

# DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

# Procesy odwracalne i nieodwracalne termodynamicznie, samorzutne i niesamorzutne

- Proces nazywamy termodynamicznie odwracalnym, jeśli bez spowodowania zmian w otoczeniu możliwy jest powrót układu do stanu początkowego, poprzez te same stany pośrednie, ale w odwrotnej kolejności.
- Odwracalność termodynamiczna oznacza konieczność nieskończenie powolnego przepływu energii.
- Procesu odwracalnego nie da się zrealizować w praktyce. Należy go traktować jako przypadek graniczny procesu rzeczywistego.

**Przykładem procesu odwracalnego są niegasnące drgania ciała zawieszonoego w próżni na idealnie sprężystej sprężynie. W rozpatrywanym układzie nie istnieje tarcie.**



# Procesy nieodwracalne

- **Proces nazywamy termodynamicznie nieodwracalnym, jeśli dla zrealizowania procesu w odwrotnym kierunku konieczna jest obecność jakiegokolwiek innego procesu kompensującego, związanego z wykonaniem pracy.**
- **W procesie nieodwracalnym energia jest przekazywana ze skończoną prędkością. Oznacza to, że część energii jest rozpraszana jako ciepło.**
- **Procesy rzeczywiste są na ogół procesami nieodwracalnymi, bo nie zachodzą nieskończenie powoli.**
  1. Doświadczenie pokazuje, że tarcia nie można wyeliminować.
  2. Tarcia zawsze towarzyszy wydzielanie ciepła.
  3. Ciepło to chaotyczny ruch cząsteczek .
  4. Chaotyczny ruch cząsteczek ciała nigdy nie spowoduje ruchu ciała jako całości.

Proces, który wykazuje tendencję do zachodzenia bez wykonywania pracy na układzie nazywamy samorzutnym.

- Uwaga! Samorzutność nie musi oznaczać, że proces zachodzi szybko.



- Proces, który nie wykazuje tendencji do zachodzenia nazywamy niesamorzutnym.

*Aby zaszedł proces niesamorzutny konieczne jest dostarczenie energii do układu pod postacią pracy, czyli konieczne jest wykonanie pracy na układzie.*



Przykłady procesów niesamorzutnych:

- kompresja gazu
- przepływ ciepła od ciała zimnego do ciepłego

Wszystkie procesy, które zachodzą samorzutnie, są procesami nieodwracalnymi termodynamicznie.

Kryterium odwracalności termodynamicznej

Entropia układów izolowanych wzrasta, jeżeli zachodzą w nich procesy nieodwracalne lub pozostaje stała, jeśli zachodzą w nich procesy odwracalne. Entropia układów izolowanych nigdy nie maleje.

$$\Delta S_{całk} \geq 0$$

*Nierówność Clausiusa jest jednym ze sposobów formułowania II zasady termodynamiki*



Pojęcie entropii umożliwia odróżnienie procesów odwracalnych i nieodwracalnych. Aby określić charakter procesu należy porównać zmianę entropii układu w wyniku tego procesu ze zmianą entropii otoczenia spowodowaną procesem.

$$\Delta S_{\text{całk}} = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otoczenie}}$$

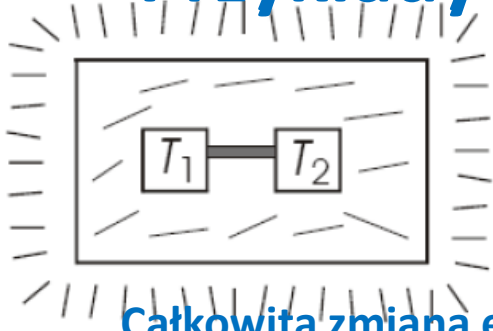
**Procesy odwracalne**

$$\Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}} = 0$$

**Procesy nieodwracalne**

$$\Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}} > 0$$

# Przykłady 1. Proces wyrównania temperatur



Odizolowane od otoczenia, dwie sztabki złota o masie  $m$  każda i temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ ,  $T_1 > T_2$ , znajdują się w kontakcie termicznym.

