

• II zasada termodynamiki.

Według I zasady termodynamiki nie jest do pomyślenia proces, w którym energia wewnętrzna układu doznałaby zmiany innej, niż wynosi suma algebraiczna energii wymienionych z otoczeniem.

II zasada termodynamiki określa warunki, jakie muszą być spełnione, by niesprzeczny z I zasadą proces mógł rzeczywiście zachodzić.

Podstawowymi pojęciami w II zasadzie termodynamiki są: **procesy odwracalne i nieodwracalne.**

Proces, w którym parametry stanu (zmiennie układu) zmieniają swe wartości od $X_1, X_2, X_3...$ do $X_1', X_2', X_3'...$ jest odwracalny, jeżeli istnieje proces odwrotny, w wyniku którego zmiennie przyjmą z powrotem wartości X_1, X_2, X_3, \dots , przy czym proces odwrotny spełnia następujące warunki:

- 1) układ przechodzi w nim poprzez te same stany pośrednie, co w procesie pierwotnym, lecz w odwrotnej kolejności,
- 2) układ wymienia w tym procesie z otoczeniem ilości masy, ciepła i pracy różniące się jedynie znakiem od wymienionych w procesie pierwotnym.
- 3) po zakończeniu procesu odwrotnego nie pozostanie żaden ślad ani w układzie, ani też w jego otoczeniu.

Proces, który nie spełnia chociażby jednego z tych warunków, nazywamy procesem nieodwracalnym. Układowi, w którym przebiegł proces nieodwracalny, można wprowadzić na ogół przywrócić stan pierwotny, lecz dokonując tego wywoła się z konieczności trwałe zmiany w otoczeniu.

• Procesy samorzutne, nieodwracalne

Procesy samorzutne np:

- rozprężanie gazu przeciwko stałemu ciśnieniu lub do próżni (przy powtórny sprężaniu trzeba użyć więcej pracy niż jej zyskuje w procesie rozprężania),
- przepływ ciepła między dwiema częściami układu o różnych temperaturach, p-rzepływ masy pomiędzy dwoma obszarami, w których stężenia są różne (dyfuzja), reakcje chemiczne np. samorzutne utlenianie metali są procesami nieodwracalnymi.

Chcąc przywrócić stan pierwotny należałoby dokonać ingerencji z zewnątrz, która musiałaby pozostawić trwałe ślady w otoczeniu.

*Proces odwracalny, mimo że w praktyce nie daje się zrealizować, jest pomyślany, jako graniczny przypadek procesu rzeczywistego. Procesem odwracalnym będzie każdy proces **qasi-statyczny**, w którym układ zmienia swój stan poprzez nieskończony ciąg stanów równowagi.*

Siłą napędową procesów samorzutnych jest tendencja energii i materii do zwiększania stanu nieuporządkowania.

Miarą stopnia nieuporządkowania materii i energii jest funkcja stanu zwana entropią, S .

Matematyczne ujęcie **II zasady termodynamiki** za pomocą nowej funkcji stanu, **entropii S** , wprowadził (R.Clausius 1852)

Zmianę entropii ΔS układu definiuje się jako stosunek ciepła, odwracalnie wymienionego z otoczeniem, do temperatury w której odbywa się wymiana.

Gdy układ zamknięty o temp. T , (jednakowej w każdym punkcie, wymienia z otoczeniem w procesie odwracalnym ciepło Q_{el} , wówczas entropia tego układu zmienia się o wartość dS równą:

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} \quad [\text{J/K}] \quad (\text{proces odwracalny})$$

Entropia jest jednoznaczną funkcją parametrów stanu, tzn. zmiana entropii spowodowana przebiegiem jakiegoś procesu określona jest wartościami zmiennych stanu układu na początku i na końcu procesu niezależnie od tego, czy proces był odwracalny, czy nieodwracalny.

Wprowadzenie pojęcia funkcji S - entropii daje możliwości odróżnienia procesów odwracalnych i nieodwracalnych. Kryterium, umożliwiającym takie rozpoznanie jest porównania zmian jakich doznała entropia układu ΔS w wyniku procesu z obliczoną dla tego procesu całką z ilorazu $\frac{Q_{el}}{T}$, gdzie Q_{el} oznacza ciepło wymienione przez układ z otoczeniem.

