

Matematyczna weryfikacja drugiej zasady termodynamiki oparta na entropii mieszania

Michael J. Clugston, *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 203-205.

Zwykle otrzymanie równania na stałą równowagi zależy od wprowadzenia pojęcia potencjału chemicznego. W tym artykule jednak stała równowagi będzie wywiedziona z entropii mieszania, która jest dużo łatwiejsza do wyobrażenia (zilustrowania). Nowatorskim następstwem tego podejścia jest możliwość *zweryfikowania drugiej zasady termodynamiki* przez matematyczny dowód tego, że energia Gibbsa¹ osiąga *minimum* w równowadze.

Jak zostanie udowodnione poniżej, *przy założeniu, że przybliżenie Stirlinga jest spełnione, energia Gibbsa osiąga minimum* (bądź równoznacznie: całkowita entropia będzie maksymalna), po prostu dlatego, że stan mieszany jest bardziej prawdopodobny. Dowód opiera się tylko na spełnieniu przybliżenia Stirlinga:

$$\ln(n!) \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi} \approx n \ln n - n$$

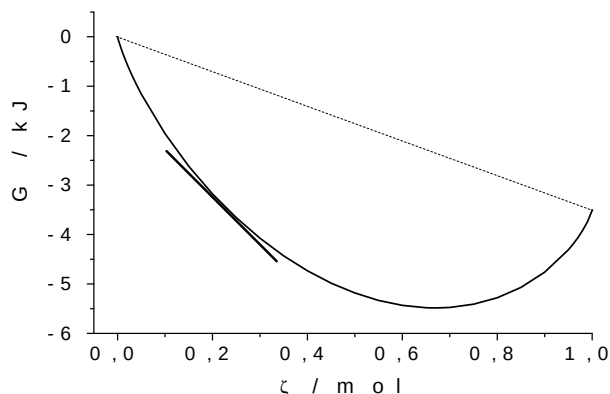
Wiadomym jest, że jest ono wyjątkowo dokładne pod warunkiem, że operuje się na dużych liczbach. Termodynamika jest dziedziną, dla której założenie to jest w istocie zasadne. Dowód ten pasuje dobrze (naturalnie) do drugiej zasady termodynamiki w sformułowaniu Lewisa i Randalla [1]: „Każdy układ pozostawiony sobie, globalnie, zmieni się w kierunku warunków odpowiadających największemu prawdopodobieństwu.” W następstwie, jeśli przybliżenie jest niedokładne, np. kiedy liczby są małe, także druga zasada termodynamiki traci sens: jest wiadomym, że przewidywanie zachowania się pojedynczych atomów czy cząsteczek jest niewłaściwe.²

¹W polskiej literaturze zamiast terminu „energia Gibbsa” częściej używa się pojęcia entalpia swobodna”. [przyp. tłum.]

²Znane są potwierdzenia doświadczalne tego faktu dla małych układów i krótkiej skali czasowej – patrz np. G. M. Wang, E. M. Sevik, E. Mittag, D. J. Searles, D. J. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **89** 050601 (2002). [przyp. tłum.]

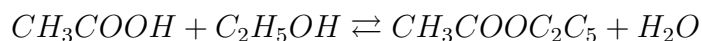
W ostatnim artykule Logan [2] pokazał, że entropia mieszania jest kluczowym czynnikiem decydującym o stanie równowagi w układzie jednorodnym. Zrobił to przez wybór kilku szczególnych przypadków. W tym artykule jego wnioski zostaną poparte dowodami dla przypadku *ogólnego*. Zostanie pokazane, że to podejście pozwoli znaleźć równanie izotermy [3], która ilościowo opisuje stan równowagi. Nowatorskim następstwem jest to, że *postać stałej równowagi jest warunkowana wprost przez entropię mieszania*. Przed opisem szczegółów warto jest przedstawić kilka spotykanych błędnych przekonań: po pierwsze dotyczące różnicy pomiędzy zmianą standardowej energii Gibbsa i zmianą energii Gibbsa, a po drugie dotyczące podkreślenia przyczyny przemiany chemicznej.