Całkowita zmiana entropii jest sumą zmiany entropii sztabki gorącej  $\Delta S_1$  i zmiany entropii sztabki zimnej  $\Delta S_2$ .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_k} \frac{n_1 \cdot \overline{c_p} \cdot dT}{T} + \int_{T_2}^{T_k} \frac{n_2 \cdot \overline{c_p} \cdot dT}{T} \approx n_1 \cdot \overline{c_p} \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_1}\right) + n_2 \cdot \overline{c_p} \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_2}\right)$$

Temperatura końcowa  $T_k$  z bilansu cieplnego, gdy  $p = \text{const}$

$$q_{\text{pobrane}} + q_{\text{oddane}} = 0$$

$$n_1 \cdot \overline{c_p} \cdot (T_k - T_1) + n_2 \cdot \overline{c_p} \cdot (T_k - T_2) = 0$$

$$T_k = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

**WNIOSEK:** Proces wyrównania temperatur jest nieodwracalny termodynamicznie.

$$\Delta S_1 = n_1 \overline{c_p} \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} < 0$$

$$\Delta S_2 = n_2 \overline{c_p} \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} > 0$$

$$\Delta S = n \overline{c_p} \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) > 0$$

Zmiana entropii podukładu może być ujemna, ale zmiana entropii układu izolowanego jako całości jest dodatnia.



## Rozprężanie izotermiczne przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu (nieodwracalne)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}}$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = \int_p^k \frac{q_{el}}{T} = \int_p^k \frac{(-w_{el})}{T} = \frac{1}{T} \cdot \int_p^k p dV = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_p}{p_k}\right)$$

$$\Delta S_{\text{otocz}} = \frac{q_{\text{otocz}}}{T} = \frac{-q_{\text{układ}}}{T} = \frac{w_{\text{obj}}}{T} = -n \cdot R \cdot \left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right) \quad \begin{array}{l} w_{\text{obj}} = -p_k \Delta V \\ V_k = nRT/p_k \end{array}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_p}{p_k}\right) - n \cdot R \cdot \left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right) > 0$$

Całkowita zmiana entropii, układu i otoczenia jest dodatnia.

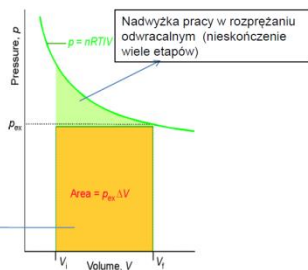
**Rozprężanie przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu jest nieodwracalne termodynamicznie.**

# Rozprężanie izotermiczne odwracalne

$$w_{\max}^{\text{obj}} = \int_{V_p}^{V_k} (-p_z) dV = - \int_{V_p}^{V_k} \frac{RT}{V} dV$$

$$w_{\max}^{\text{obj}} = -RT \ln \frac{V_k}{V_p} \equiv -RT \ln \frac{p_p}{p_k}$$

Praca w rozprężaniu jednostopniowym przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu (proces nieodwracalny)



$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}}$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = \int_p \frac{q_{el}}{T} = \int_p \frac{(-w_{el})}{T} = \frac{1}{T} \cdot \int_p p dV = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_p}{p_k} \right)$$

$$\Delta S_{\text{otocz}} = \frac{q_{\text{otocz}}}{T} = \frac{-q_{\text{układ}}}{T} = \frac{w_{\text{obj}}^{\max}}{T} = -n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_p}{p_k} \right)$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_p}{p_k} \right) - n \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_p}{p_k} \right) = 0$$

