

# Второй закон термодинамики. Энтропия

Энтропия:

основные определения

Изменение энтропии в  
различных процессах:

изохорном

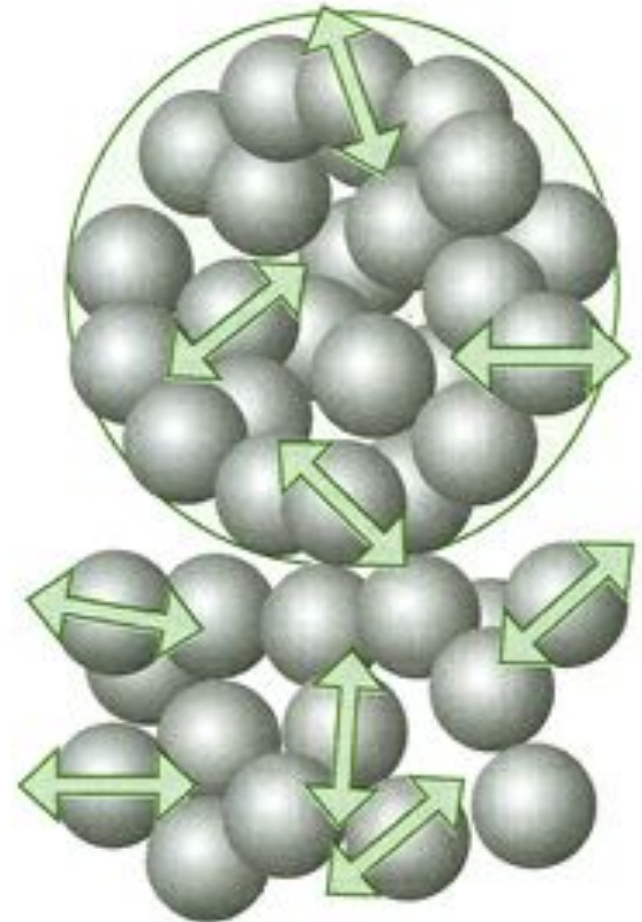
изобарном

изотермическом

адиабатическом

Энтропия фазового перехода:

правило Трутона



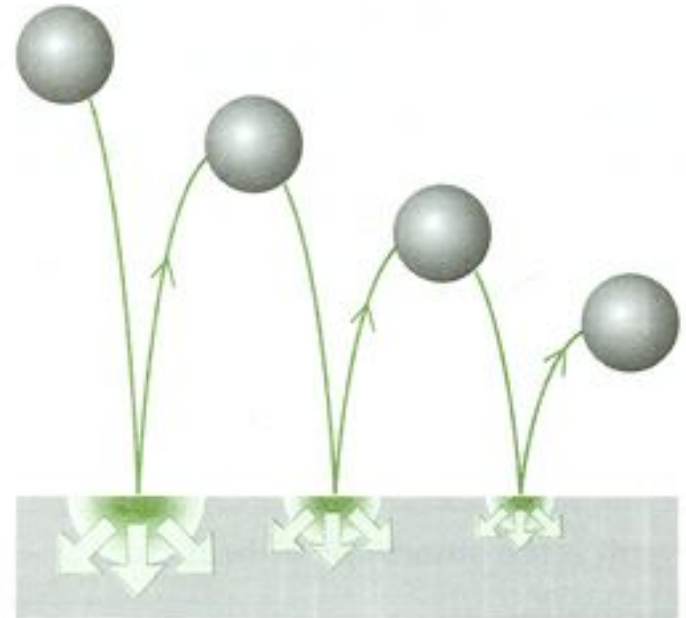
# Самопроизвольные процессы

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.