Zmiana standardowej energii Gibbsa (ΔG) jest zmianą energii Gibbsa na jednostkową ilość substancji, kiedy czyste substraty dają czyste produkty [4], w danej temperaturze. Jest bardzo pomocnym, jednakże stosunkowo rzadkim, wykreślenie energii Gibbsa jako funkcji liczby postępu reakcji. Pojęcie liczby postępu reakcji, ζ , jest ściśle zdefiniowane [5], patrz dalej równanie (5), tak więc $\zeta = 0$ mol odpowiada *czystym* substratom, a $\zeta = 1$ mol *czystym* produktom. W związku z tym jasne jest, że na wykresie zależności energii Gibbsa od liczby postępu reakcji (Rys. 1.) $\Delta G^\ominus$ jest nachyleniem przerywanej linii łączącej punkty dla $\zeta = 0$ i 1 mol. Każda zmiana energii Gibbsa, ΔG , jest zmianą energii Gibbsa na jednostkową ilość substancji, *przy zadanym składzie* [3], w danej temperaturze. Widać to na Rys. 1. jako nachylenie linii dla pewnej liczby postępu reakcji, na przykład dla $\zeta = 0.2$ mol. Od razu można zauważyć, że oznaczenie tej energii Gibbsa jest niefortunne, dlatego, że w rzeczywistości to jest wielkość *różniczkowa*, wyznaczona dla zadanego składu, podczas gdy oznaczenie sugeruje, wnioskując na podstawie symboli stosowanych w matematyce, skończoną różnicę. Takie oznaczenie może byłoby lepsze od różniczkowego ($\partial G/\partial \zeta$), odstrasżającego chemików o mniejszych inklinacjach matematycznych. Rzeczywiście tylko w niektórych pracach wielkość ta ze zmienionym znakiem (powinowactwo chemiczne, $-\partial G/\partial \zeta$) jest wprowadzana [6]. Jako szczególny przykład roz-

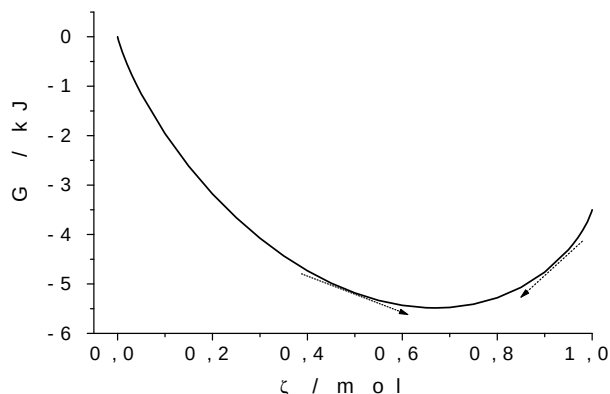


Rysunek 1: Nachylenie przerywanej linii jest zmianą standardowej energii Gibbsa i wynosi $-3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; nachylenie grubej linii jest zmianą energii Gibbsa (przy $\zeta = 0,2 \text{ mol}$). Minimum energii Gibbsa wynosi $-5,49 \text{ kJ}$ przy $\zeta = 0,670 \text{ mol}$.

