

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной части

к.ф.н. доцент С.У.Алиев

« 02 » _____ 2016 г.

5510500 – Фармация

511100 – Профессиональное образование

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Ташкент 2016

Составитель: кандидат фармацевтических наук, доцент М.М.Курбанова

Рецензенты:

Профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии
Ташкентского химико-технологического института д.х.н. А.С.Сидиков

Профессор кафедры токсикологической, органической и биологической
д.х.н. А.Каримов

Тексты лекций составлены на основе ГОС и соответствуют типовой
программе утвержденной 28 июня 2014 года и рабочей программе
утвержденной 1 июля 2015 года.

Тексты лекций обсуждены на заседании кафедры (протокол № 5 от 24
декабря 2015г.) и представлен на рассмотрение методического совета

Профессор кафедры



С.Н.Аминов

Тексты лекций рассмотрен на методическом совете института (Протокол №4
от 29 декабря 2015г.) и предложен на рассмотрение ученому совету
института

Председатель методического совета



С.У.Алиев

Утвержден на ученом совете института и предложен на издание (Протокол № ⁰⁶
от 15 января 2016г.)

Секретарь ученого совета



В.Р.Хайдаров

Лекция 2

II закон термодинамики. Энтропия. Термодинамические потенциалы

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛЕКЦИИ

<i>Учебное время: 2 часа</i>	<i>Количество студентов:</i>
<i>Форма учебного занятия</i>	<i>Информационная лекция</i>
<i>План учебного занятия:</i>	1. Направление процессов 2. II закон термодинамики 3. Энтропия. 4. Термодинамические потенциалы
<i>Цель учебного занятия :</i>	Ознакомить студентов условиями самопроизвольности процессов, коэффициентом полезного действия, дать понятие об энтропии. А также количественными мерами измерения энтропии и свободной энергии.
<i>Педагогические задачи:</i> 1. Ознакомит формулировкой и математическим выражением II закона ТД. 2. Объясняет на что израсходуется теплота, отданная системе. 3. Объясняет смысл термина «энтропия» на примерах 4. Показывает вычислением, как можно измерить термодинамических потенциалов и указать на направление реакции.	<i>Результаты учебного действия:</i> <i>Студенты узнают:</i> 1) Могут сформулировать II закон ТД, понимают его смысл . 2) Смогут написать математические формулы II закона ТД. 3) Понимают, что теплота не переходит полностью в работу и могут доказать. 4) Рассчитают энтропию и свободную энергию химических реакций и предсказывают её направление.
<i>Метод обучения:</i>	Лекция, мозговой штурм, БББ.
<i>Форма обучения:</i>	Коллективная
<i>Средства обучения:</i>	Текст лекции, проектор или компьютер

Условия обучения:	Аудитория, оснащенная техническими средствами.
Мониторинг и оценка:	БББ таблица.

Ключевые слова: коэффициент полезного действия, энтропия, свободная энергия, связанная энергия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.

Список литературы:

1. Евстратова К.И. и др., Физическая и коллоидная химия. - М., Высшая школа, 1990
2. Ершов Ю.А., Попков В.А. и др. Общая химия. -М., Высшая школа, 2010.

Второй закон термодинамики

II закон термодинамики указывает направление самопроизвольных процессов (смещение газов, переход теплоты от более горячего тела к более холодному).

Исследуя, условия превращения теплоты в работу в 1924 году С. Карно установил и дал формулировку II закона термодинамики: “В тепловых машинах количество теплоты, полученное от источника теплоты, не может полностью переходить в работу, часть её передается холодильнику”.



Коэффициент полезного действия тепловой машины выражается:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$$

Q_1 – теплота полученная от источника теплоты;

Q_2 – теплота переданная холодильнику;

T_1 – температура источника теплоты;

T_2 – температура холодильника

$Q_1 - Q_2 = A$ - теплота, превращенная в работу .

