

Химическая термодинамика/2

(ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ)

Энтропия. Второй закон термодинамики

Энтропия S – это мера беспорядка ТД системы.

В **изолированной системе** энтропия является критерием самопроизвольности процесса.

Процессы протекают самопроизвольно в направлении увеличения энтропии.

$\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно

$\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно

$\Delta S > 0$ система находится в состоянии равновесия



S° – стандартная энтропия, Дж/моль*К

(в справочнике!)

Энтропия (S) есть логарифмическое выражение термодинамической вероятности существования системы.

$$s = k \cdot \ln W,$$

где k - постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К·моль.

$$[s] = \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Термодинамическая вероятность (W) – это число способов реализации данного состояния системы.

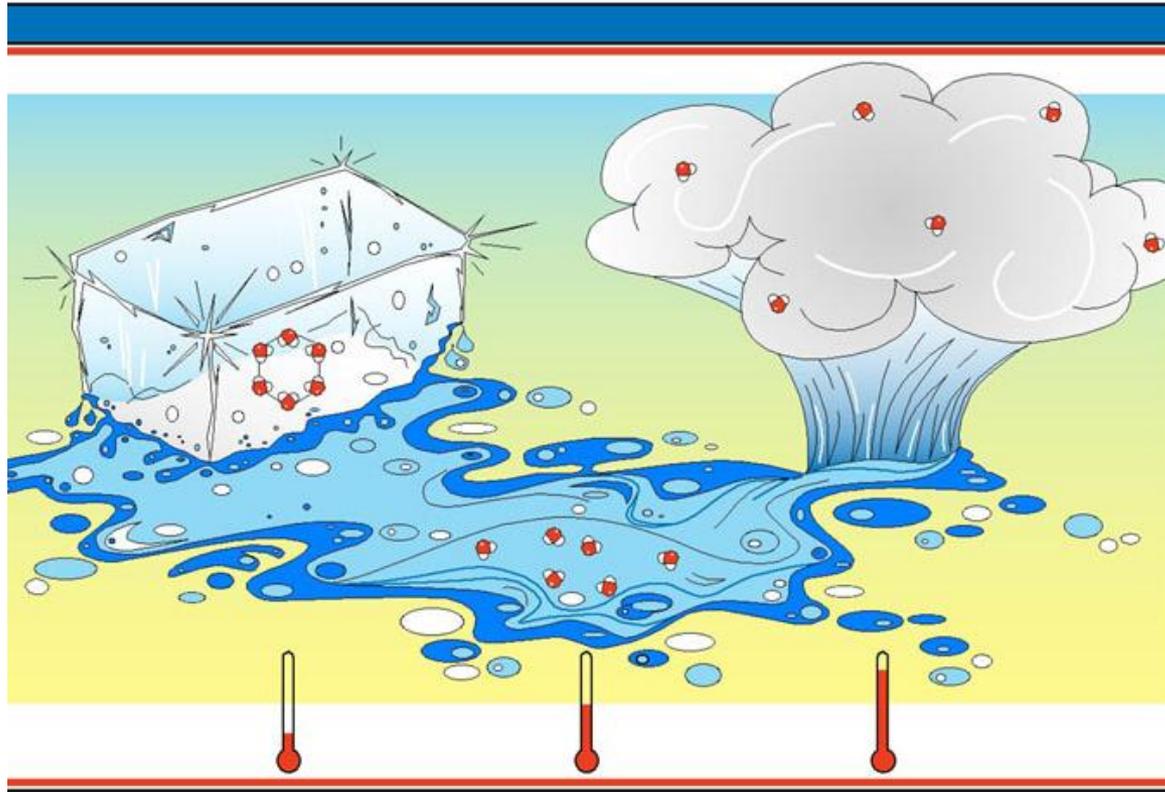
Термодинамическую вероятность можно рассчитать по формуле:

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2!}$$

N – общее число частиц

n – число частиц в данном состоянии

! – факториал



AGF

Третий закон термодинамики

Энтропия правильного кристалла стремится к 0 по мере приближения температуры к абсолютному 0

