

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Конспект лекций 4-5.

Второй закон термодинамики. Энтродия

План

- 1) Второй закон термодинамики. Энтродия
- 2) Критерии самопроизвольности процессов в изолированной системе
- 3) Третий закон термодинамики. Постулат Планка.
- 4) Расчет изменения энтропии при различных процессах.
- 5) Характеристические функции. Термодинамические потенциалы.
- 6) Характеристические функции как критерии направленности процессов
- 7) Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах

Первый закон термодинамики определяет энергетический баланс различных процессов, в том числе химических реакций. Второй закон позволяет предсказать, при каких условиях процесс возможен, и каким будет его результат при заданных условиях. Существуют несколько эквивалентных формулировок этого закона; с точки зрения решения химических задач наиболее важна следующая:

существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается

$$dS_{U,V,n} \geq 0.$$

Из этого следует, что после завершения релаксационных процессов при состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает своего максимума: $dS_{U,V,n} = 0$, $d^2S < 0$. Размерность энтропии – [энергия/температура = Дж·К⁻¹], в справочных изданиях приводятся мольные величины [Дж·моль⁻¹ К⁻¹].

Понятие энтропии было введено в термодинамику Р. Клаузиусом. *Неравенство Клаузиуса* связывает изменение энтропии с количеством теплоты δQ , которым система обменивается с окружением при температуре T :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где знак равенства имеет место при обратимых, а неравенства – при необратимых процессах. Источником необратимого процесса могут быть любые *диссипативные процессы*, связанные с необратимым превращением работы в теплоту. В результате диссипативных процессов всегда происходит выделение внутри системы дополнительного количества теплоты. Р. Клаузиус назвал эту теплоту *некомпенсированной теплотой* ($\delta_i Q$). При изотермических процессах неравенство Клаузиуса можно записать в виде равенства¹:

$$dS = (\delta_e Q + \delta_i Q)/T, \quad \text{или} \quad dS = d_e S + d_i S,$$

где $d_e S = \delta_e Q/T$ – изменение энтропии, вызванное равновесным теплообменом с окружением, а $d_i S = \delta_i Q/T \geq 0$ – рост энтропии из-за необратимых процессов в системе, если они происходят².

Если подставить полученные выражения для dS в уравнение первого закона, то получим *обобщенную форму записи первого и второго законов термодинамики*:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{или} \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i.$$

¹ Неравенство уже учтено в $\delta_i Q$

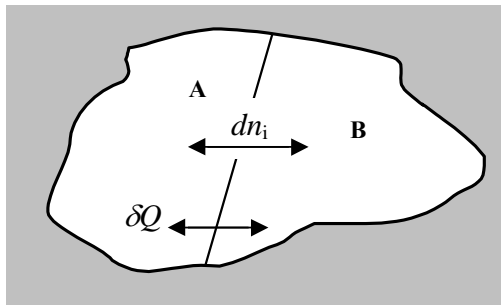
² Индексы «e» и «i» – сокращение от «external» и «internal»

Из этих соотношений следует, что частные производные энтропии по экстенсивным переменным U , V и \mathbf{n} выражаются через интенсивные свойства системы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\mathbf{n}} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\mathbf{n}} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{i \neq j}} = -\frac{\mu_i}{T}.$$

Второй закон занимает особое место в термодинамике, так как именно он определяет критерии направленности процессов, и на его основе формулируются условия равновесия. Покажем, как из второго закона термодинамики непосредственно вытекают условия равновесия в изолированной системе.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух подсистем «А» и «В», открытых по отношению друг к другу. Эти подсистемы способны обмениваться энергией и веществом, но оболочка, ограничивающая систему в целом, остается несжимаемой и адиабатической.



Внутренняя энергия, энтропия, объем и количества компонентов – функции экстенсивные. Поэтому для изолированной системы, состоящей из «А» и «В», справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} dS &= dS^{(A)} + dS^{(B)}, & dU &= dU^{(A)} + dU^{(B)}, \\ dV &= dV^{(A)} + dV^{(B)}, & dn_i &= dn_i^{(A)} + dn_i^{(B)}, \end{aligned}$$

и, поскольку U , V , и \mathbf{n} – постоянные, то

$$dU^{(A)} = -dU^{(B)}, \quad dV^{(A)} = -dV^{(B)}, \quad \text{и} \quad dn_i^{(A)} = -dn_i^{(B)}.$$