**Całkowita zmiana entropii układu i otoczenia jest równa zero**

**Proces jest odwracalny termodynamicznie**

# Obliczanie pracy objętościowej dla gazu doskonałego

$$pV=RT$$



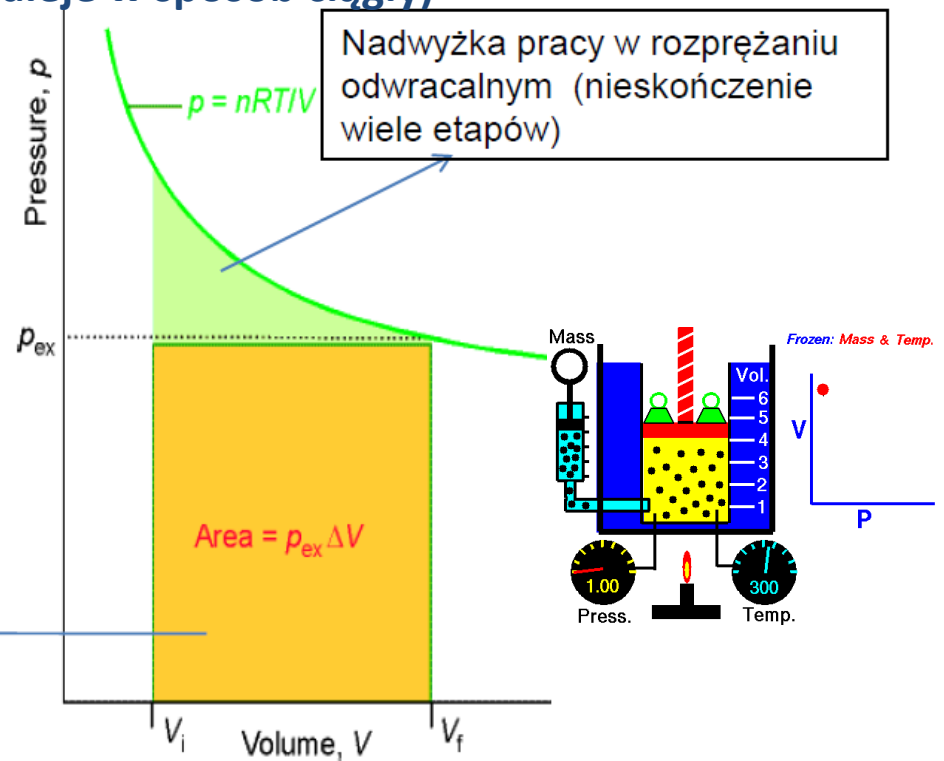
$$w^{obj} = \sum w_{el}^{obj} = \int_{V_p}^{V_K} (-p_Z) dV$$

Maksymalna praca jest wykonywana, gdy gaz rozpręża się przez nieskończenie wiele stanów pośrednich. Wtedy różnica ciśnienia gazu i ciśnienia działającego na tłok jest nieskończenie mała (ciśnienie zewnętrzne maleje w sposób ciągły)

$$w_{max}^{obj} = \int_{V_p}^{V_k} (-p_Z) dV = - \int_{V_p}^{V_k} \frac{RT}{V} dV$$

$$w_{max}^{obj} = -RT \ln \frac{V_k}{V_p} \equiv -RT \ln \frac{p_p}{p_k}$$

Praca w rozprężaniu jednostopniowym przeciwko zewnętrznemu ciśnieniu (proces nieodwracalny)



# Entropia

W ramach II zasady termodynamiki zmiana entropii (w procesach kwazistatycznych) jest zdefiniowana przez swoją różniczkę zupełną jako:

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

gdzie:

$T$  – temperatura bezwzględna,

$\delta Q$  – ciepło elementarne, czyli niewielka ilość ciepła dostarczona do układu (wyrażenie Pfaffa).

Entropię pewnego stanu termodynamicznego  $P$  można wyznaczyć ze wzoru:

$$S(P) = \int_0^{T_P} \frac{C(T) dT}{T}$$

gdzie

$C$  – pojemność cieplna,

$T_P$  – temperatura w stanie  $P$ .

# Przemiana fazowa w temperaturze przemiany

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}}$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = \frac{\Delta H_{\text{pf}}}{T_{\text{pf}}} = \frac{\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{top}}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{otocz}} = \frac{q_{\text{otocz}}}{T_{\text{otocz}}} = \frac{-\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{top}}} < 0$$

$$\Delta S = 0$$

Topienie lodu w temperaturze 0 °C i pod ciśnieniem 1 atm

Przemiana fazowa w temperaturze przemiany jest procesem odwracalnym termodynamicznie.

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- ( $dH = dU + pdV = q$ , bo  $dU = q + w = q - pdV$ )

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

# Entropia przemian izobarycznych gazów doskonałych

- Entropia przemian izobarycznych gazów doskonałych

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \overline{c_p} \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right)$$

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- $(dH = dU + pdV = q)$ , bo  $dU = q + w = q - pdV$
- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

$$p = \text{const}$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T \neq 0$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T \neq 0$$

$$w_{\text{obj}} \neq 0$$

# Entropia przemian izochorycznych gazów

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_v \cdot \ln \left( \frac{T_k}{T_p} \right)$$

$$V = \text{const}, w_{\text{obj}} = 0$$

$$\Delta U = n c_v \Delta T \neq 0$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T \neq 0$$

$$\Delta Q = \Delta U$$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- ( $dH = dU + pdV = q$ , bo  $dU = q + w = q - pdV$ )
- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