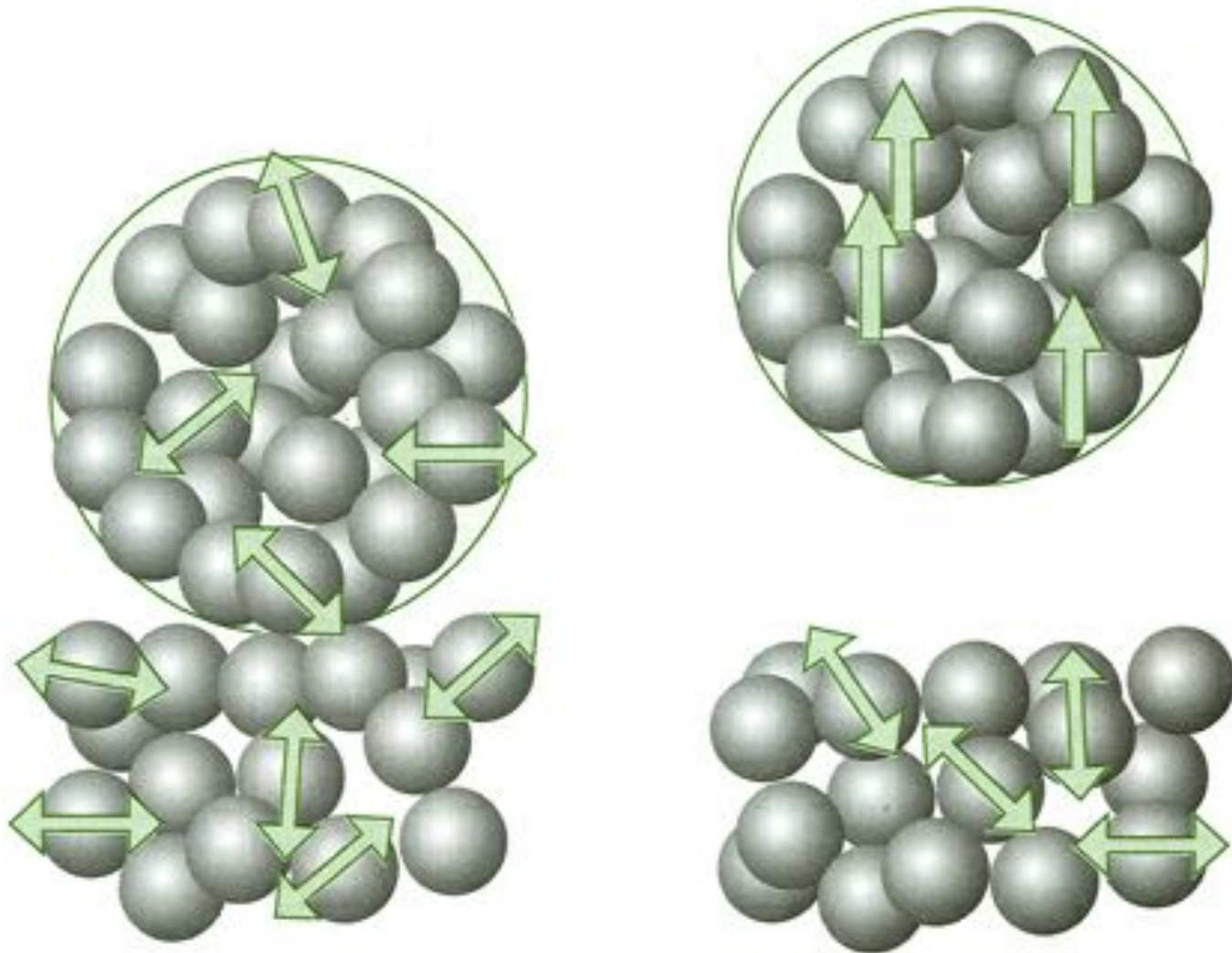
В **самопроизвольном** процессе работа превращается в теплоту



*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)

# Несамостоятельные процессы

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

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



В каких системах могут протекать несамостоятельные процессы:

- открытых
- закрытых
- изолированных ?