ważmy równowagę estryfikacji

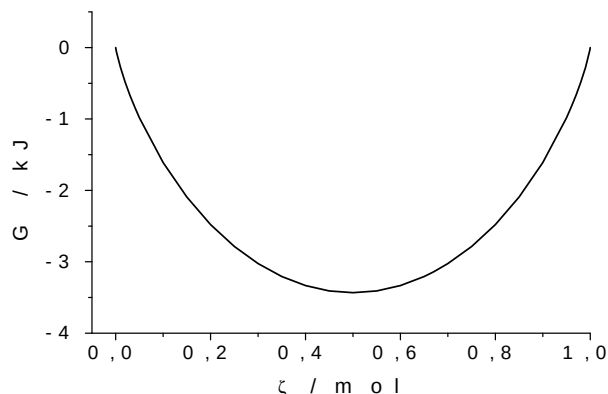


dla której $\Delta G^\ominus = -3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (dla 298 K), Rys. 2. Powszechne, ale błędne jest mówienie, że „reakcja biegnie, ponieważ zmiana standardowej energii Gibbsa jest ujemna.” Prawdą jest, że w równomolowym roztworze wszystkich czterech substancji powstaje więcej estru i wody kosztem kwasu i alkoholu, ponieważ przy $\zeta = 0,5 \text{ mol}$ nachylenie $\partial G/\partial \zeta$ jest ujemne. Jednakże przy $\zeta = 0,9 \text{ mol}$ nachylenie $\partial G/\partial \zeta$ jest dodatnie: przy tym składzie ester i woda dają kwas i alkohol! Na lewo od minimum reaguje kwas z alkoholem, podczas gdy na prawo od minimum reaguje ester z wodą. *Samorzutna zmiana zachodzi w kierunku wyznaczonym przez minimum energii Gibbsa* [3], który został wskazany przez strzałki na Rys. 2. W minimum nie zachodzą żadne efektywne zmiany – układ osiągnął równowagę chemiczną. *Równowaga chemiczna zatem odpowiada składowi w minimum energii Gibbsa, gdzie $\partial G/\partial \zeta = 0$.*



Rysunek 2: Reakcja zachodzi w kierunku minimum energii Gibbsa. Rysunek ten został wykonany dla reakcji estryfikacji, dla której $\Delta G^\ominus = -3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Druga, podkreślana przyczyna chemicznej zmiany jest często mylona. Wstęp do książki Warne o termodynamice w chemii [7] jest dobrze napisany, choć zawiera znaczący błąd. Autor pisze na stronie 2, że są dwa prawa rządzące zmianą: jedno, że energia dąży do minimum i drugie, że entropia dąży do maksimum. Kluczowym dla zrozumienia jest, że *nie ma zasady mówiącej o minimalizacji energii*, zarówno w fizyce jak i chemii, jakkolwiek taki obraz może jawić się jako wiarygodny. Wyobraźmy sobie piłkę toczącą się w dolinie pomiędzy dwoma wzgórzami. Jest wiadomym, że w realnym świecie piłka stopniowo stoczy się by ostatecznie zatrzymać się w dolinie (osiągnąć minimum energii). Jednakże w idealnym świecie (szczególnie ukochanym przez matematyków), w którym brak jest tarcia między piłką i powierzchnią, piłka będzie po prostu oscylowała tocząc się na dół i do góry bez końca. Ona *nie* szuka położenia odpowiadającego minimum energii. Przyczyną, dla której piłka zatrzymuje się w dolinie jest tarcie rozpraszające energię, przekazujące ją otoczeniu. *Jedynym* prawem rządzącym zmianami jest to, że entropia, która mierzy rozpraszaną energię [4], dąży do maksimum. Dlatego ważnym jest, żeby mieć świadomość, że minimalizacja energii Gibbsa jest tylko konwencją, aczkolwiek bardzo wygodną. Jednakże, rzeczy-



Rysunek 3: Zmiana energii Gibbsa dla równowagi $A + B \rightleftharpoons C + D$, $\Delta G^\ominus = 0$. Minimum energii Gibbsa $-3,43$ kJ przypada przy $\zeta = 0,500$ mol.

wistą przyczyną dążenia energii Gibbsa do minimum jest to, że: *całkowita* entropia układu i otoczenia dąży do maksimum.