Jeżeli układ zmienia swój stan w dowolnym procesie nieodwracalnym, podczas którego wymienia z otoczeniem w temp. T ciepło Q_{el} , to zmiana entropii układu w każdym, nieskończenie małym etapie procesu spełnia warunek:

$$dS < \frac{Q_{el}}{T} \quad (\text{proces nieodwracalny})$$

W dowolnym procesie samorzutnym spełniona jest dla rozpatrywanego układu nierówność:

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

gdzie znak równości odnosi się do procesów odwracalnych, znak nierówności do procesów nieodwracalnych, samorzutnych.

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} \text{ oznacza się symbolem } d_i S$$

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} - \overset{def}{=} d_i S$$

$d_i S$ nazywa się **produkcją entropii** związaną z przebiegiem procesu.

W procesie odwracalnym produkcja entropii $d_i S = 0$

W procesie samorzutnym $d_i S > 0$

• Sens fizyczny równań II zasady termodynamiki

Równania II zasady termodynamiki:

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} \geq 0, \quad d_i S \geq 0, \quad dS - \frac{Q_{el}}{T} \geq d_i S$$

można ująć w następujących stwierdzeniach:

Entropia dowolnego układu, w dowolnym elementarnym procesie może się zmieniać z dwóch powodów: **transportu entropii** z otoczenia, którego wielkość jest określona ilorazem $\frac{Q_{el}}{T}$ oraz produkcji entropii wewnątrz układu $d_i S$.

1. W procesach odwracalnych produkcja entropii jest równa zero i zmiana entropii układu jest równa transportowi entropii, a zatem równa co do wielkości i przeciwna co do znaku zmianie entropii otoczenia. Sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest równa zero.

$$dS_{ukt} + dS_{ot} = 0$$

2. W procesach nieodwracalnych produkcja entropii jest zawsze dodatnia i sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia, razem wziętych jest większa od zera.

$$dS_{ukt} + dS_{ot} > 0$$

3. W układzie izolowanym adiabatycznie mogą przebiegać samorzutnie tylko takie procesy, które zwiększają jego entropię.
4. Entropia układu nie izolowanego może w wyniku procesu samorzutnego maleć, równocześnie jak rośnie (bardziej) entropia otoczenia; sumaryczna entropia układu i otoczenia, razem wziętych zwiększa się.

- **Teoremat Nernsta i postulat Plancka - III zasada termodynamiki**

Druga zasada termodynamiki mówi, że w procesie odwracalnym w układzie zamkniętym zmiana entropii układu wynosi:

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

Równanie to jest definicją różniczki entropii. Całkując je otrzymujemy wyrażenie na entropię:

$$S = \int \frac{Q_{el}}{T} + const$$

Do wartości entropii wchodzi bliżej nieznana stała całkowania. Sens fizyczny stałej całkowania staje się jasny gdy do obliczenia entropii posłużymy się równaniem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

gdzie $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ -oznacza cząstkową pochodną S względem T przy stałym p, stąd aby obliczyć

S - należy scałkować $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

$$S = \int_{(p)} \frac{C_p}{T} dT + const$$

Jeżeli całkowanie rozpoczniemy od temperatury zera bezwzględnego, wówczas stała całkowania oznaczać będzie entropię w temperaturze zera bezwzględnego.

Entropia w temperaturze T będzie zatem dana wyrażeniem:

$$S = \int_0^T C_p d \ln T + S_0$$

Wartości entropii w temperaturze zera bezwzględnego rozwiązuje teoremat Nernsta i Postulat Plancka zwany **III zasadą termodynamiki**.

Teoremat mówi, że w temperaturze zera bezwzględnego, entropia każdego ciała doskonale jednolitego i o skończonej gęstości wynosi zero

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{tzn. } S_0 = 0$$

Warunek doskonałej jednolitości dotyczy jednoznacznego uporządkowania cząsteczkowego, (stan makroskopowy realizowany przez jeden stan mikro).

Są to tzw. ciała plankowskie (kryształy mieszane, szkła, przechłodzone ciecze nie spełniają tego warunku).

