Второй закон термодинамики. Энтропия

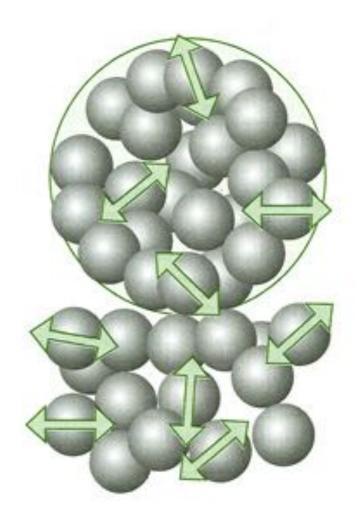
Энтропия:

основные определения

Изменение энтропии в различных процессах:

изохорном изобарном изотермическом адиабатическом

Энтропия фазового перехода: правило Трутона



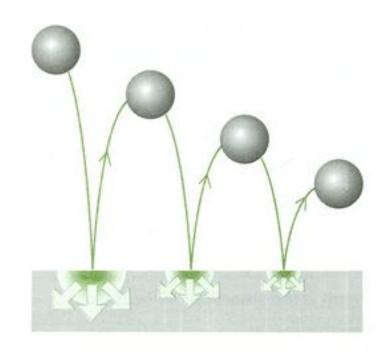
Самопроизвольные процессы

Процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды называются самопроизвольными.

В этих процессах всегда уменьшается внутренняя энергия системы.

Энергия передается в окружающую среду в виде теплоты или работы.

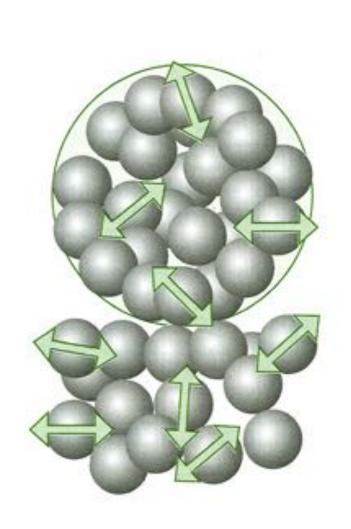
В самопроизвольном процессе работа превращается в теплоту

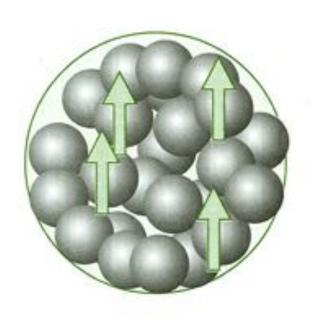


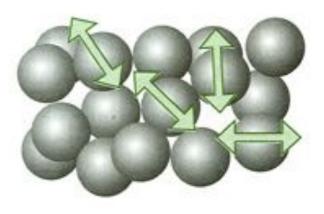
Эндотермические процессы тоже могут быть самопроизвольными. Они производят работу за счет теплоты окружающей среды

Самопроизвольные процессы

Рассеяние энергии







Второй закон термодинамики Определение

Невозможно протекание самопроизвольного процесса, в котором теплота превращается в работу. Только превращение работы в теплоту может быть единственным результатом самопроизвольного процесса.

(Томсон)

Несамопроизвольные процессы

Процессы, которые не могут совершаться в системе без вмешательства со стороны окружающей среды называются несамопроизвольными.

Для этих процессов необходима передача энергии из окружающей среды в виде теплоты или работы



В каких системах могут протекать несамопроизвольные процессы:

- открытых
- закрытых
- изолированных ?



Приведите примеры несамопроизвольных процессов

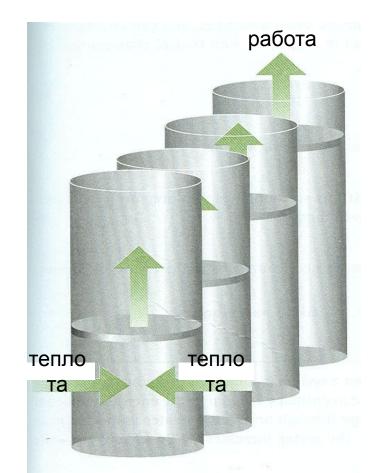
Обратимые процессы

Если после протекания процесса систему и окружающую среду можно вернуть в прежнее состояние то процессы называются обратимыми.