Энтропия – внутреннее свойство термодинамической системы; согласно постулатам термодинамики, при равновесии она является функцией внутренней энергии и внешних переменных. Если в качестве внешних переменных для каждой из подсистем «А» и «В» выбрать их объем и количества веществ, то полный дифференциал функции $S = S(U, V, \mathbf{n})$ для каждой из подсистем запишется в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\mathbf{n}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\mathbf{n}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{i \neq j}} dn_i = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i$$

С учетом этого равенства и записанных выше соотношений аддитивности общее изменение энтропии изолированной системы составит:

$$\begin{aligned}
dS_{U,V,n} &= dS^{(A)} + dS^{(B)} = \\
&\left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial U^{(A)}} \right)_{V^{(A)}, n^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial U^{(B)}} \right)_{V^{(B)}, n^{(B)}} \right] dU^{(A)} + \\
&\quad + \left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial V^{(A)}} \right)_{U^{(A)}, n^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial V^{(B)}} \right)_{U^{(B)}, n^{(B)}} \right] dV^{(A)} + \\
&\quad + \sum_i \left[\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial n_i^{(A)}} \right)_{U^{(A)}, V^{(A)}, n_{i \neq j}^{(A)}} - \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial n_i^{(B)}} \right)_{U^{(B)}, V^{(B)}, n_{i \neq j}^{(B)}} \right] dn_i^{(A)}
\end{aligned}$$

Согласно второму закону термодинамики, при равновесии энтропия изолированной системы достигает максимума, то есть, $dS_{U,V,n} = 0$. Изменения $dU^{(A)}$, $dV^{(A)}$, $dn_i^{(A)}$ не связаны между собой, поэтому равенство нулю $dS_{U,V,n}$ может быть только в том случае, если равно нулю каждый из коэффициентов, стоящих в квадратных скобках, то есть

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial U^{(A)}} \right)_{V,n} &= \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial U^{(B)}} \right)_{V,n}, \\
\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial V^{(A)}} \right)_{U,n} &= \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial V^{(B)}} \right)_{U,n}, \\
\left(\frac{\partial S^{(A)}}{\partial n_i^{(A)}} \right)_{U,V,n_{i \neq j}} &= \left(\frac{\partial S^{(B)}}{\partial n_i^{(B)}} \right)_{U,V,n_{i \neq j}}
\end{aligned}$$

Записывая эти частные производные в явном виде, получаем условия равновесия между двумя открытыми подсистемами:

$$\begin{aligned}
T^{(A)} &= T^{(B)} - \text{термическое равновесие}, \\
p^{(A)} &= p^{(B)} - \text{механическое равновесие}, \\
\mu_i^{(A)} &= \mu_i^{(B)}, i = 1, \dots - \text{химическое равновесие}.
\end{aligned}$$

Если хотя бы некоторые из этих условий не выполняются, то система является неравновесной, и в ней могут происходить релаксационные процессы, сопровождающиеся выравниванием соответствующих термодинамических сил.

В рассмотренном примере при выводе условий равновесия не фигурировали химические реакции как таковые. Попробуем конкретизировать полученные выводы в приложении к гомогенным химическим реакциям. Такие реакции описываются последним членом в правой части равенства

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i$$

Изменения количеств каждого из веществ (dn_i) в слагаемых под знаком суммы можно разделить на две части,

$$dn_i = d_e n_i + d_i n_i,$$

одна из которых, $d_e n_i$, относится к массообмену между системой и окружением, а другая, $d_i n_i$, к изменениям в количествах веществ из-за проходящей внутри системы химической реакции. Если система изолированная, ($d_e n_i = 0$) то

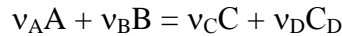
$$dS_{U,V,n} = - \frac{\sum_i \mu_i d_i n_i}{T}$$

В соответствии со вторым началом термодинамики $dS_{U,V,n} \geq 0$, поэтому

$$\sum_i \mu_i d_i n_i \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым, а неравенства – к необратимым химическим реакциям.

В ходе химической реакции в изолированной системе элементный состав системы не изменяется, но происходит перераспределение компонентов между составляющими веществами. Количества составляющих, $d_i n_i$, в отличие от количеств компонентов, являются зависимыми переменными. Согласно *закону кратных отношений*, изменения количества составляющих в реакции должны быть пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Коэффициент пропорциональности ξ называют *химической переменной*. Например, для реакции



$$d\xi = - \frac{d_r n_A}{\nu_A} = - \frac{d_r n_B}{\nu_B} = \frac{d_r n_C}{\nu_C} = \frac{d_r n_D}{\nu_D}.$$

С учетом химической переменной выражение $\sum_i \mu_i d_i n_i \leq 0$ можно записать в виде

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi \leq 0.$$

Сумма

$$- \sum_i \mu_i \nu_i = A$$

называется *химическим сродством*.

