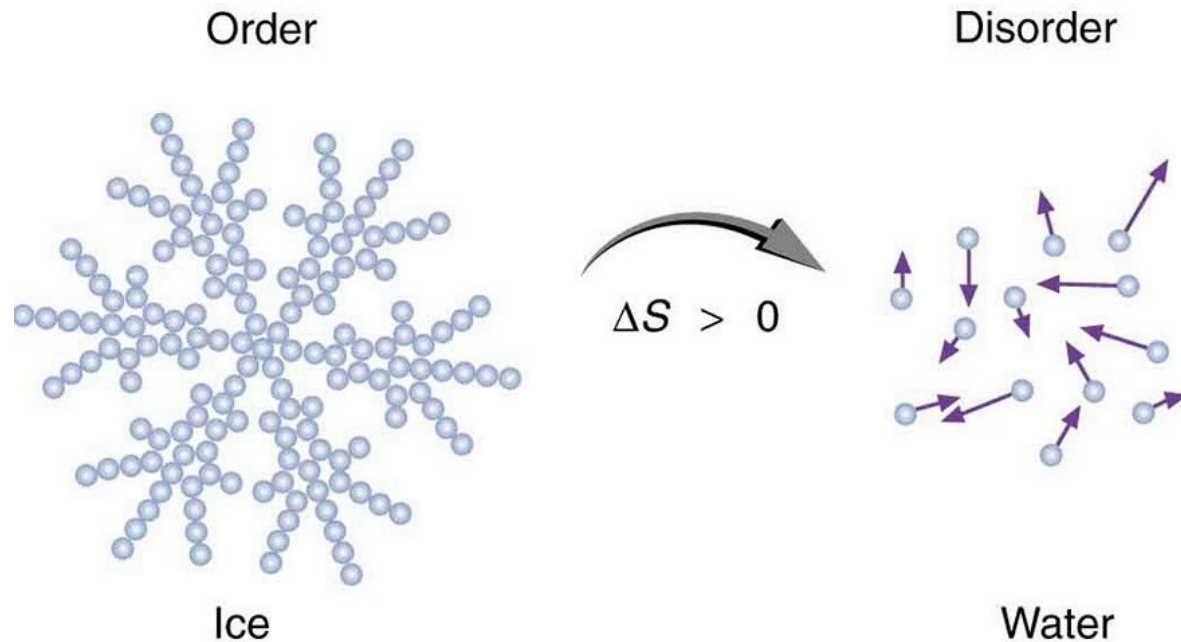




Второе начало термодинамики.
Энтропия



- II закон термодинамики подразделяет все процессы, не противоречащие I закону, на самопроизвольные (протекают необратимо до установления равновесия) и несамопроизвольные и вводит **энтропию** как критерий самопроизвольности процесса.

- Вечный двигатель 2-го рода не существует.
- Энергия Вселенной постоянна, а её энтропия возрастает.
- Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы (постулат Томсона).
- Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему (постулат Клаузиуса).
- Энтропия изолированной системы не может уменьшаться (Больцман)

□ Существует экстенсивная функция состояния системы – энтропия S , которая возрастает в необратимых процессах и остается неизменной в обратимых.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad - \text{ дифференциальная форма} \quad (1)$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad - \text{ интегральная форма} \quad (2)$$

Q/T - приведенная теплота, т.е. теплота, которой система обменивается с окружающей средой при температуре T

- Знак равенства имеет место в обратимых, а неравенства – в необратимых процессах.