Пример: расширение газа в сосуде *без трения*.

В условиях трения для перехода в прежнее состояние необходимо затратить работу, которая приведет к изменению энергии окружающей среду и процесс будет необратимым.

Работа, совершаемая при обратимом процессе — максимальная.



Второй закон термодинамики Определение

Невозможно проведение процесса, в котором вся теплота поглощенная из окружающей среды полностью превращается в работу (вечный двигатель второго рода).

(Оствальд)

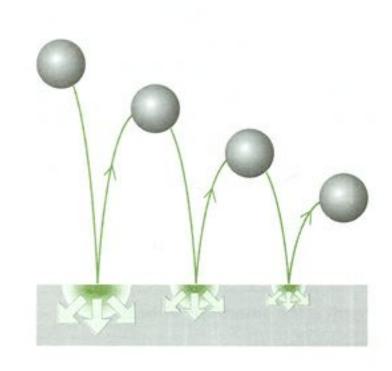


Необратимые процессы

Если после протекания процесса системы и окружающую среду нельзя вернуть в прежнее состояние без изменений, то такие процессы называются необратимыми.

Во всех необратимых процессах происходит превращение работы в теплоту.

Во всех необратимых процессах происходит выравнивание термодинамических параметров (Т, Р). Система переходит в состояние равновесия.



Пример: рассеяние энергии в окружающую среду в виде теплового движения (хаотичное рассеяние энергии) Еще примеры?



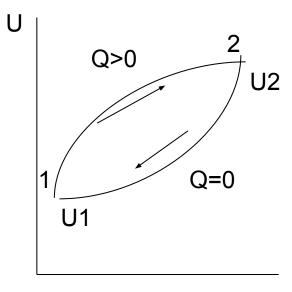
Типы процессов



Название процесса	Определение
Самопроизвольный	Процесс, который совершается в системе без вмешательства со стороны окружающей среды
Несамопроизвольны й	Процесс, для проведения которого необходимо вмешательство со стороны окружающей среды
Необратимый	Процесс, после проведения которого систему и окружающую среду нельзя вернуть в прежнее состояние без изменений
Обратимый	Процесс, после проведения которого система и окружающая среда возвращается в первоначальное состояние без изменений в системе и окружающей среде

Принцип Каратеодори

- Для прямого процесса: Q=ΔU + W1
- Для обратного процесса:
 ΔU = W2



$$Q = (W1 + W2) > 0$$

В термодинамической системе могут быть такие состояния, которых невозможно достигнуть адиабатическим путем (без передачи теплоты)

Процесс 2 невозможен (из определения второго закона термодинамики)

Сообщение теплоты к системе меняет энтропию

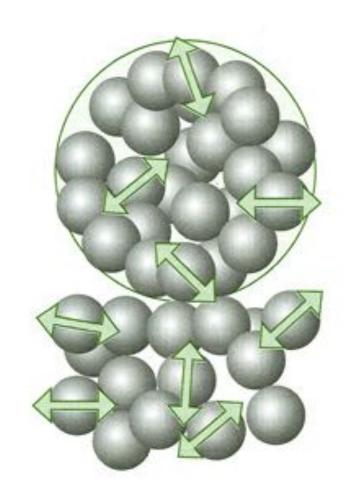
$$\Delta S = f(Q)_{10}$$

Энтропия

Энтропия – это функция беспорядка в системе.

Во втором законе термодинамики энтропия используется для определения самопроизвольных процессов.

Самопроизвольный процесс всегда сопровождается рассеянием энергии в окружающую среду и повышением энтропии.



Зависимость энтропии от теплоты для обратимых процессов

$$dQ = dU + dW$$

$$dW_{o\delta p} = PdV$$

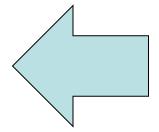
$$dQ_{o\delta p} = nC_V dT + PdV$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dQ_{o\delta p} = nC_V dT + \frac{RT}{V} dV$$

Разделим на Т:
$$\frac{dQ_{oбp}}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{RT}{VT} dV$$

$$\frac{dQ_{o\delta p}}{T} = dS$$



$$\frac{dQ_{o\delta p}}{T} = nC_V d \ln T + nR d \ln V$$

Термодинамическое определение энтропии

В результате физического или химического процесса всегда происходит изменение энтропии.