Таким образом, возрастание энтропии как условие самопроизвольного протекания химической реакции в изолированной системе эквивалентно:

положительному значению химического сродства: $A > 0$,

отрицательному значению: $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$.

При равновесии химическое сродство становится равным нулю, $A = 0$.

Абсолютная энтропия

Абсолютное значение энтропии, полученное при интегрировании $dS = \delta Q/T$ известно с точностью до постоянной интегрирования (S_0):

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0.$$

Значение этой постоянной устанавливается *третьим законом термодинамики*:

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Так как при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то конкретное значение S_0 несущественно, и его можно принять равным нулю (*постулат Планка*):

**При абсолютном нуле все идеальные кристаллы
имеют одинаковую энтропию, равную нулю.**

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Используя понятие абсолютной энтропии, следует помнить, что вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при 0 К системам. На самом деле, при понижении температуры уменьшаются скорости релаксационных процессов, и в веществе может «замораживаться» некоторая остаточная энтропия.

Справедливость постулата Планка подтверждается статистическим толкованием понятия «энтропия». *Статистическое определение энтропии* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом системы в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W ,$$

где k – *постоянная Больцмана* ($k = R / N_A$), W – так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Записанное соотношение называют *формулой Больцмана*.

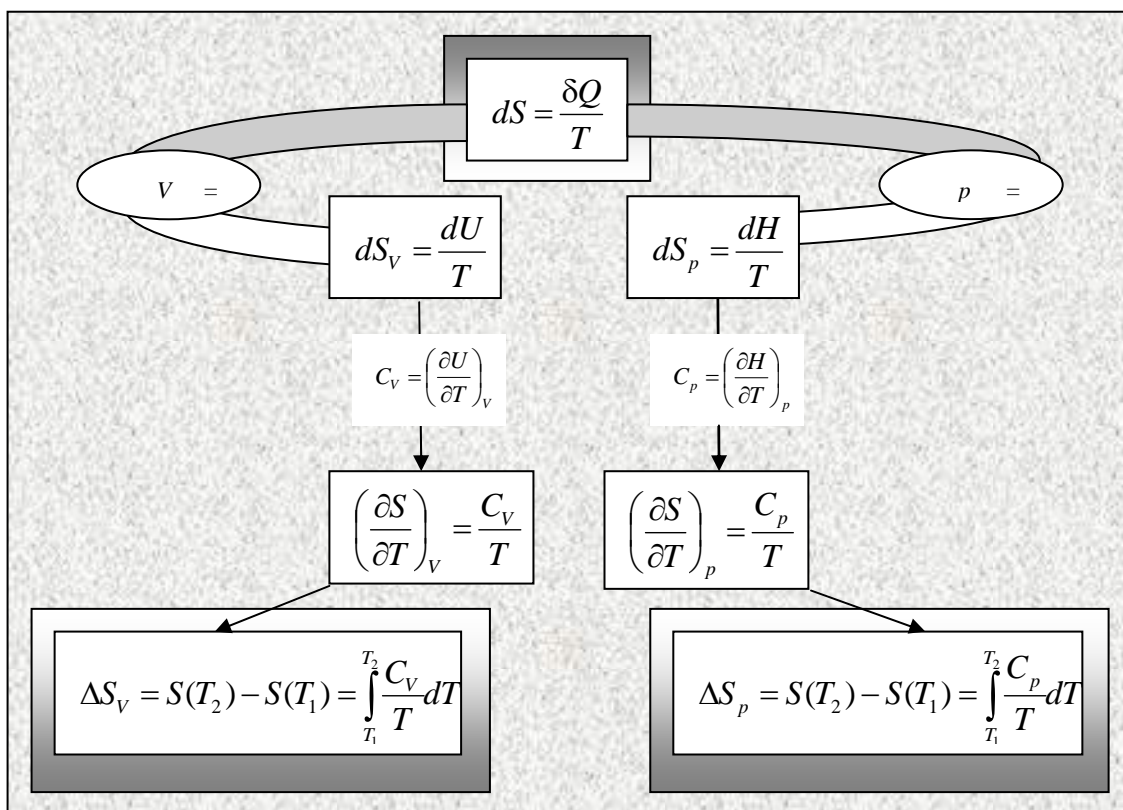
Расчет изменения энтропии в различных процессах