Приведите примеры несамостоятельных процессов

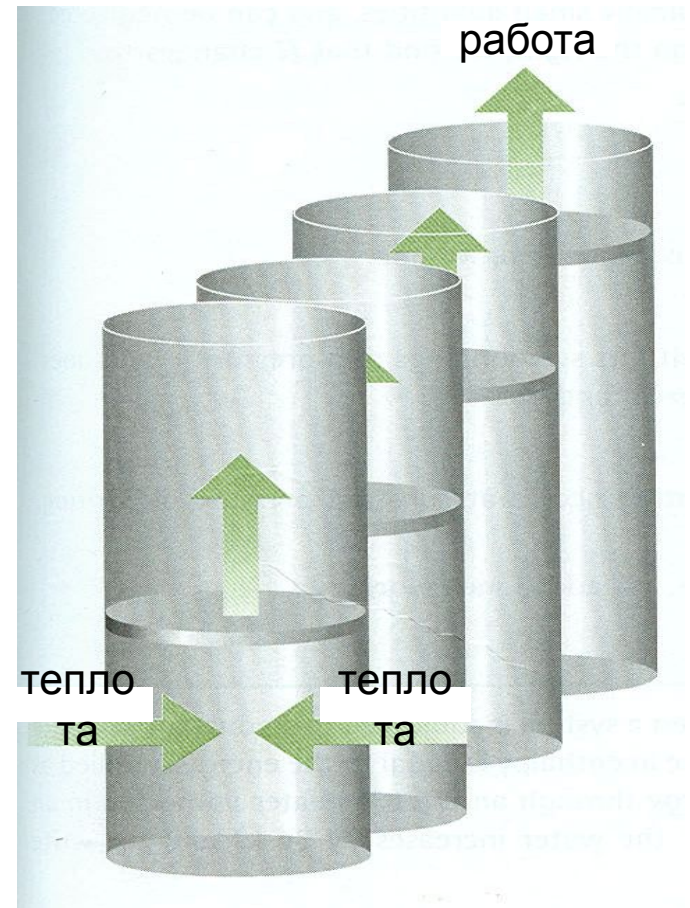
# Обратимые процессы

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)



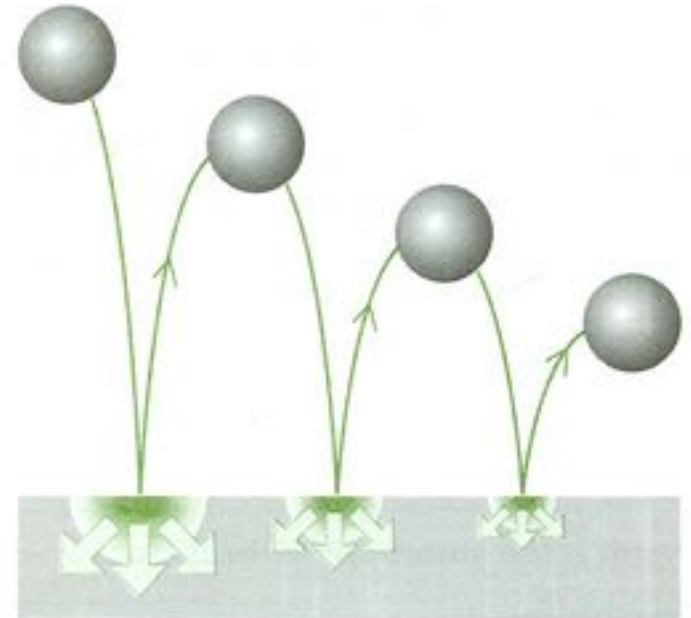


# Необратимые процессы

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.

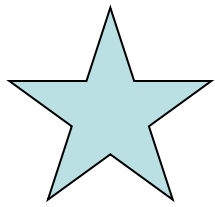
Во всех необратимых процессах происходит выравнивание термодинамических параметров ( $T$ ,  $P$ ). Система переходит в состояние **равновесия**.