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{of}}}{T}$$

Изменение энтропии показывает какое количество энергии беспорядочно рассеивается в окружающую среду в виде теплоты (при определенной температуре).

Изменение энтропии в необратимых и обратимых процессах

Энтропия является критерием **возможности и направленности** протекания процессов.

Энтропия является критерием состояния термодинамического равновесия.

В **обратимом** (равновесном) процессе: $\Delta S = 0$

Энтропия в изолированной системе, при протекании самопроизвольного процесса всегда возрастает.

Необратимый процесс является самопроизвольным и поэтому приводит к увеличению энтропии.

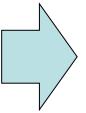
 $\Delta S > 0$

Неравенство Клаузиуса

Энтропия является критерием самопроизвольного изменения в системе:

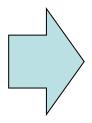
 $dS_{oби} \ge 0$ $dS + dS_{o\kappa p.cpeda} \ge 0$ $dS \ge -dS_{o\kappa p.cpeda}$

Для необратимого процесса энтропия *окружающей среды*:



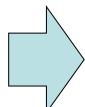
$$dS_{cpeda} = \frac{dQ_{cpeda}}{T_{cpeda}}$$

Для любого процесса:



$$dS \ge \frac{dQ}{T}$$

Для изолированной системы:



$$dS \ge 0$$

Применение неравенства Клаузиуса

Пример 1. Неравновесный адиабатический процесс

$$dQ = 0$$

$$dS \geq 0$$

Для любого типа самопроизвольного процесса энтропия возрастает.

Теплота не передается в окружающую среду

$$dS_{o \delta u u} \ge 0$$
 $dS_{o \kappa p. cpe \partial a} = 0$

Применение неравенства Клаузиуса

Пример 2. Необратимый изотермический процесс (T = const)

$$dU = 0$$

$$dQ = dW$$

если газ расширяется самопроизвольно в вакуум:

$$dW = 0 dS \ge 0$$

$$dQ = 0 dS_{o\kappa p.cpe\partial a} = 0$$

Применение неравенства Клаузиуса

Пример 3. Необратимое охлаждение

источник энергии:

холодильник:

$$dS = -\frac{\left|dQ\right|}{T_{hot}}$$

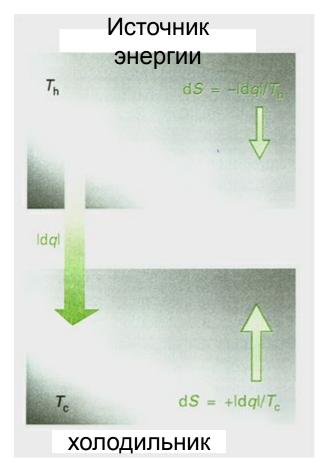
$$dS = \frac{|dQ|}{T_{cold}}$$

Общее изменение энтропии:

$$dS = \frac{|dQ|}{T_c} - \frac{|dQ|}{T_h} = |dQ| \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right)$$

$$dS = |dQ| \left(\frac{T_h - T_c}{T_c \cdot T_h} \right) \qquad T_h > T_c \implies dS > 0$$

Вывод: необратимое охлаждение является самопроизвольным процессом



Второй закон термодинамики Определение

Невозможно проведение процесса, в котором теплота передается от холодного тела к горячему. Только передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом самопроизвольного процесса.