Żeby otrzymać wyrażenie na stałą równowagi, energia Gibbsa musi być napisana jako suma dwóch czynników: pierwszym czynnikiem jest liczba postępu reakcji pomnożona przez zmianę standardowej energii Gibbsa. Drugi czynnik jest spowodowany mieszaniem się substratów i produktów [2, 3]. (Entropii mieszania nie ma w przypadku równowagi *heterogenicznej* i dlatego dla takich układów, jak to wskazuje Logan [2], sumaryczna reakcja może zachodzić, inaczej niż w przypadku równowagi homogenicznej.)

$$G = \zeta \Delta G^\ominus - T \Delta S_{mix} \quad (1)$$

Jest jasnym, że nawet w szczególnym przypadku, kiedy $\Delta G^\ominus$ jest równe zero, dla prostej homogenicznej równowagi $A + B \rightleftharpoons C + D$ zmiana może zachodzić dzięki entropii mieszania. Fizycznym wytłumaczeniem tego jest fakt, że mieszanina A z B jest bardziej uprzywilejowana ze względu na entropię niż substancje A i B oddzielnie. Dla takiego przypadku energia Gibbsa zmieniałaby się jak na Rys 3. Minimum występuje przy $\zeta = 0,5$ mol, co jest zgodne z intuicją. Różniczkując równanie (1) po liczbie postępu reakcji ζ

(przy stałej temperaturze)

$$\frac{\partial G}{\partial \zeta} = \Delta G^\ominus - T \frac{\partial \Delta S_{mix}}{\partial \zeta} \quad (2)$$

Ogólne wyrażenie na doskonałą entropię mieszania pochodzi z równania Boltzmana $S = k \ln W$, używającego liczby sposobów rozkładu różnorodnych cząsteczek po zastosowaniu przybliżenia Stirlinga. Jest to jasno wytłumaczone na stronie 281 w pracy Lewisa i Randalla [1]. (My zakładamy ponadto stałe ciśnienie i temperaturę.) W obecnym rozumowaniu nie są przyjęte żadne inne założenia ani przybliżenia. Ich równanie (21.5) może być przepisane w następujący sposób

$$\Delta S_{mix} = -Rf, \quad f = \sum_j n_j \ln(n_j/n) = \sum_j n_j \ln n_j - n \ln n \quad (3)$$

gdzie R jest stałą gazową, n_j jest ilością substancji (w molach) każdego składnika j , a n jest całkowitą ilością substancji – sumą poszczególnych ilości n_j . Żeby policzyć drugi człon równania (2) potrzebujemy reguły łańcucha ³ dla pochodnych cząstkowych funkcji f

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right) \left(\frac{\partial n_i}{\partial \zeta} \right) \quad (4)$$

Drugi nawias można zidentyfikować na podstawie definicji liczby postępu reakcji (5), $\partial \zeta = \partial n_i / \nu_i$, gdzie ν_i jest współczynnikiem stechiometrycznym reagenta i (np. $+2$ dla NH_3 , -1 dla N_2 , -3 dla H_2 w równaniu syntezy Habera-Boscha $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$)

$$\frac{\partial n_i}{\partial \zeta} = \nu_i \quad (5)$$

Używając wyrażenia na funkcję f z równania (3) i różniczkując przy założeniu stałego n_i , pierwszy nawias w równaniu (4) może być przekształcony

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = \frac{n_i}{n_i} + \ln n_i - \frac{n}{n} - \ln n = \ln(n_i/n) = \ln x_i \quad (6)$$

³Opis można znaleźć w podstawowych podręcznikach matematyki.

Końcowa elegancka postać tego równania wykorzystuje definicję ułamka molowego $x_i = n_i/n$. Podstawiając równanie (5) i (6) do równania (4) daje następujący wynik, który następnie może być przepisany z wykorzystaniem właściwości logarytmów

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta} = \sum_i \nu_i \ln x_i = \sum_i \ln x_i^{\nu_i} = \ln \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (7)$$

Połączenie równań (2), (3) i (7) daje ostateczny wynik

$$\frac{\partial G}{\partial \zeta} = \Delta G^\ominus + RT \frac{\partial f}{\partial \zeta} = \Delta G^\ominus + RT \ln \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (8)$$

Jak stwierdzono powyżej, równowaga chemiczna ma miejsce, kiedy energia Gibbsa jest w minimum, czyli $\partial G/\partial \zeta = 0$. Z równania (8), zachodzi to kiedy