Коэффициент полезного действия не зависит от природы рабочего тела, а определяется разницей температур. Исходя из этого, можно написать:

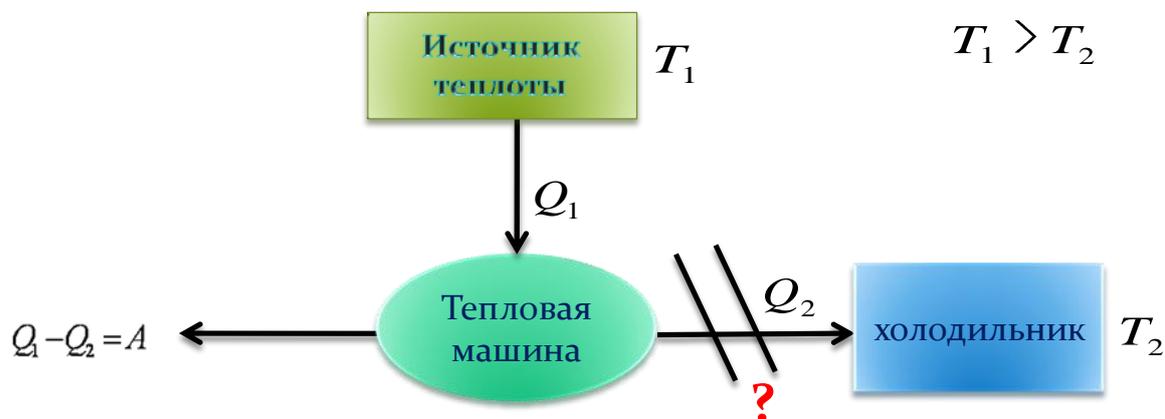
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

В связи с этим Клаузиус предложил вторую формулировку II закона

“Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему”.

В.Оствальд дал свою формулировку:

“Вечный двигатель второго рода осуществляет невозможно”, то есть невозможно создать машину, превращающую всю теплоту в работу, не отдавая холодильнику.



Значит, II закон термодинамики утверждает, что все энергии могут превращаться в тепловую энергию, но теплоту полностью нельзя превратить в работу. Из выше сказанных можно написать:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

η всегда меньше единицы $\eta < 1$

$T_1= 400\text{K}$	$T_2= 100\text{K}$	$\eta= 0,75$
$T_1= 400\text{K}$	$T_2= 200\text{K}$	$\eta= 0,50$
$T_1= 400\text{K}$	$T_2= 300\text{K}$	$\eta= 0,25$

Чем меньше разница температур, тем меньше количество теплоты превращается в работу и увеличивается количество теплоты, которая не превращается в работу.

Количество теплоты превращающую в работу - Гельмгольц назвал свободной энергией, а вторую энергию – связанной энергией. Связанная энергия – представляет долю теплоты, которая неспособна в данных условиях превращается в других формы энергии.

Чтобы характеризовать, количественно теплоту, не превращающуюся в работу, в 1865 году Р. Клаузиус ввел понятие “энтропия” и обозначил буквой – S . Энтропия– из греческого слова обозначает «изменение». Энтропия является функцией состояния и зависит от состояния системы.

Математическое выражение энтропии для изотермического обратимого процесса:

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

Для необратимых процессов, так как $A_{обр.} > A_{необр.}$ и следовательно

$Q_{обр.} > Q_{необр.}$. Исходя из этого $\frac{\Delta Q_{обр.}}{T} > \frac{\Delta Q_{необр.}}{T}$ и $\Delta S > \frac{Q_{необр.}}{T}$

И для всех процессов:

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

В изолированных системах $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$

В самопроизвольных процессах должно $\Delta S > 0$

Процессы, в которых $\Delta S < 0$, самопроизвольно не происходят.

Исходя из выше приведенных, II закон термодинамики можно сформулировать: “В изолированных системах происходит только тот процесс, в котором энтропия увеличивается и идет до его максимального значения”. Из $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$ можно написать $T\Delta S \geq Q$

Если это подставить в формулу I закона $Q = \Delta U + P \Delta V$, то получим:

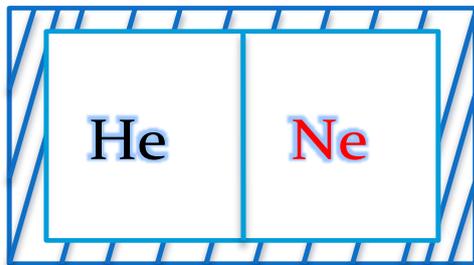
$$T \Delta S \geq \Delta U + P \Delta V$$

объединенное уравнение I и II законов термодинамики.