(Клаузиус)

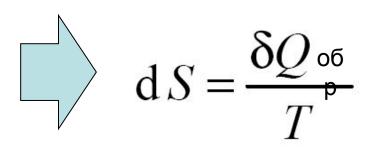
Расчет энтропии

Термодинамическое определение энтропии:

Энтропия каждого состояния системы относительно какоголибо выбранного состояния определяется:



Поэтому можно рассчитать изменение энтропии между начальным и конечным состоянием системы.



$$\Delta S = \frac{Q^{\text{of}}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} \frac{\delta Q}{T} dS$$

Изменение энтропии в различных процессах с идеальным газом

$$\Delta S = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_V = C_P - R$$

$$\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

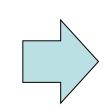
Изменение энтропии в изотермическом процессе

$$\Delta S = rac{1}{T} \int_{1}^{2} dQ_{o\delta p}$$
 $Q = \Delta U + W$ $T = const$ $\Delta U = 0$ $Q_{o\delta p} = W_{o\delta p}$ $dW_{o\delta p} = PdV$ $D_{o\delta p} = \int_{V_{1}}^{V_{2}} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_{2}}{V_{1}} \right)$ $PV = nRT$ $P = \frac{nRT}{V}$ $P = \frac{nRT}{V}$ $P = \frac{nRT}{V}$ $P = \frac{nRT}{V}$

Изменение энтропии в изохорном процессе

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

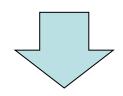
$$dQ = dU + dW \qquad \qquad dW = 0$$
$$dU = dO$$



$$dW = 0$$

$$dS = \frac{dU}{T}$$

$$dU = nC_{v}dT$$



$$\Delta S = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = nC_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

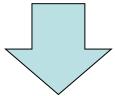
Изменение энтропии в изобарном процессе

$$dH = dQ_p$$



$$dS = \frac{dH}{T}$$

$$dH = nC_p dT$$



$$\Delta S = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Изменение энтропии в адиабатическом процессе

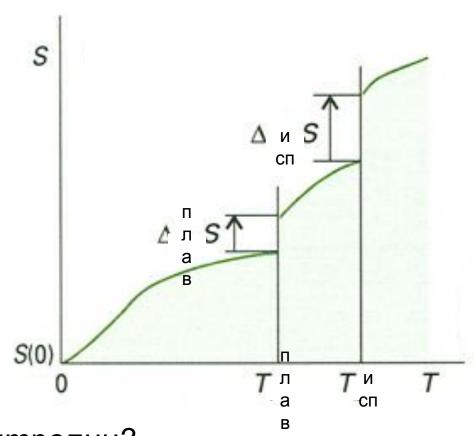
$$dU = dQ + dW$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad \qquad dQ = 0 \qquad \qquad dS = 0$$

Изменение энтропии при фазовом переходе

Процессы:

- кристаллизация
- кипение
- испарение
- плавление
- конденсация
- сублимация
- возгонка



Чему равно изменение энтропии?

Правило Трутона

При постоянном давлении:

$$Q = \Delta_{\phi n} H$$

Изменение молярной энтропии:

$$\Delta_{\phi n} S = \frac{\Delta_{\phi n} H}{T_{\phi n}}$$

Правило Трутона

Экзотермические процессы ($\Delta_{dn} H < 0$): - кристаллизация

dS < 0

- конденсация

- сублимация

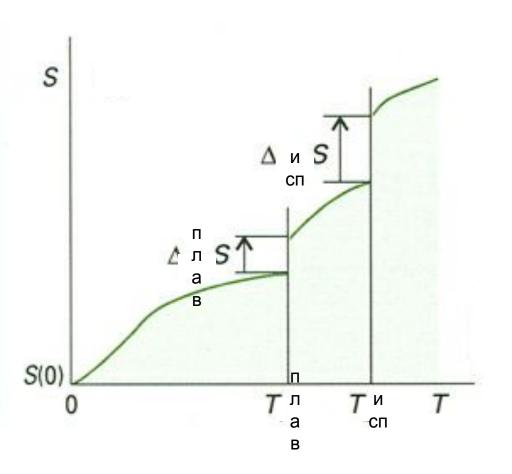
Эндотермические процессы ($\Delta_{dn}H > 0$) - плавление - испарение dS > 0возгонка

27

Второй закон термодинамики

Зависимость энтропии от температуры

Изменение энтропии при диффузии газов



Зависимость энтропии от температуры P = const:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Longrightarrow \quad \int_{S(T_1)}^{S(T_1)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad \Longrightarrow \quad dQ = dH = C_p dT$$

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$
 $C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} + ...$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