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (9)$$

gdzie

$$K = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (10)$$

Równanie (9) jest izotermą [3]. Jednakże pojawia się nowa cecha równania na stałą równowagi (10) zależy ona wprost od entropii mieszania. (Zazwyczaj spotykana postać K_p dla reakcji gazowych otrzymana przy wykorzystaniu prawa Daltona dla gazów doskonałych, $p_i = x_i p$, zauważając, że koniecznym dla zdefiniowania standardowej energii Gibbsa jest stałe całkowite ciśnienie równe ciśnieniu jednostkowemu, np. 1 bar.)

Graficznie jest to intuicyjnie jasne, że energia Gibbsa przechodzi przez minimum, jednakże dotychczasowe argumenty pokazują jedynie, że przechodzi ona przez punkt zwrotny [tłum.: osiąga ekstremum]. Luka ta wymaga uzupełnienia: druga pochodna musi zostać obliczona, gdyż musi być pokazane, że jest ona dodatnia. Jak Deumiè i in.[8] zauważają w tym czasopiśmie, ten istotny krok jest rzadko podejmowany.

Szczegółowe matematyczne rozumowanie pokaże, że druga pochodna jest w istocie dodatnia w każdym przypadku. Ten matematyczny wniosek

zapewniony, daje równocześnie wyrażenie na entropię mieszania i jest niezależny od żadnego prawa fizycznego, nie wyłączając drugiej zasady termodynamiki, decyduje o tym, że reakcja biegnie w kierunku minimum energii Gibbsa.

Z równania (8) można zobaczyć, że

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \zeta^2} = RT \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} \quad (11)$$

Zauważmy, że ten wynik jest niezależny od wielkości i znaku zmiany standardowej energii Gibbsa. Jedynym decydującym czynnikiem jest entropia mieszania. Jako, że RT nie może być ujemne, dowodząc że, $\partial^2 f / \partial \zeta^2$ jest dodatnie stanowi jednocześnie dowód, że energia Gibbsa ma minimum.

Z równania (7)

$$f' = \frac{\partial f}{\partial \zeta} = \sum_i \nu_i \ln x_i = \sum_i \nu_i (n_i/n) = \sum_i \nu_i (\ln n_i - \ln n) \quad (12)$$

Jeszcze raz jest potrzebna reguła łańcucha. Dla jasności suma tym razem będzie przebiegać po indeksie j

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} = \frac{\partial f'}{\partial \zeta} = \sum_j \left(\frac{\partial f'}{\partial n_j} \right) \left(\frac{\partial n_j}{\partial \zeta} \right) \quad (13)$$

Pierwszy nawias z równania (13) można łatwo wyznaczyć pamiętając, że n zawiera n_j :

$$\frac{\partial f'}{\partial n_j} = \frac{\nu_j}{n_j} - \frac{(\sum_i \nu_i)}{n} \quad (14)$$

Drugi nawias z równania (13) można znaleźć stosując równanie (5). Połączone z równaniem (14) – daje to

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} = \sum_j \left[\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\sum_i \nu_i}{n} \right] \nu_j = \sum_j \left(\frac{\nu_j^2}{n_j} \right) - \frac{(\sum_j \nu_j)^2}{n} \quad (15)$$

W ostatnim kroku zauważymy, że dwa sumowania $\sum_i \nu_i$ i $\sum_j \nu_j$ są identyczne. Teraz zajmijmy się drugim członem równania (15). Po pierwsze

dokonajmy zatem ważnej aczkolwiek najwyraźniej trywialnej zmiany.

$$\left(\sum_j \nu_j\right)^2 < \left(\sum_j |\nu_j|\right)^2 \quad (16)$$

Będzie to prawdą tak długo jak przynajmniej dwie wartości ν_j będą miały przeciwny znak, co jest zapewnione, gdyż reakcje chemiczne mają przynajmniej jeden substrat i jeden produkt! Wstawienie nierówności (16) do równania (15) daje:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} > \sum_j \left(\frac{\nu_j^2}{n_j}\right) - \frac{\left(\sum_j |\nu_j|\right)^2}{n} \quad (17)$$