Расчеты изменения энтропии в различных процессах основаны на использовании соотношения $\delta Q = TdS$ и частных производных энтропии по термодинамическим переменным:

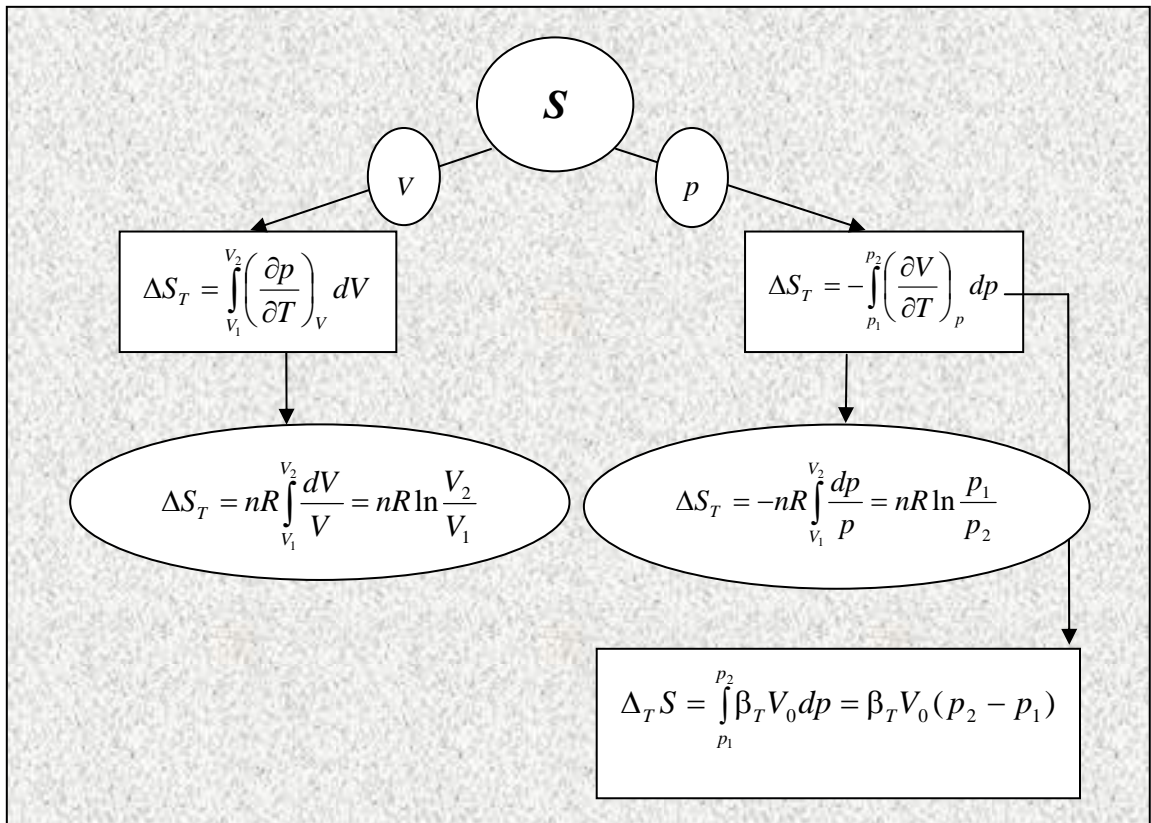
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Последние два тождества представляют собой *соотношения Максвелла*.

Изменение энтропии при изменении температуры



2) Изотермическое расширение или сжатие.



3) Фазовые переходы.

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta_{\text{ф.п.}}H$, поэтому изменение энтропии составляет:

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

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta_{\text{ф.п.}}S$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно 0, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры обратимого фазового перехода, то использовать последнюю формулу нельзя, так как согласно второму началу термодинамики при необратимых процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{ф.п.}}}.$$

В таких случаях для расчета энтропии используют ее свойства как функции состояния, рассматривая циклические процессы (задача семинара).

4) Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширя-

ются независимо друг от друга и занимают весь объем, поэтому общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

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

где x_i – мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии в данном случае всегда положительно, т.к. все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то последнее уравнение уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не наблюдается, и $\Delta S = 0$. Тем не менее, в формуле для расчета ΔS не содержится никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*. Статистическая природа этого парадокса будет рассмотрена в рамках курса статистической термодинамики..

