

Понятие об ЭНТРОПИИ

1. *Понятие об энтропии, расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах*

2. *Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы.*

3. *Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии.*

● Наиболее просто ΔS определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру. Например, зная, что при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ теплота плавления льда $Q = 1436,3$ кал/моль, легко определить, что возрастание энтропии при плавлении льда при этой температуре равно

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$$



В общем случае при $T = \text{const}$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ или } \delta Q \leq TdS$$

*где знак = относится к равновесному процессу,
> – к неравновесному процессу. Данное
неравенство Клаузиуса – аналитическое
выражение второго закона термодинамики
через энтропию.*

1. Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).

Поскольку $T = \text{const}$, то

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta Q_{\text{фп}}}{T}$$

2. Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа ($T = \text{const}$)

$$S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

3. Энтропия изобарного процесса

При **$p = \text{const}$**

Если в данном температурном интервале **$C_p = \text{const}$** , то

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \cdot nC_p \lg \frac{T_2}{T_1}$$

4. Энтропия изохорного процесса.

При **$V = \text{const}$**

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 2,303 \cdot nC_V \lg \frac{T_2}{T_1}$$

5. Если в системе, состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров, то

$$\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1}$$

6. Энтропия смешения идеальных газов.

Пусть смешивание идет при

$p = \text{const}$ и **$T = \text{const}$** ,

V_1 —объем одного газа,

V_2 —объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,303 n_1 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + 2,303 n_2 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

7. Изменение энтропии в результате проведения химических реакций можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum(\nu S_{298}^0)_{\text{прод.р-ции}} - \sum(\nu S_{298}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

Известно что, математическое выражение первого закона термодинамики для макро- и микропроцессов имеет следующий вид:

$$\Delta U = Q - A$$

С учетом полезной работы последнее выражение можно представить так:

$$dU = \delta Q - pdV - \delta A'$$

поскольку для обратимого термодинамического процесса

$$\delta Q = TdS$$

то

$$\delta A' = TdS - pdV - dU$$

Для изохорно-изотермического процесса:

a) $V, T = \text{const}$

$$\delta A'_{V,T} = -d(U - TS)$$

Обозначим $U - TS = F$

Тогда $A' = -\Delta F_{V,T}$

Для изобарно-изотермического процесса:

б)

$$P, T = \text{const}$$

$$\delta A'_{p,T} = -d(U + pV + TS), \quad U + pV = H$$

Обозначим $H - TS = G$

Тогда $A' = -\Delta G_{p,T}$

Установление статистической природы второго закона дало возможность Больцману (1896) определить статистический смысл энтропии.

$$S = K \ln W$$

$$K = \frac{R}{N_A}$$

где K – константа Больцмана

R – универсальная газовая постоянная,

N_A – число Авогадро.