Nierówność Cauchy-Schwarza [9], która zachodzi dla liczb rzeczywistych a_j i b_j ma postać:

$$\left(\sum_j a_j b_j\right)^2 \leq \left(\sum_j a_j^2\right) \left(\sum_j b_j^2\right) \quad (18)$$

Używając oznaczeń $a_j = (|\nu_j|/\sqrt{n_j})$ i $b_j = \sqrt{n_j}$ nierówność (18) może być zastosowana, a po uwzględnieniu, że $|\nu_j|^2 = \nu_j^2$ przybierze postać:

$$\left(\sum_j |\nu_j|\right)^2 = \left(\sum_j \frac{|\nu_j|}{\sqrt{n_j}} \sqrt{n_j}\right)^2 \leq \left(\sum_j \left(\frac{\nu_j^2}{n_j}\right)\right) \left(\sum_j n_j\right) \quad (19)$$

Jako, że drugi nawias w tym wyrażeniu jest po prostu całkowitą ilością substancji n , podzielenie przez n prowadzi do

$$\frac{\left(\sum_j |\nu_j|\right)^2}{n} \leq \sum_j \left(\frac{\nu_j^2}{n_j}\right) \quad (20)$$

Podstawienie równania (20) do nierówności (17) pokazuje, że człon $\partial^2 f / \partial \zeta^2$ jest dodatni a zatem, że energia Gibbsa jest w minimum w równowadze.

Wychodząc z entropii mieszania zostało pokazane, że energia Gibbsa wykazuje minimum; przy jedynym znaczącym założeniu będącym przybliżeniem Stirlinga.

Wygląda na to, że jemu współcześni wykazali się dalekowzrocznością grawerując jego równanie na nagrobku Ludwiga Boltzmanna. *Podając jego*

równanie ma się matematyczną pewność, że energia Gibbsa osiągnie minimum w wyniku reakcji chemicznej. Jest właściwym oddać ostatnią uwagę Boltzmannowi [1], który przypisał główny pomysł Gibbsowi: „niemożliwość nieskompensowanego spadku entropii wydaje się być sprowadzane do nieprawdopodobieństwa” [$\approx$ entropia nie może maleć, przyp. tłum.].

Jestem bardzo wdzięczny moim trzem byłym studentom, Rajesh Jena, Michael Phillips i Julian Scarfe za pomoc w pisaniu programu komputerowego do rysowania wykresów. Jestem głęboko wdzięczny Nickowi Lord za kluczowy udział w rozwiązaniu z użyciem nierówności Cauchy-Schwarza i Richardowi Comptonowi za jego cenne rady.

Literatura

- [1] G. N. Lewis, M. Randall: *Thermodynamics*, McGraw-Hill: New York, 1961, pp 281, 91, 92.
- [2] S. R. Logan: *Educ.Chem.*, 1988, (March), 44.
- [3] P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, 3rd ed., Oxford: Oxford, 1986, Section 10.1 and 8.2.
- [4] P. W. Atkins, M. J. Clugston, M. J. Frazer, R. A. Y. Jones *Chemistry*, Longman: London, 1988, Section 11.2 and Appendix 11.2.
- [5] ASE Chemical Nomenclature, Symbols and Terminology, 1985, Section 2.4. See also ref [3], Section 10.1.
- [6] E. B. Smith *Basic Chemical Thermodynamics*, 3rd ed., Clarendon: Oxford, 1982, p 5.
- [7] J. R. W. Warn *Concise Chemical Thermodynamics*, Van Nostrand: London, 1969, Section 10.1.

- [8] M. Deumié, B. Boulil, O. J. Henri-Rousseau *J. Chem. Educ.*, 1987, 64, 201.
- [9] M. Abramowitz, I. A. Stegun *Handbook of Mathematical Functions*, Dover: New York, 1965, theorem 3.2.9.