (T_3 - T_1) + n_2 C_V (T_3 - T_2) = 0$$

$$T_3 = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

z drugiej strony wykazano już, że:

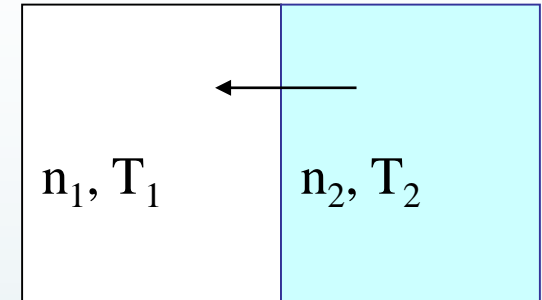
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

w warunkach izochorycznych:

$$dU = C_V dT \quad dS = \frac{n C_V}{T} dT$$

Obliczanie zmian entropii

Obliczyć zmiany entropii układu izolowanego podlegającego nieodwracalnej izochorycznej wymianie ciepła pomiędzy podukładami $T_2 > T_1$.



$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_V}{T} dT = nC_v \ln \frac{T_3}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V}{T} dT = nC_v \ln \frac{T_3}{T_2}$$

temperaturowa zależność entropii

Rozwiązaniem zadania jest równanie:

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

Po podstawieniu wartości liczbowych okazałoby się, że:

$$\Delta S_1 > 0$$

$$\Delta S_2 < 0$$

jednak

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

W wyniku wyrównywania się temperatur entropia jednego podukładu wzrosła, a drugiego zmalała. Wypadkowa wartość entropii układu jednak wzrosła.

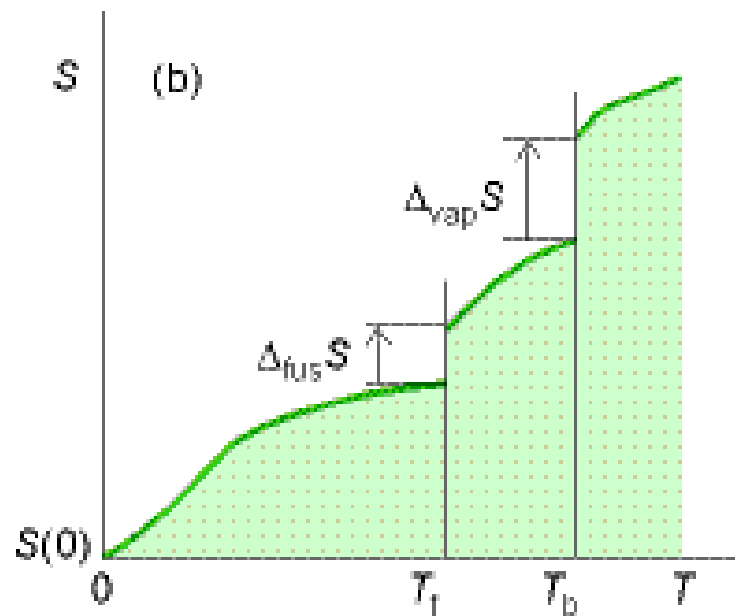
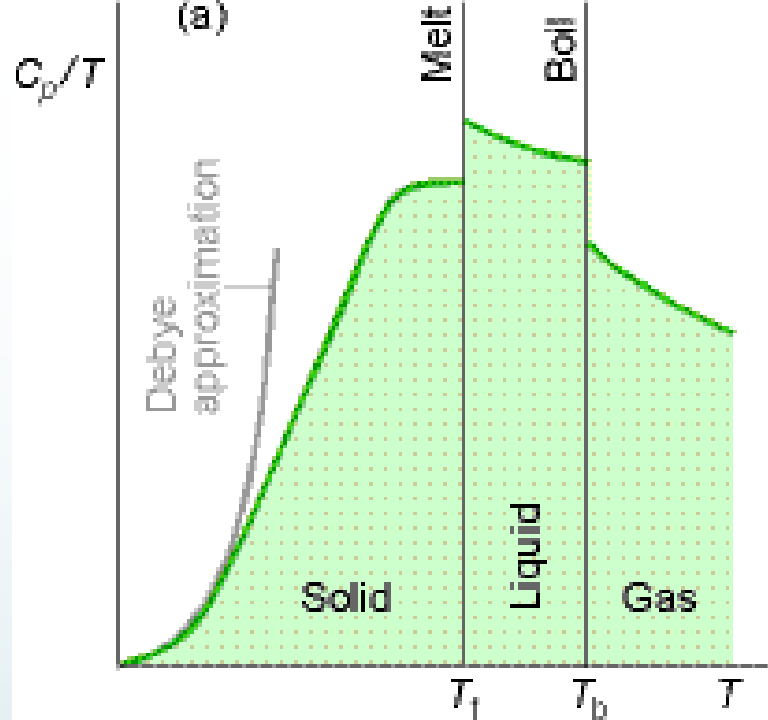
Pomiar entropii

2.4. 34

Entropie wyznacza się eksperymentalnie na podstawie pomiarów pojemności cieplnej.

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{top} H}{T_k} + \\ + \int_{T_t}^{T_w} \frac{C_p(c)}{T} dT + \frac{\Delta_{par} H}{T_w} + \\ + \int_{T_w}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Ekstrapolacja Debye'a – ominięcie trudności związanych z pomiarami C_p dla bardzo niskich temperatur



Powody zmian entropii:

Jakie czynniki wywołują zmianę entropii?

Najprostsza odpowiedź:

każda zmiana stanu termodynamicznego:

T,V,P – procesów fizycznych

Δn – procesów fizycznych

– przemian chemicznych

każda zmiana strukturalna:

– fizyczna: redystrybucja stopni swobody

– chemiczna: redystrybucja wiązań

Charakterystyki termodynamiczne układ

– konsekwencje (miary) zmiany stanu termodynamicznego:

$$Q, W, C_p \rightarrow \Delta U, \Delta H \rightarrow \Delta S$$