# • Entropia przemian adiabatycznych gazów

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- $(dH = dU + pdV = q, \text{ bo } dU = q + w = q - pdV)$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

$$dU = T \cdot dS - p dV$$

$$T dS = n c_v dT + p dV$$

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} ; \quad \text{całkujemy} \quad \int_{s_o}^s dS = \int_{T_o}^T n c_v \frac{dT}{T} + \int_{V_o}^V nR \frac{dV}{V}$$

$$S - S_o = n c_v \ln T - n c_v \ln T_o + nR \ln V - nR \ln V_o$$

$$S(T, V) = S(T_o, V_o) + n \left[ c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{V}{V_o} \right]$$

**równanie to zależy tylko od wartości początkowych i końcowych.**

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_v \ln \left( \frac{T_k}{T_p} \right) + n \cdot R \ln \left( \frac{V_k}{V_p} \right)$$



# Entropia przemian gazów doskonałych - zestawienie

- Entropia przemian izobarycznych gazów doskonałych

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_p \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right)$$

- Entropia przemian adiabatycznych gazów

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_v \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) + n \cdot R \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right)$$

- Entropia przemian izochorycznych gazów

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_v \cdot \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right)$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = n \cdot \bar{c}_p \ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_p}{p_k}\right)$$

- Entropia przemian izotermicznych gazów

$$\Delta S_{\text{układ}} = \frac{1}{T} \cdot \int_p^k \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_p}{p_k}\right)$$

# Przemiana fazowa w temperaturze wyższej niż $T_{pf}$

Topienie lodu w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 atm

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układ}} + \Delta S_{\text{otocz}}$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = \frac{\Delta H_{\text{pf}}}{T_{\text{pf}}} = \frac{\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{top}}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{otocz}} = \frac{q_{\text{otocz}}}{T_{\text{otocz}}} = \frac{-\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{otocz}}} < 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{top}}} - \frac{\Delta H_{\text{top}}}{T_{\text{otocz}}} > 0$$

**Całkowita zmiana entropii, układu i otoczenia jest dodatnia co oznacza że topienie lodu w temperaturze 25 °C jest nieodwracalne termodynamicznie**

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- ( $dH = dU + pdV = q$ , bo  $dU = q + w = q - pdV$ )

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

# Entropia przemian gazów doskonałych - zestawienie

- Entropia przemian fazowych w temperaturze przemiany fazowej ( $p = p_{pf} = const, T = T_{pf} = const$ )

$$\Delta S_{\text{układ}} = \int_p^k \frac{q_{el}}{T_{pf}} = \frac{1}{T_{pf}} \cdot \int_p^k q_{el} = \frac{q_{pf}}{T_{pf}}$$

$$\Delta S_{\text{układ}} = \frac{\Delta H_{pf}}{T_{pf}} \quad p = const$$

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \rightarrow$$

- ( $dH = dU + pdV = q$ , bo  $dU = q + w = q - pdV$ )
- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

# Entalpia swobodna

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

Entalpia swobodna

$$\Delta G = G_k - G_p$$

Entalpia swobodna procesu

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(T \cdot S)$$

W warunkach ustalonej temperatury i ustalonego ciśnienia  
równego ciśnieniu standardowemu 1 atm

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Entalpia procesu

$$\Delta H^\circ = H_k^\circ - H_p^\circ$$

Entropia procesu

$$\Delta S^\circ = S_k^\circ - S_p^\circ$$

# Entalpia swobodna reakcji chemicznej

Standardowa entalpia swobodna reakcji jest to zmiana entalpii swobodnej towarzysząca przemianie substratów w ich stanie standardowym w produkty w stanie standardowym

# Sposoby obliczania entalpii swobodnej reakcji chemicznej

## I sposób

- obliczenia z wykorzystaniem standardowych molowych entalpii swobodnych tworzenia :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu_j \cdot \Delta_{\text{tw}} \bar{G}_i^0 - \sum_{\text{substraty}} \nu_i \cdot \Delta_{\text{tw}} \bar{G}_i^0$$

Standardowa molowa entalpia swobodna tworzenia jest to entalpia swobodna reakcji tworzenia substancji w jej stanie standardowym z pierwiastków w ich stanach standardowych

# Standardowa molowa entalpia swobodna tworzenia

Standardowa molowa entalpia swobodna tworzenia jest to entalpia swobodna reakcji tworzenia substancji w jej stanie standardowym z pierwiastków w ich stanach standardowych