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

1) Изолированная система: $\delta Q=0 \rightarrow dS \geq 0$

$dS > 0$ - процесс протекает самопроизвольно и необратимо

$dS < 0$ - процесс и в изолированной системе не возможен

$dS = 0$ - состояние термодинамического равновесия, энтропия достигает максимальной величины и постоянна

2) Неизолированная система:

$$\frac{\delta Q}{T} > 0$$

- система поглощает тепло из окр. среды, энтропия системы возрастает

$$\frac{\delta Q}{T} < 0$$

- система отдает тепло в окр. среду, энтропия системы уменьшается

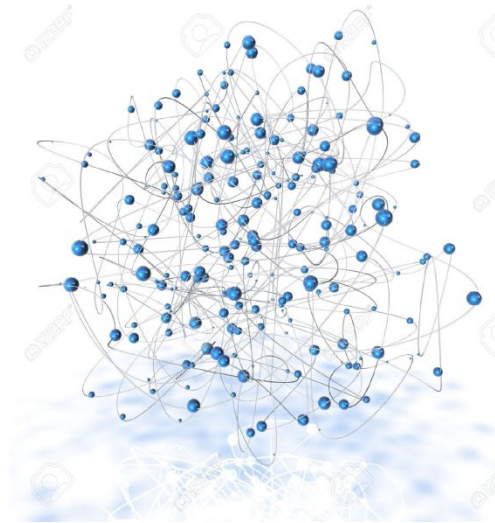
- Энтропия неизолированной системы может возрасти за счет уменьшения энтропии окружающей среды, поэтому знак изменения энтропии самой системы **не является критерием самопроизвольности процесса.**

$$dS_{\Sigma} \geq 0$$

$$S_{\Sigma} = S_{\text{сис.}} + S_{\text{окр.}}$$

- можно говорить только о знаке изменения суммарной энтропии ТДС и окр. среды, которые не равны по величине и противоположны по знаку.

Статистический характер II закона термодинамики



- Не абсолютный закон природы, применим только к макроскопическим системам.
- Энтропия – мера беспорядка. Для ТДС с малым числом частиц понятие «беспорядок» не имеет смысла.
- Для ТДС с малым числом частиц теряют смысл P и T , исчезает различие между теплотой и работой.

Вероятностный характер II закона термодинамики.



- В необратимом самопроизвольном процессе система переходит от порядка к беспорядку, из менее вероятного состояния в более вероятное, что сопровождается ростом энтропии ТДС.

Рост энтропии = рост беспорядка!

- Энтропия характеризует вероятность реализации данного состояния системы.

$$S = K \ln W \quad - \text{ формула Больцмана}$$

$$S = K \ln W$$

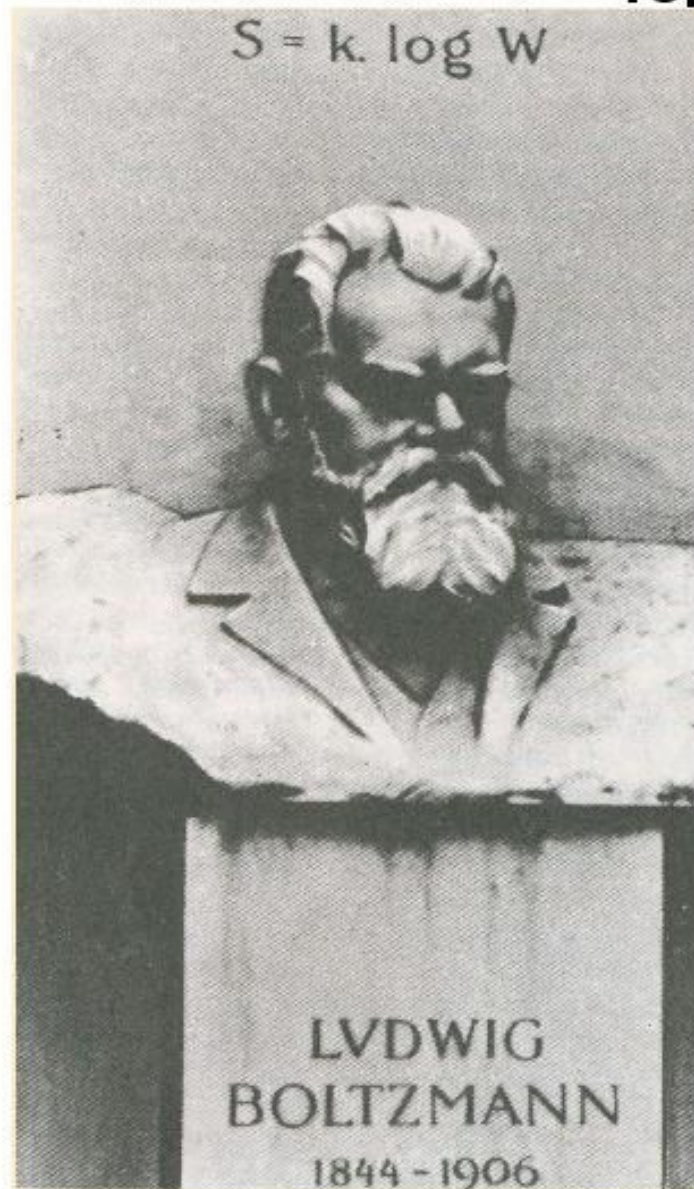
W – термодинамическая вероятность (число способов, которыми можно осуществить данное состояние системы) ;