4) Изменение энтропии при химической реакции.

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется *стандартной энтропией реакции*. Для реакции

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S^\circ(T, p^\circ = 1) = \sum_j \nu_j S_j^\circ(T, p^\circ = 1),$$

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов.

Пример:

абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}}{T} dT + \frac{\Delta_{пл} H^\circ}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta_{кип} H^\circ}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(г)}}{T} dT.$$

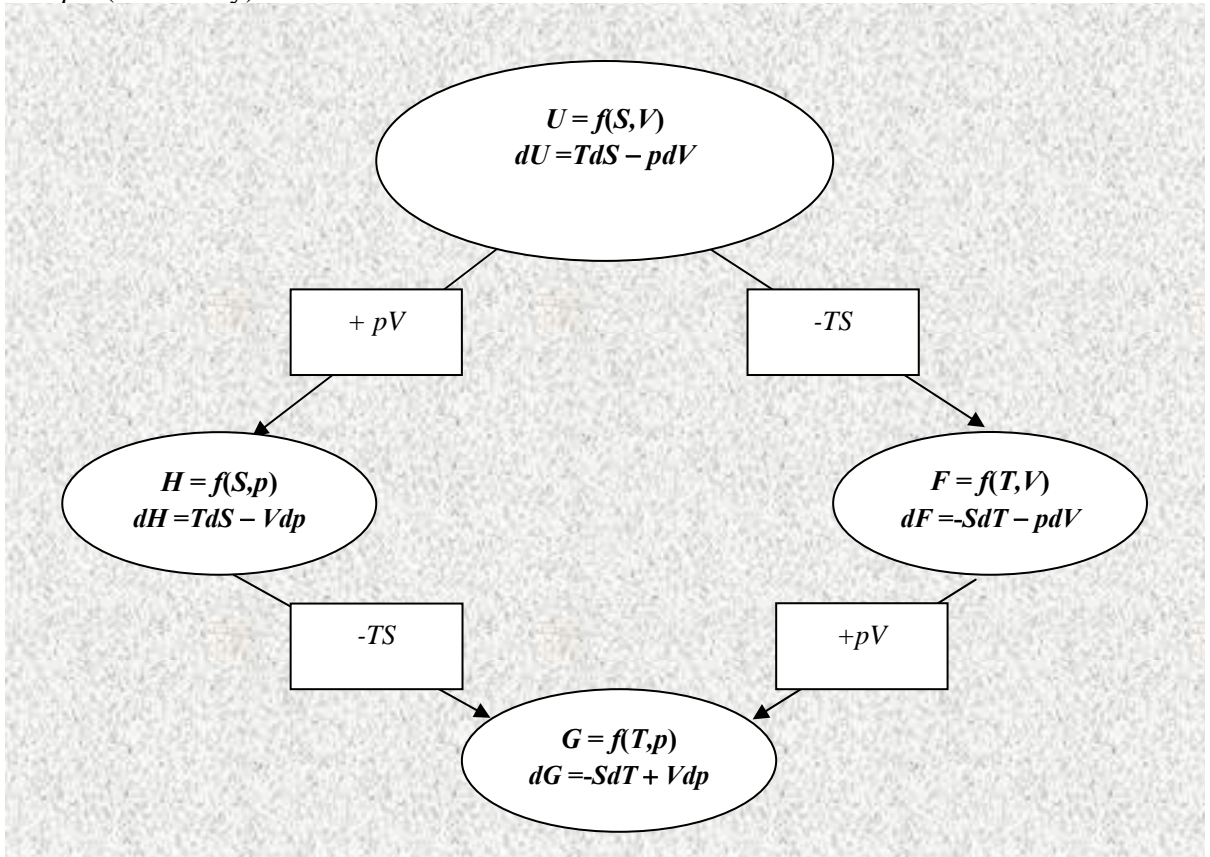
Абсолютные энтропии участников реакции при давлении, отличном от стандартного, находят следующим образом:

$$S_j(T, p) = S_j^\circ(T, p^\circ = 1) - \int_{p^\circ=1}^p \left(\frac{\partial V_j}{\partial T} \right)_p dp.$$

Характеристические функции. Термодинамические потенциалы.

