

ТЕРМОДИНАМИКА СИЛИКАТОВ И ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 3

Второе и третье начало
термодинамики

Проф.кафедры ТСН

Хабас Т.А.

2-й закон термодинамики

Имеется несколько различных, но в тоже время эквивалентных формулировок этого закона:

- *1 — Постулат Клаузиуса, 1850г.:* Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому,
- то есть теплота не может перейти от холодного тела к горячему без каких либо других изменений в системе. Процесс, при котором не происходит других изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является **необратимым**.
- Это явление называют рассеиванием или дисперсией энергии.

- **2 — Постулат Кельвина.** Процесс, при котором работа переходит в теплоту без каких либо других изменений в системе, является **необратимым**, то есть невозможно превратить в работу всю теплоту, взятую от источника с однородной температурой, не проводя других изменений в системе.
- Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу (**Томпсон, Планк**).
- Невозможно построить машину, все действия которой сводились бы к производству работы за счет охлаждения теплового источника (**вечный двигатель второго рода**).

- Второй закон термодинамики исключает возможность создания вечного двигателя второго рода.
- «Перпетуум мобиле» второго рода невозможен - Оствальд

ЭНТРОПИЯ

- Клаузиус (1865г.)определил энтропию, как функцию теплоты

$$\Delta S=f(Q),$$

при этом считая T – фактором интенсивности теплоты, а S - фактором ёмкости теплоты.

$$\frac{\delta Q_{об}}{T} = Cvd \ln T + Rd \ln V$$

- Чтобы получить выражение для этой функции, запишем уравнение первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$\delta Q_{обр} = CvdT + pdV \quad \text{— для обратимого процесса}$$

Из ур-ния Менделеева-Клапейрона $PV = nRT$

$$P = nRT / V, \quad \text{если } n = 1$$

$$\delta Q_{обр} = CvdT + (RT / V) dV$$

$$\frac{\delta Q_{об.}}{T} = Cvd \ln T + Rd \ln V$$

- Приведенная теплота ($\delta Q_{\text{обр}}/T$) представляет собой полный дифференциал функции, которая определяет состояние системы – энтропии:

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

- Подставляя это значение в выражение для первого начала термодинамики, получим объединенную запись первого и второго начала термодинамики для **обратимых** процессов
- $TdS = dU + \delta A$

Свойства энтропии

- Энтропия – величина экстенсивная, т.е. зависит от количества вещества;
- Энтропия подчиняется закону аддитивности, т.е. энтропия равновесной системы равна сумме энтропий её отдельных частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений её частей.
- В любых круговых процессах изменение энтропии, как и любых других функций состояния равно нулю.
- Для обратимых процессов второе начало Т/Д – это закон существования и сохранения энтропии.

Для необратимых процессов:

- Работа необратимых процессов всегда меньше, чем обратимых (работа полностью необратимых процессов равна нулю), поэтому
- $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$

$$dS > \delta Q_{\text{необр}}/T$$

или

$$TdS > dU + \delta A$$

В общем виде для обратимых и необратимых процессов:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

Если система изолирована, то $\delta Q = 0$, а $dS > 0$,

Т.е. для необратимых процессов второе начало термодинамики – это закон существования и **возрастания** энтропии.

- В **изолированной** системе самопроизвольные процессы сопровождаются увеличением энтропии и протекают до её максимального значения. Далее наступает равновесие, процессы прекращаются. Т.е. энтропия – является критерием термодинамического равновесия.
- Процессы, в которых энтропия уменьшается, возможны только в открытых системах.
- **Количество возникшей энтропии – мера необратимости процесса.**

Третье начало термодинамики

- На основе второго начала термодинамики **энтропию** можно определить только с точностью до произвольной аддитивной постоянной (то есть, определяется не сама энтропия, а только её изменение):

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

- Если есть задача использования абсолютных значений термодинамических величин, то необходимо составить уравнение

$$G_T = H_T - TS_T$$

Энтальпию и энтропию заменим через выражения

$$H_T = H^o + H_T^*$$

$$S_T = S^o + S_T^*$$

H° S° **Значение энтальпии и энтропии при абсолютном нуле температур**

H_T^* S_T^* **Изменение этих величин от температуры абсолютного нуля до температуры T**

$$G_T = (H^{\circ} + H_T^*) - T(S^{\circ} + S_T^*)$$

- После дифференцирования получим

$$dG = dH^{\circ} + dH_T^* - TdS^{\circ} - TdS_T^* - (S^{\circ} + S_T^*)dT$$

т.к. значения H° и S° от температуры не зависят, то уравнение преобразуется в вид

$$dG = dH^{\circ} + dH_T^* - TdS^{\circ} - TdS_T^* - (S^{\circ} + S_T^*)dT$$

$$dG = dH_T^* - TdS_T^* - (S^{\circ} + S_T^x)dT$$

Из этого уравнения следует, что кроме изменения энтальпии и энтропии надо знать ещё и абсолютное значение энтропии при температуре 0К.