$K = R/N_A$ – постоянная Больцмана.

$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots \cdot W_i$ - мультипликативная и безразмерная ($W \geq 1$)

$S = \sum K \ln W_i = \sum S_i$ - величина аддитивная,
Дж/(моль • К)

Статистический вероятностный смысл II начала термодинамики



Надгробие Больцмана на
центральном кладбище Вены;
на нем выгравировано
соотношение Больцмана
 $S = k \cdot \log W$.

Работа Дитера Фламма

Расчет изменения энтропии в различных процессах

1) $T = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2)$$

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad (3)$$

$$(dU)_T = 0, \quad P = \frac{nRT}{V} \quad (4)$$

$$dS = nR \frac{dV}{V} = nR d \ln V \quad (5)$$

$$\int_1^2 dS = nR \int_1^2 d \ln V$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (6)$$

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

2) V=const

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_V dT}{T}$$

$$dU = C_V dT$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T}$$

a) $C_V = \text{const}$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3) P=const

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P dT}{T}$$

$$dH = C_P dT$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_P dT}{T}$$

a) $C_P = \text{const}$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

б) $C_V, C_P = f(T), \quad C = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

4) при фазовых переходах вещества

$$(T, P)_{\text{фп}} = \text{const}$$

$$dS_{\text{фп}} = \frac{\delta Q_P}{T_{\text{фп}}} = \frac{dH_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}} \quad \Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

$\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и $T_{\text{ф.п.}}$ – теплота и температура фазового перехода

5) расчет изменения энтропии в химической реакции

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

Постулат Планка
(третий закон термодинамики)

Абсолютная энтропия

□ Вблизи температуры абсолютного нуля ($T=0$ К) все вещества находятся в состоянии идеального кристалла и имеют энтропию, равную нулю:

$$\lim(S)_{T \rightarrow 0} = 0$$

S_T^0 - абсолютная энтропия вещества при температуре T ,
 S_{298}^0 - абсолютная энтропия вещества в стандартных условиях.

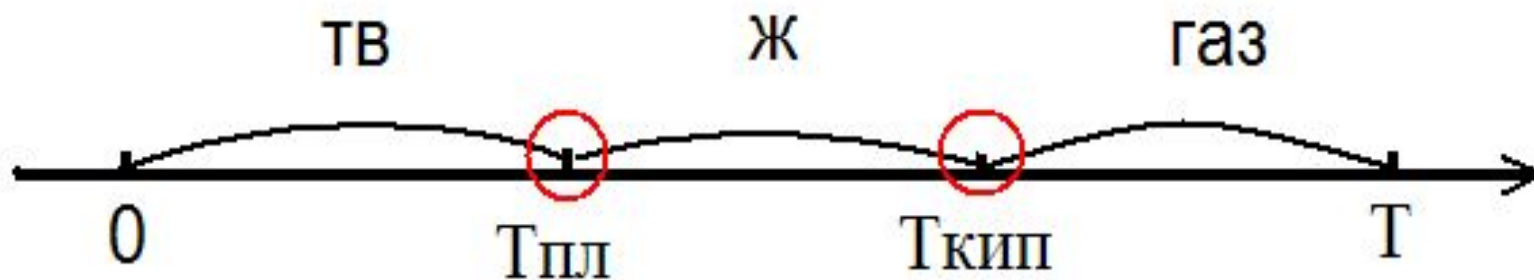
Абсолютные энтропии рассчитывают интегрированием II закона термодинамики при $P=\text{const}$.