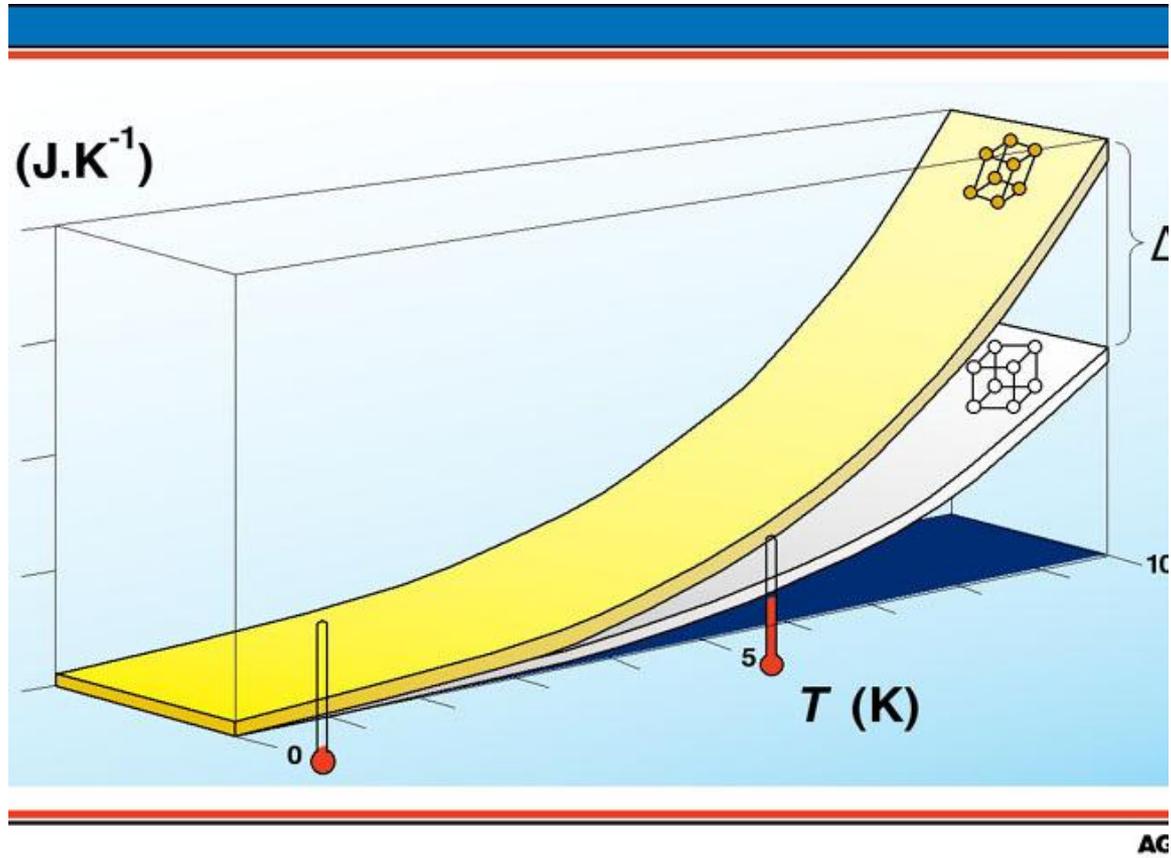
$$S_{T \rightarrow 0}^{\circ} \rightarrow 0$$

- энтропия не может быть отрицательной величиной;
- можно определить абсолютные значения энтропии для различных веществ.

Энтропия является функцией состояния.

Изменение энтропии при протекании химической реакции рассчитывается также как изменение энтальпии, по закону Гесса:

$$\Delta S^{\circ}_r = \sum S^{\circ}_{\text{продуктов}} - \sum S^{\circ}_{\text{исходных веществ}}$$



Закономерности изменения энтропии

Вещество	H ₂ O (к)	H ₂ O (ж)	H ₂ O (г)
S°, Дж/К·моль	39	70,1	188,7

Вещество	WCl ₂	WCl ₄	WCl ₆
S°, Дж/К·моль	130	207	254

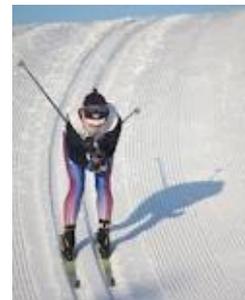
Вещество	С (алмаз)	С (графит)	W
S°, Дж/К·моль	2,44	5,7	64,9

Направление протекания химических процессов. Энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG – **энергия Гиббса** - функция состояния ТД системы, характеризующая возможность самопроизвольного протекания химического процесса.

$\Delta G < 0$ самопроизвольный процесс возможен, реакция протекает в прямом направлении



$\Delta G > 0$ **самопроизвольный процесс невозможен**, реакция не протекает в прямом направлении, но может протекать в обратном (если реакция обратимая).

$\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия.

$\Delta G > 0$ самопроизвольный процесс невозможен, реакция не протекает в прямом направлении, но может протекать в обратном (если реакция обратимая).

несамопроизвольный процесс



$\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия.



Температурная зависимость энергии Гиббса

- 1) Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ реакции возможны при любых T
- 2) Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ реакции невозможны при любых T
- 3) Во всех других случаях знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

ΔG°_r – стандартная энергия Гиббса реакции

ΔG°_f – стандартная энергия Гиббса образования
вещества

Если $\Delta G^{\circ}_f < 0$, то индивидуальное вещество **термодинамически устойчиво**, кроме того, такое соединение можно получить из простых веществ (**прямым синтезом**)

Например: $\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{S}) = -33,8$ кДж/моль

- 1) H_2S - термодинамически устойчиво.
- 2) Возможен синтез: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{к}) = \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

Если $\Delta G^{\circ}_f > 0$, то вещество термодинамически неустойчиво, его можно получить только косвенным путём.

Например: $\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{Se}) = 19,7$ кДж/моль

- 1) H_2Se - термодинамически неустойчиво.
- 2) Прямой синтез невозможен.