Z postulatu tego wynika, że dla ciał plankowskich

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0, \quad \text{a także} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, T \rightarrow 0} = 0$$

współczynnik rozszerzalności termicznej ciał plankowskiego zbliża się do zera gdy $T \rightarrow 0$.

• Zmiany entropii w typowych procesach.

1. Izotermiczne rozprężenie (lub sprężanie) gazu doskonałego.

Z I zasady wynika, że zmiana energii układu równa jest sumie pracy i ciepła (wymienionych z otoczeniem):

$$\Delta U = Q + W$$

Gdy gaz doskonały rozpręża się izotermicznie ($T = \text{const}$) jego energia wewnętrzna nie zmienia się, gdyż średnia energia kinetyczna, a zatem całkowitą energią jest funkcją temperatury:

$$U = U_0 + \frac{3}{2}RT, \quad \text{gdzie } T = \text{constans}$$

czyli:
$$\Delta U = 0$$
$$Q + W = 0$$

Równość ta wskazuje, że aby zachować stałość temperatury gdy wykonuje on pracę należy doprowadzić do układu ciepło;

$$Q = -W$$

zmiana entropii wynosi:
$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{-W_{odw}}{T}$$

ponieważ
$$W_{odw} = - \int p dV = - nRT \ln \frac{V_k}{V_p}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_k}{V_p}$$

Entropia rośnie jeżeli $V_k > V_p$, tj. podczas izotermicznego rozprężania gazu (zgodnie z intuicją, im większa objętość tym większy stopień nieuporządkowania).

2. Ogrzewanie, oziębianie układu.

Drugim procesem, którego wpływ na entropię układu rozważamy jest zwiększanie temperatury układu.

Intuicyjnie w czasie ogrzewania entropia się zwiększa - ruch cząstek staje się bardziej intensywny, chaos cieplny większy.

Jeżeli założymy, że pojemność cieplna układu, nC_V , nie zależy od temperatury w interesującym nas zakresie temperatur, to zmiana entropii wywołana zmianą temperatury wynosi:

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} \quad \text{ponieważ} \quad Q_{el} = C_V dT$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT$$

Całkowita zmiana entropii towarzysząca zmianie temperatury T_p do T_k jest sumą (całką) tych nieskończenie małych zmian, ds (różniczki):

$$\Delta S = C_V \int_{T_p}^{T_k} \frac{1}{T} dT = C_V (\ln T_k - \ln T_p) = C_V \ln \frac{T_k}{T_p}$$

jeżeli $T_k > T_p$, $\Delta S > 0$ _____

3. Zmiana entropii w czasie przemian fazowych

Trzecim pospolitym procesem, dla którego obliczamy zmiany entropii jest zmiana stanu skupienia :np. topnienie, wrzenie, sublimacja

Intuicyjnie, gdy substancja topi się (lub wrze) entropia się zwiększa, gdyż cząsteczki tworzą mniej uporządkowane zespoły.

Ponieważ przemiany fazowe zachodzą pod stałym ciśnieniem, ciepło przemiany jest równe entalpii przemiany

Zmiana entropii towarzysząca np. stopieniu jednego mola substancji w temperaturze topnienia wynosi:

$$\Delta S_{\text{topnienia}} = \frac{\Delta H_{\text{topnienia}}}{T_{\text{topnienia}}}$$

ogólnie zmiana entropii towarzysząca przemianie fazowej $\Delta S_{p,f}$ wynosi:

$$\Delta S_{p,f} = \frac{\Delta H_{p,f}}{T_{p,f}}$$

Topnienie jest procesem endotermicznym, $\Delta H > 0$, wymaga dostarczenia ciepła, zatem entropia topnienia jest zawsze dodatnia, podobnie jak entropia parowania i sublimacji. Ujemną wartość ma natomiast entropia krzepnięcia, kondensacji.

• Standardowa entropia reakcji.

W wielu przypadkach trudno jest przewidzieć czy stan nieuporządkowania produktów jest mniejszy czy większy od tego jaki wykazywały substraty. Aby obliczyć zmianę entropii towarzyszącą reakcji chemicznej, możemy skorzystać z wyznaczonej entropii reagentów. Różnicę entropii produktów i substratów znajdujących się w stanie standardowym, nazywamy standardową entropią reakcji, ΔS° .

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

ν - bezwzględna wartość współczynnika stechiometrycznego.