Внутренняя энергия и энтропия относятся к классу *характеристических функций*. Функция называется характеристической, если все термодинамические свойства гомогенной системы могут быть выражены непосредственно через нее и ее частные производные по соответствующим переменным. Эти независимые переменные называют *естественными*. Характеристические функции, по определению, содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Но не все они одинаково удобны для решения конкретных задач. Так, некоторые из естественных переменных, например, энтропию, нельзя измерять (контролировать) в ходе какого-то процесса. Поэтому встает задача перехода от одних переменных к другим – экспериментально измеримым, но с условием сохранения характе-

ристичности самой функции. Такой переход осуществляют с помощью *преобразований Лежандра* (см. схему).



С помощью этих преобразований вводятся другие характеристические функции (в скобках указаны их естественные переменные):

- *энтальпия* $H(S, p, n) = U + pV$,
- *энергия Гельмгольца* $F(T, V, n) = U - TS$,
- *энергия Гиббса* $G(T, p, n) = U + pV - TS = H - TS = F + pV$.

Функции U, H, F, G называют также *термодинамическими потенциалами*. Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основными уравнениями термодинамики – фундаментальными уравнениями Гиббса*:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{i \neq j}} dn_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_{i \neq j}} dn_i = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i,$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{i \neq j}} dn_i = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i \neq j}} dn_i = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i,$$

где химический потенциал

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

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества и постоянстве естественных переменных и количеств остальных веществ.

Если в системе совершается несколько видов работ, связанных с переносом вещества, то для описания равновесных состояний вместо химического потенциала используют понятие «*полный потенциал*», который помимо химического включает дополнительные вклады от этих видов работ. Например, при изменении электрического заряда системы на dq её внутренняя энергия изменяется на ϕdq , где ϕ – электрический потенциал. Но заряд нельзя перемещать без материального носителя, поэтому, используя условие сохранения заряда $q = F \sum_i z_i n_i$ (F – число Фарадея), фундаментальное уравнение для U следует переписать в виде:

$$dU = TdS - pdV + \phi dq + \sum_i \mu_i dn_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \phi F \sum_i z_i dn_i = \\ = TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i .$$

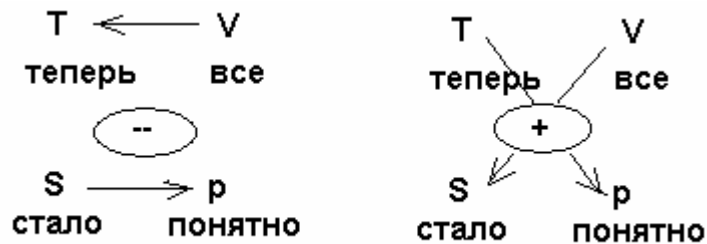
В этом случае полный (электрохимический) потенциал i -го вещества $\bar{\mu}_i$ имеет вид:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}$$