если $C_p = \text{const}$:

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = S(T_1) + C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) 29$$

Зависимость энтропии от температуры

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU = C_{v}dT$$

V = const:

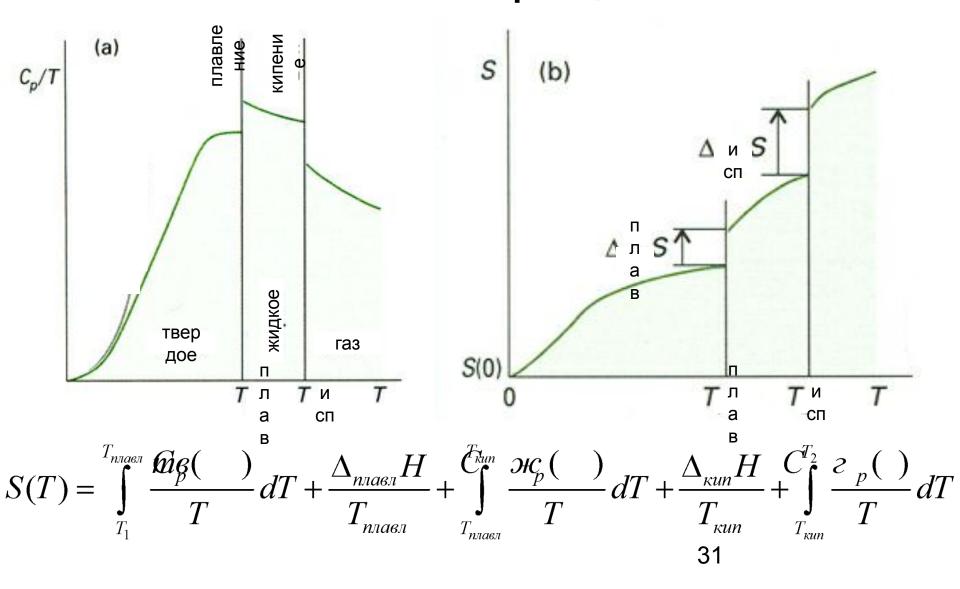
$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$$

если
$$C_v = \text{const: } S\left(T_2\right) = S\left(T_1\right) + C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$S\left(T_2\right) = S\left(T_1\right) + C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Изменение энтропии в сложном процессе



Изменение энтропии при диффузии газов

Диффузия – это самопроизвольный необратимый процесс

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$X_{i}$$
 – мольная доля

$$X_{i}$$
 – мольная доля

$$\Delta S_{oou} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) = R \left(n_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) \right)$$

$$\Delta S_{o \delta u \mu} = -R \left(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 \right)$$

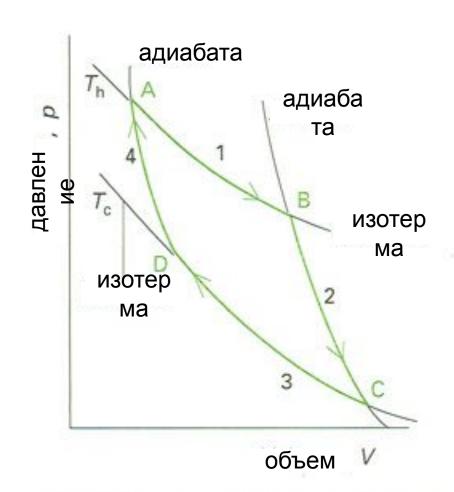
$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

Второй закон термодинамики

Обратимые процессы цикл Карно

Тепловые машины

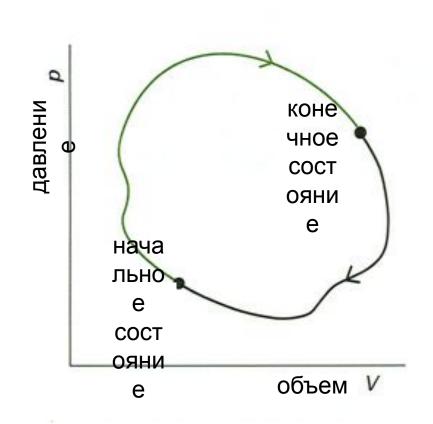


Энтропия – функция состояния

Энтропия не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Энтропия кругового процесса (цикла) равна 0.

$$\frac{dQ_{o\delta p}}{T} = 0$$



Цикл Карно

- 1. Обратимое изотермическо расширение от A до B при T_h . $\Delta S = Q_h/T_h$. $Q_c > 0$
- 2. Обратимое адиабатическо расширение от В до С.