Постулат Планка

- **В 1911 году** **Макс Планк** сформулировал третье начало термодинамики, как условие обращения в нуль энтропии всех тел при стремлении температуры к абсолютному нулю:

Значение энтропии при абсолютном нуле для правильно образованного (идеального) кристалла принято равным нулю.

- Отсюда $S^0 = 0$, что даёт возможность определять абсолютные значения энтропии и других термодинамических потенциалов.

Макс Планк

23 апреля 1858 -- 4 октября 1947

Нобелевская премия по физике
(1918)

выдающийся немецкий физик. Как основатель квантовой теории выдающийся немецкий физик. Как основатель квантовой теории предопределил основное направление развития физики с начала XX века.



Применение постулата

- третье начало термодинамики может быть использовано для точного определения энтропии. При этом энтропию равновесной системы при абсолютном нуле температуры считают равной нулю.
- S^* - равно сумме энтропий при переходе из одного агрегатного состояния в другое.

- Формулировка Планка соответствует определению энтропии в статистической физике через термодинамическую вероятность (W) состояния системы
 $S = k \ln W$ (Больцман).

- При абсолютном нуле температуры система находится в основном квантовомеханическом состоянии (если оно не вырождено), для которого $W = 1$ (состояние реализуется единственным микрораспределением). Следовательно, энтропия S при $T=0$ равна нулю.

- В действительности при всех измерениях стремление энтропии к нулю начинает проявляться значительно раньше, чем может стать существенной при $T = 0$ дискретность квантовых уровней макроскопической системы, приводящая к явлениям квантового вырождения.

Нернст

Walther Hermann

Nernst, род.в 1864,
род.в 1864 немецкий,
род.в 1864 немецкий
химик, род.в 1864
немецкий химик,
лауреат Нобелевской
премии по химии, род.
в 1864 немецкий
химик, лауреат
Нобелевской премии
по химии в 1920 году,
род.в 1864 немецкий
химик, лауреат
Нобелевской премии
по химии в 1920 году
«в признание его работ
по термодинамике».



Теорема Нернста

- Теорема Нернста: Энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры всегда может быть принята равной нулю.

теорема теорема - устанавливает, что энтропия физической системы при стремлении температуры к абсолютному нулю не зависит от параметров системы и остается неизменной.

- Нернст сформулировал теорему в 1906г. Вблизи абсолютного нуля закономерны тождества:

$$\Delta H = \Delta G$$

- И
$$\lim\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right) = \lim\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right) = 0$$

(это математическое выражение 3 начала термодинамики)

Недостижимость абсолютного нуля температур

- Из третьего начала термодинамики следует, что абсолютного нуля температуры нельзя достигнуть ни в каком конечном процессе, связанном с изменением энтропии. К нему можно лишь асимптотически приближаться, поэтому третье начало термодинамики иногда формулируют как принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.

Пояснение:

- Т.к. энтропия

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

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

C_p , следовательно, также должно быть равно нулю, а поскольку теплоемкость это производная от внутренней энергии, которая никогда не обращается в 0, то температура = 0К, в принципе не может быть достигнута

- Из этого следует, что вблизи абс. нуля температур все реакции, совершающиеся в конденсированных системах, не сопровождаются изменением энтропии, т. е. для них $\Delta S=0$.
- Тепловую теорему Нернста можно считать следствием из постулата Планка, который является более широким термодинамическим обобщением.

Поведение термодинамических коэффициентов

- Из третьего начала термодинамики вытекает ряд термодинамических следствий:
- При $T=0$ должны стремиться к нулю теплоёмкости при постоянном давлении и при постоянном объёме, коэффициенты теплового расширения и некоторые аналогичные величины.
- Справедливость третьего начала термодинамики одно время подвергалась сомнению, но позже было выяснено, что все кажущиеся противоречия (ненулевое значение энтропии у ряда веществ при $T = 0$) связаны с метастабильными состояниями вещества, которые нельзя считать термодинамически равновесными.

Корректность постулата

- Третье начало термодинамики часто нарушается в модельных системах. Так, энтропия классического идеального газа стремится к минус бесконечности. Это говорит о том, что при низких температурах идеальный газ должен вести себя не в соответствии уравнению Менделеева — Клапейрона.

Заключение

- Таким образом, третье начало термодинамики указывает на недостаточность классической механики и статистики и является макроскопическим проявлением квантовых свойств реальных систем.
- третье начало термодинамики может быть использовано для точного определения энтропии.
- Заметим, что третье начало термодинамики относится только к равновесным состояниям.