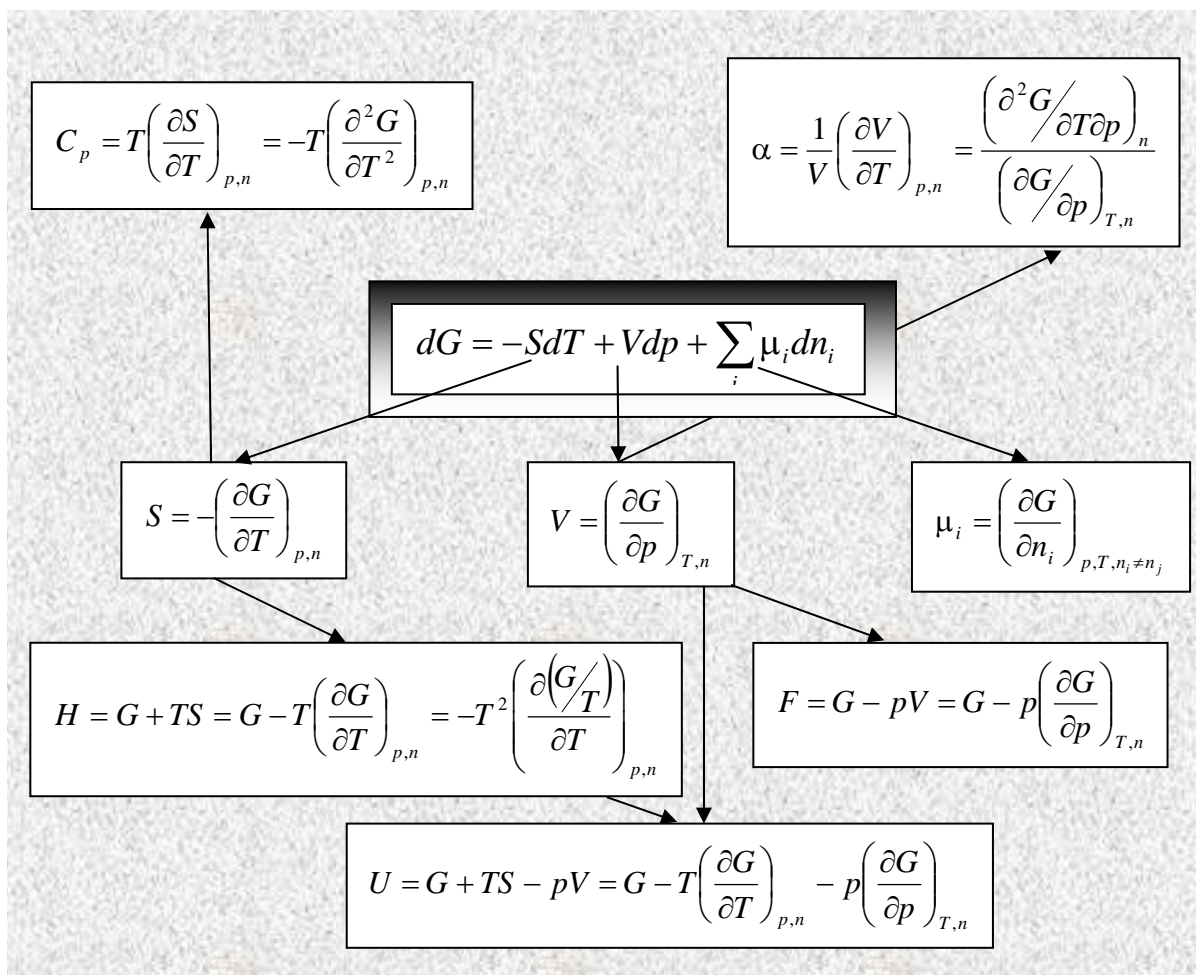
Зная любой из потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы. Для этого используют *соотношения Максвелла*, в основе вывода которых лежит равенство смешанных производных характеристических функций:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

Мнемоническое правило для запоминания



Свойство характеристичности термодинамической функции – энергии Гиббса – проиллюстрировано на следующей схеме.



Характеристические функции как критерии направленности процессов

Согласно второму закону термодинамики при протекании самопроизвольных процессов в изолированных системах энтропия системы либо возрастает (необратимый процесс) либо остается неизменной (обратимый). Большинство химических реакций осуществляют в изотермических условиях при постоянстве давления или объема. Поэтому для использования второго начала в повседневной химической практике надо перейти от изолированных к закрытым системам.

Рассмотрим следующий случай: в системе совершается изотермический процесс и при этом ее объем не изменяется. Также отсутствуют все остальные виды работ ($\delta W_{\text{полез}} = 0$), что обеспечивается отсутствием внешних обобщенных сил, действующих на границы нашей системы. Для обеспечения изотермичности система должна находиться в тепловом контакте с источником теплоты. Этот источник можно включить в расширенную изолированную систему. Так как $V_{\text{сист}} = \text{const}$, то

$$Q_{\text{сист}} = \Delta U_{\text{сист}} = -Q_{\text{ист.}}$$

Тогда при теплообмене энтропия источника теплоты изменится на

$$\Delta S_{\text{источ.}} = -\frac{\Delta U_{\text{сист.}}}{T}.$$

Общее изменение энтропии всех участников процесса в расширенной изолированной системе составит:

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta U_{\text{сист.}}}{T}, \quad dT = 0, \quad dV = 0, \quad W_{\text{полез}} = 0$$

В соответствии со 2-м законом термодинамики

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S_{\text{сист}} - \frac{\Delta U_{\text{сист}}}{T} \geq 0$$

Последнее неравенство равносильно

$$\Delta U_{\text{сист}} - T\Delta S_{\text{сист}} \leq 0 \qquad \Delta(U - TS)_{\text{сист}} \leq 0 \qquad \Delta F_{\text{сист}} \leq 0$$

Т.е. при протекании самопроизвольных процессов в закрытой системе при постоянстве объема и отсутствии полезной работы энергия Гельмгольца системы убывает в ходе необратимого процесса и остается неизменной при обратимом характере процесса.