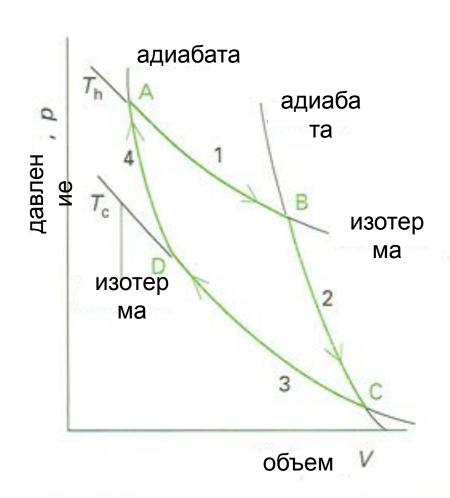
$$\Delta S = 0$$
. $T_h \rightarrow T_c$

3. Обратимое изотермическое сжатие от С до D при Тс.

$$\Delta S = Qc/Tc$$
. Qc < 0

4. Обратимое адиабатическо сжатие от D до A.

$$\Delta S = 0$$
. $T_c \rightarrow T_h$



Общее изменение энтропии

$$Q_h = nRT_h \ln \left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_c = nRT_c \ln \left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c$$

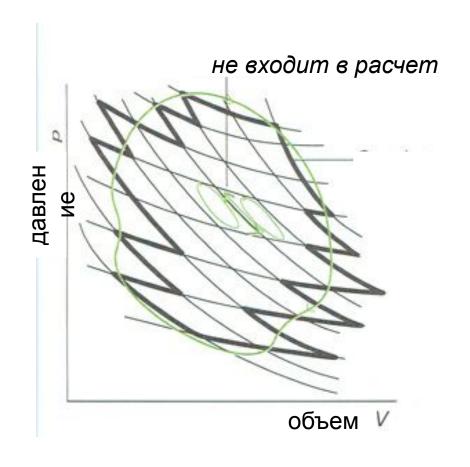
$$V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

$$Q_{c} = nRT_{c} \ln \left(\frac{V_{A}}{V_{B}}\right) \qquad \frac{V_{A}}{V_{B}} = \frac{V_{D}}{V_{C}} \qquad \frac{Q_{h}}{Q_{c}} = -\frac{T_{h}}{T_{c}}$$

Применение цикла Карно

Каждый обратимый процесс может быть представлен как несколько циклов Карно.



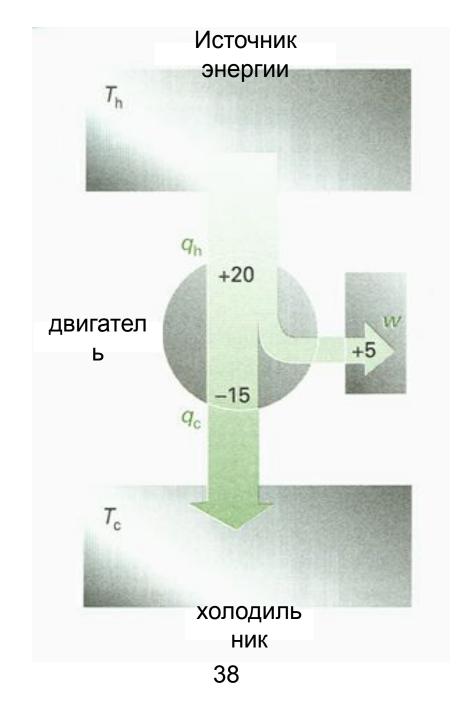
$$\Delta S = \sum_{\textit{Becb}} \frac{Q_{\textit{obp}}}{T} = \sum_{\textit{no}_\textit{nepumempy}} \frac{Q_{\textit{obp}}}{T} = 0$$

Коэффициент полезного действия тепловой машины

$$\varepsilon = \frac{paboma}{menлoma} = \frac{|W|}{Q_h}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$



Теорема Нернста

Изменение энтропии при любом физическом или химическом процессе стремится к нулю, если температура стремится к нулю: $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Все *идеальные кристаллы* имеют энтропию равную нулю при T = 0.