Энтропия и вероятность (формула Больцмана). Система всегда переходит из менее вероятного состояния в более вероятное состояние. Очень большая вероятность, что печка охлаждается, газ расширяется. Энтропия связана с вероятностью нахождения системы и это выражается уравнением Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W$$

W – вероятность нахождения системы; k – постоянная Больцмана.



Оба газа находятся в одинаковых условиях (P , T). Они отделены перегородкой.

Это первое состояние системы и вероятность нахождения W_1 .

Для этого состояния:

$$S_1 = k_1 \cdot \ln W_1$$

Если убрать перегородку, то эти газы за счет диффузии молекулы гелия и неона будут распределяться по всему объему. Возникает второе состояние и вероятность нахождения в этом состоянии W_2 и $S_2 = k_2 \cdot \ln W_2$

Изменение энтропии в системе при переходе от 1-состояние по 2-состояния:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln W_2 - k \cdot \ln W_1 = k \cdot \ln(W_2 - W_1)$$

2-состояние, то есть смещение газов происходит самопроизвольно, а их разделение без затраты энергии не происходит. Значит

$$W_2 > W_1 \text{ и } S_2 - S_1 > 0$$

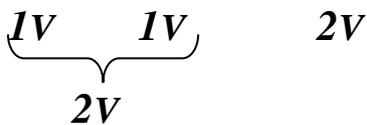
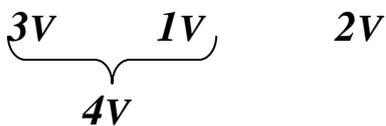
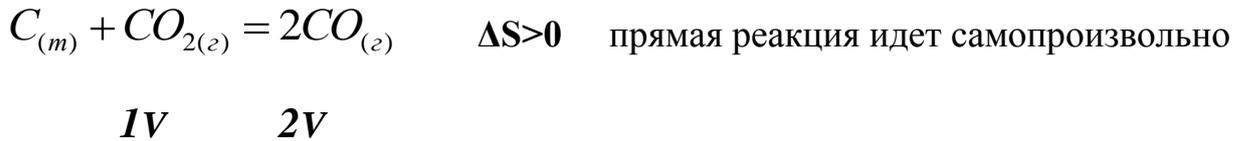
Можно прийти к выводу, при самопроизвольных процессах система энтропии увеличивается.

Энтропия связана с неупорядоченности системы и является её мерой. Чем система не упорядочена, тем больше ее энтропия. При испарении, при растворении твёрдых веществ энтропия увеличивается $\Delta S > 0$.

При кристаллизации, конденсации энтропия уменьшается $\Delta S < 0$.

$$\Delta S = k \ln \frac{\text{неупорядоченность в 2-ом состоянии}}{\text{неупорядоченность в 1-ом состоянии}}$$

В химических реакциях, чтобы реакция шла самопроизвольно, энтропия должна увеличиваться $\Delta S > 0$.



При химических реакциях изменение энтропии рассчитывают с использованием значений стандартных энтропий ее участников (из таблицы)

$$\Delta S_{p-ции}^{\circ} = \sum S_{прод.}^{\circ} - \sum S_{исх.}^{\circ}$$

Если мерой самопроизвольности в изолированных системах является энтропия, то в закрытых системах мерой самопроизвольности являются термодинамические потенциалы. Это:

изобарно-изотермический потенциал $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (энергия Гиббса)

изохорно-изотермический потенциал $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (энергия Гельмгольца)

Они тоже являются функциями состояния, зависят от природы, массы и температуры. Они определяют работоспособность системы, то есть характеризуют ту часть энергии, которая превращается в работу.

$$\Delta G = -A_p \quad \Delta F = -A_v \quad \text{или} \quad -\Delta G = A_p \quad -\Delta F = A_v$$

