

# 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  $\Delta S$  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. Энтродия 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. Энтродия 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.