а) в отсутствие фазовых превращений вещества на интервале температур от 0 до T , К

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

б) при наличии фазовых превращений вещества на интервале от 0 до T, K



$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_P^{ТВ} dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P^{Ж} dT}{T} + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_P^Г dT}{T}$$

Следствия из постулата Планка

- При равенстве энтропии нулю равны нулю и все её первые производные по параметрам состояния системы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T \rightarrow 0} = 0$$

- Вблизи $T=0$ К теплоемкость веществ в твердом состоянии также стремится к нулю

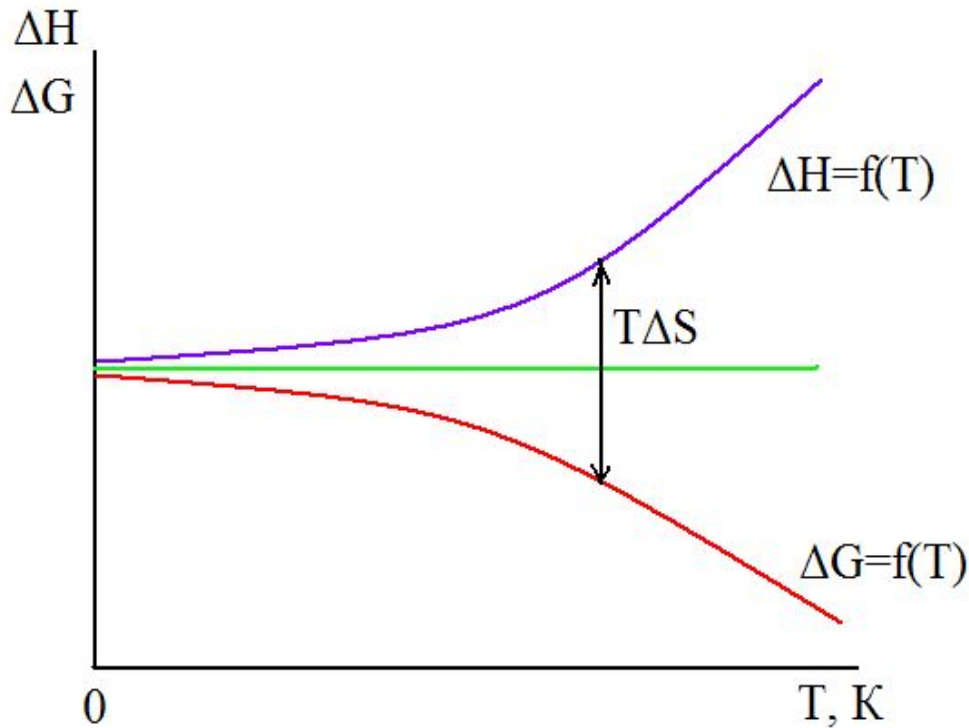
$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P dT}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_P = 0$$

- Тепловая теорема Нернста (постулат о касательной)
Вблизи $T=0$ К реакции между веществами в конденсированном состоянии протекают без изменения энтропии

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

$$T = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta H$$

Постулат о касательной



Вблизи температуры абсолютного «0» для реакций между веществами в конденсированном состоянии кривые зависимостей $\Delta G=f(T)$ и $\Delta H=f(T)$ асимптотически сближаются и имеют общую касательную в точке $T=0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P = 0$$