- Wartości standardowych molowych entalpii swobodnych tworzenia  $\overline{\Delta G_{tw}^{\circ}}$  dla temperatury 25 °C podawane są w tablicach termodynamicznych
- Wartości dla pierwiastków są równe zero.
- 
- Substancje o dodatniej wartości  $\overline{\Delta G_{tw}^{\circ}}$  są termodynamicznie nietrwałe, np. dla ozonu +163,2 kJ·mol<sup>-1</sup>.
- Substancje o ujemnej wartości  $\overline{\Delta G_{tw}^{\circ}}$  są termodynamicznie trwałe, np. dla ciekłej wody -237,13 kJ·mol<sup>-1</sup>

# Sposoby obliczania entalpii swobodnej reakcji chemicznej

(II sposób)

- Standardową entalpię swobodną danej reakcji można obliczyć z definicji wykorzystując standardowe wartości entalpii i entropii reakcji:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu_j \cdot \overline{\Delta_{\text{tw}} H_j^\circ} - \sum_{\text{substraty}} \nu_i \cdot \overline{\Delta_{\text{tw}} H_i^\circ} \qquad \Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu_j \cdot \overline{S_j} - \sum_{\text{substraty}} \nu_i \cdot \overline{S_i}$$

**Równanie Gibbsa-Helmholtza**

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G}{T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H(T)}{T^2}$$



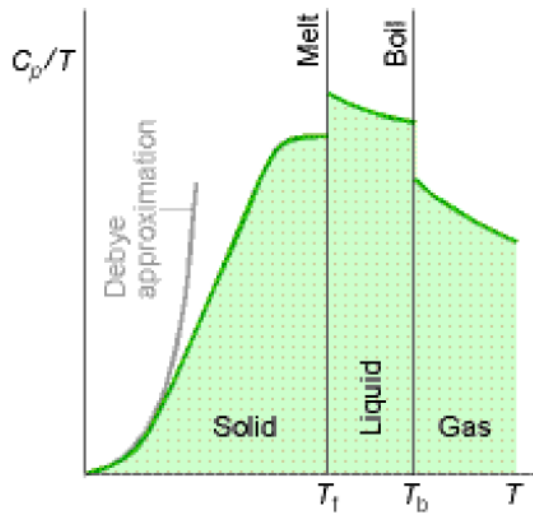
*W tablicach termochemicznych podane są wartości standardowych molowych entropii dla temperatury 298 K - są to wartości bezwzględne.*

**Standardowe molowe entropie  
dla wybranych ciał stałych, cieczy i gazów**

<u>Ciała stałe</u>	$\bar{S}^{\circ}(298)$ (J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Grafit	5,7
Diament	2,4
Jod	116,1
NaCl	72,13
Sacharoza	360,2
<u>Ciecze</u>	
Rtęć	76,0
Woda	69,9
Benzen	173,3
<u>Gazy</u>	
Hel	126,2
Wodór	130,7
Dwutlenek węgla	213,7
Metan	186,3
Amoniak	192,3

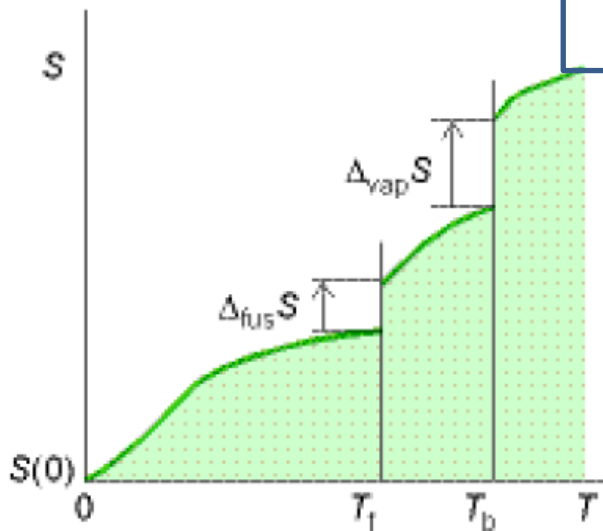
Obliczenie wartości entropii pierwiastka lub związku chemicznego w temperaturze 298 K wymaga znajomości:

- temperatur i entalpii przemian fazowych
- zależności ciepła  $c_p$  od temperatury dla wszystkich faz, które występują w przedziale temperatur od 0 K do 298 K



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

$$S_{298}^{\circ} = S(0) + \int_0^{T_{top}} \frac{C_{p,s}}{T} dT + \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} + \int_{T_{top}}^{T_{wz}} \frac{C_{p,c}}{T} dT + \frac{\Delta H_{par}}{T_{par}} + \int_{T_{wz}}^{298} \frac{C_{p,g}}{T} dT$$



Standardowe wartości molowe dla temperatury 298 K są stabilizowane