Аналогичные рассуждения можно провести и для системы, в которой реализуется изотермический процесс при постоянном давлении. Таким образом, условие возрастания энтропии в изолированной системе эквивалентно убыванию одного из термодинамических потенциалов (U, H, F, G) системы при фиксированных естественных переменных. В состоянии равновесия соответствующие термодинамические потенциалы достигают минимального значения.

Расчет изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в различных процессах

1) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры

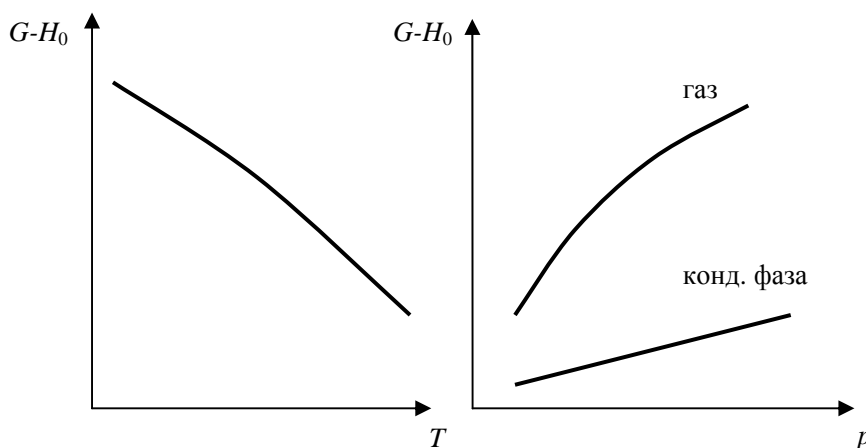
Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от температуры в закрытых системах может быть определена с помощью фундаментальных уравнений:

$$dF = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

Функции F и G являются функциями состояния, для них:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S_V, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_p.$$

Для интегрирования этих уравнений надо знать температурную зависимость энтропии, которая определяется теплоемкостью системы. График зависимости энергии Гиббса от температуры в предположении линейной температурной зависимости теплоемкости приведен на рисунке.



2) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изотермическом расширении или сжатии.

Зависимость энергии Гиббса и Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре может быть определена интегрированием производных:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

Для восстановления вида этой зависимости необходимо знать уравнение состояния фазы. Так, для идеального газа

$$F(V_2) - F(V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2},$$

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.12.6)$$

Если $p_1 = p^\circ = 1$ бар, то говорят о *стандартной энергии Гиббса*, G°

$$G(p) - G^\circ(p^\circ) = nRT \ln p.$$

3) Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при химической реакции.

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим три из них на примере энергии Гиббса.

I. По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то изменение энергии Гиббса в химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

равно

$$\Delta_r G_T = \sum \nu_i G_{A_i} = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T$$

В стандартных условиях

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i G_{A_i}^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

II. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{A_i}^\circ$$

или

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{A_i}^\circ - T \sum \nu_i S_{A_i}^\circ$$

Изменение энергии Гельмгольца химической реакции между идеальными газами связано с энергией Гиббса

$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT,$$

где $\Delta \nu$ – изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции. Для реакций в конденсированной фазе при небольших давлениях

$$\Delta_r G \cong \Delta_r F.$$

III. Стандартная энергия Гиббса реакции может быть рассчитана с помощью *стандартных приведенных потенциалов*:

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T},$$

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T},$$

где $G^\circ(T)$ – стандартное значение энергии Гиббса при температуре T , $H^\circ(0)$, $H^\circ(298)$ – стандартные значения энтальпии при температурах 0 и 298 К. Функции $\Phi^\circ(T)$ и $\Phi'^\circ(T)$ вычисляются для газов по молекулярным данным, а для конденсированных фаз – на основании экспериментальных данных по теплоемкости. Связь между приведенными потенциалами и стандартной энергией Гиббса реакции выражается соотношениями:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -T\Delta_r \Phi^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(0) = -T \left[\sum_{\text{прод}} \nu_j \Phi_j^\circ - \sum_{\text{реак}} \nu_i \Phi_i^\circ \right] + \Delta_r H^\circ(0),$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -T\Delta_r \Phi'^\circ(T) + \Delta_r H^\circ(298) = -T \left[\sum_{\text{прод}} \nu_j \Phi_j'^\circ - \sum_{\text{реак}} \nu_i \Phi_i'^\circ \right] + \Delta_r H^\circ(298),$$

где $\Delta_r H^\circ(0)$, $\Delta_r H^\circ(298)$ – стандартные энтальпии реакции при 0 и 298 К.