Третий закон термодинамики

Если энтропию каждого элемента в его наиболее стабильном состоянии принять равной нулю при T = 0, тогда каждое вещество обладает положительной энтропией, которая при T = 0 становится равной нулю.

Энтропия химической реакции

Стандартная энтропия

химической реакции ΔS° - это разность между суммой молярных энтропий продуктов и реагентов в стандартном состоянии (с учетом стехиометрических коэффициентов):

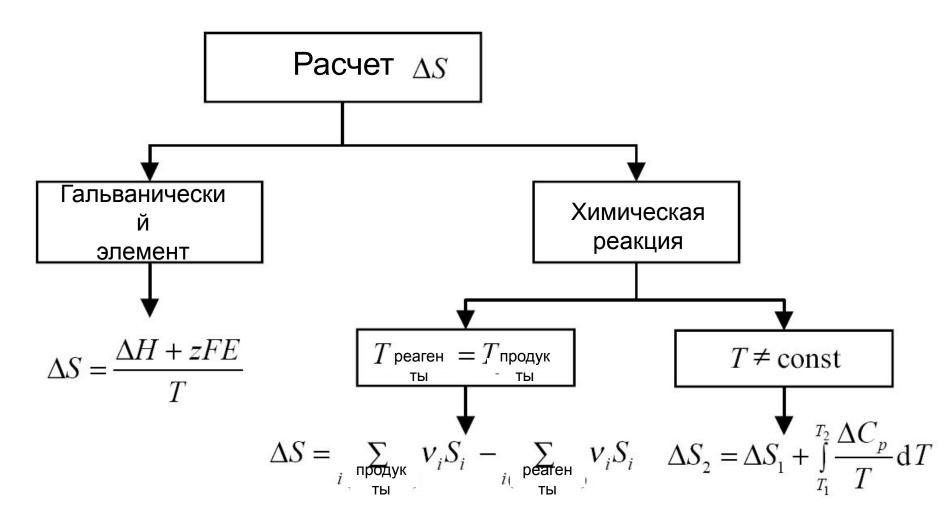


$$\Delta S^{\circ} = \sum_{i \in \text{продукты}} v_i S_i - \sum_{i \in \text{реагенты}} v_i S_i$$



Расчет энтропии





Критерий самопроизвольного процесса

Неравенство Клаузиуса:

$$dS - \frac{dQ}{T} \ge 0$$

V, U = const:

$$dS - \frac{dU}{T} \ge 0$$

$$dS_{U,V} \ge 0$$

$$TdS \ge dU$$

V, S = const:

$$dU_{S,V} \leq 0$$

- В изолированной системе при постоянном объеме и постоянной внутренней энергии энтропия увеличивается если процесс самопроизвольный.
- Если энтропия и объем системы постоянны, **внутренняя энергия уменьшается** в самопроизвольном процессе.
- Если энтропия системы постоянна, то должно быть увеличение энтропии в окружающей среде, которое достигается при уменьшении энергии системы, т.к. энергия системы передается в окружающую среду в виде теплоты.

43

Критерий самопроизвольного процесса

Неравенство Клаузиуса:

$$dS - \frac{dQ}{T} \ge 0$$

P, H = const:

$$dS - \frac{dH}{T} \ge 0$$
$$dS_{H,V} \ge 0$$

$$P, S = const:$$

$$TdS \ge dH$$
$$dH_{S,P} \le 0$$

- Энтропия системы при постоянном давлении и при постоянной энтальпии увеличивается (при этом не происходит изменения энтропии в окружающей среде)
- Если энтропия и давление системы постоянны, то энтальпия системы уменьшается (при этом происходит увеличение энтальпии в окружающей среде, которое достигается при увеличении энергии системы, т.к. энергия системы передается из окружающей среды в систему в виде теплоты.) 44