• Energia swobodna i entalpia swobodna

Dla opisywania procesów zachodzących w stałej temperaturze i objętości lub stałej temperaturze i ciśnieniu (np. reakcje chemiczne, przemiany fazowe) wygodne jest wprowadzenie w miejsce ogólnego kryterium samorzutności procesu i stanu równowagi, pewnych kryteriów specjalnych. Wprowadza się dwie nowe funkcje termodynamiczne

1) **energię swobodną układu** (nazywaną również potencjałem termodynamicznym lub energią swobodną Helmholtza):

$$F \stackrel{\text{def}}{\rightarrow} U - TS \quad [\text{J}]$$

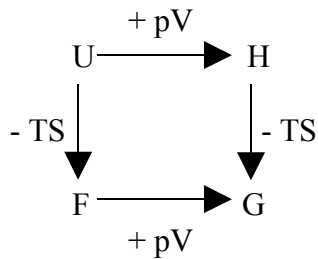
2) **entalpię swobodną układu** (nazywaną energią swobodną Gibbsa lub potencjałem termodynamicznym):

$$G \stackrel{\text{def}}{\rightarrow} H - TS \quad [\text{J}]$$

Energia swobodna F i entalpia swobodna G (potencjał termodynamiczny) są funkcjami stanu układu, co jak wiemy oznacza, że zmiany tych funkcji nie zależą od sposobu prowadzenia procesu a tylko od stanu końcowego i początkowego układu. Wartość tych funkcji jest określona jedynie z dokładnością do stałej addytywnej, podobnie jak wartość funkcji U i H .

Termodynamika zajmuje się tylko zmianami tych funkcji (przyrostami) ΔF i ΔG albo ich różniczkami dF i dG .

Związki między funkcjami termodynamicznymi przedstawia schemat



Łatwo z niego odczytać zależności, np.: $G = H - TS = U + pV - TS = F + pV$

Najczęściej przedstawia się U i F jako funkcje zmiennych T, V, n_i (lub T, V), a H i G jako funkcje temperatury, ciśnienia ilości moli lub postępu reakcji chemicznej zmiennych T, p, n_i (T, p, ξ).

Różniczkę zupełną funkcji G można przedstawić zgodnie z def. wzorem:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

według wcześniej poznanych wzorów

$$dH = Q_{el} + Vdp + W_{el}^0, \text{ gdzie } W_{el}^0 - \text{oznacza pracę nieobjętościową}$$

$$Q_{el} = TdS - Td_iS$$

Z tych trzech zależności otrzymujemy:

$$dG = TdS - Td_iS + Vdp + W_{el}^0 - TdS - SdT$$

$$\mathbf{dG = -SdT + Vdp + W_{el}^0 - Td_iS}$$

W podobny sposób otrzymujemy wzory na różniczki zupełne dF, dH i dU

$$\mathbf{dF = -SdT - pdV + W_{el}^0 - Td_iS}$$

$$\mathbf{dH = TdS + Vdp + W_{el}^0 - Td_iS}$$

$$\mathbf{dU = TdS - pdV + W_{el}^0 - Td_iS}$$

Wzory te zawierają treść obu zasad termodynamiki.

Entalpia swobodna G jest bardzo ważną funkcją termodynamiczną, gdyż zarówno ciśnienie jak i temperatura są zmiennymi, które możemy w łatwy sposób kontrolować.

Dla procesu odwracalnego : $Td_iS = 0$

zatem, zmiana entalpii swobodnej wynosi: $dG = -SdT + Vdp + W_{el}^0$

W przypadku braku pracy nieobjętościowej $dG = -SdT + Vdp$

W procesie izotermiczno – izobarycznym, zmiana entalpii swobodnej równa jest pracy nieobjętościowej : $dG = W_{el}^0$

a przypadku braku pracy nieobjętościowej

$$dG = 0$$

Powyższe wyrażenia pokazują, że zmiana entalpii swobodnej dG jest proporcjonalna do zmiany p i T . dlatego, entalpię swobodną najlepiej jest wyrazić jako funkcję T i p . Entalpia swobodna łączy w sobie konsekwencję I i II zasady termodynamiki w sposób szczególnie przydatny w zastosowaniach chemicznych.