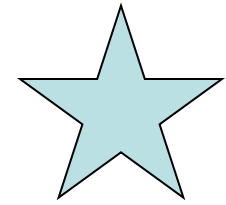
**Пример:** рассеяние энергии в окружающую среду в виде теплового движения (хаотичное рассеяние энергии)

**Еще примеры?**





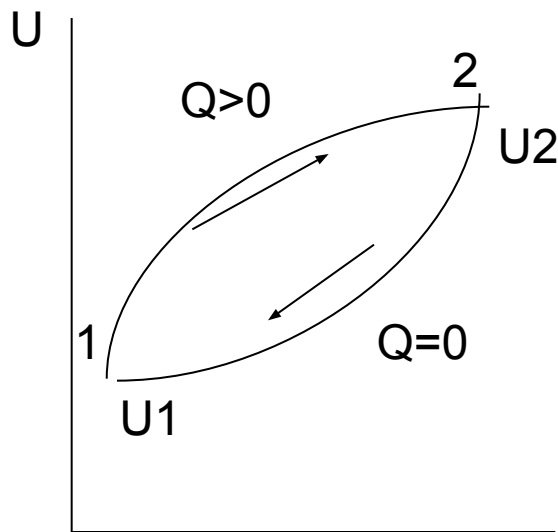
# Типы процессов



Название процесса	Определение
Самопроизвольный	Процесс, который совершается в системе без вмешательства со стороны окружающей среды
Несамостоявольный	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:  $Q = \Delta U + W_1$
- Для обратного процесса:  $\Delta U = W_2$



$$Q = (W_1 + W_2) > 0$$

**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**

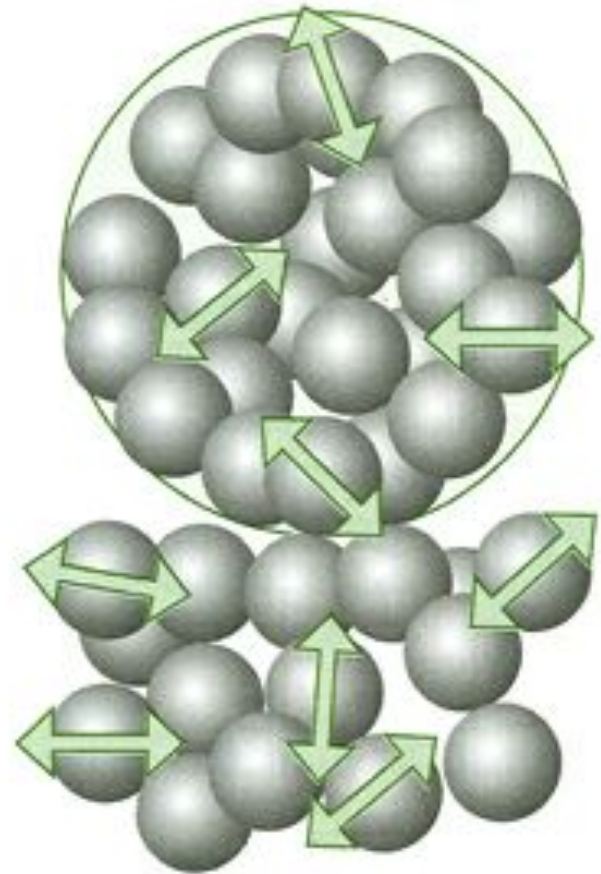
$$\Delta S = f(Q)$$

# 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

$$dQ = dU + dW$$

$$dW_{\text{обр}} = PdV$$

$$dQ_{\text{обр}} = nC_V dT + PdV$$

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

$$dQ_{\text{обр}} = nC_V dT + \frac{RT}{V} dV$$

Разделим на T:

$$\frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{RT}{VT} dV$$

$$\frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = dS$$

$$\frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = nC_V d \ln T + nR d \ln V$$

# Термодинамическое определение энтропии

В результате физического или химического процесса всегда происходит изменение энтропии.

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

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:  
 $\Delta S = 0$

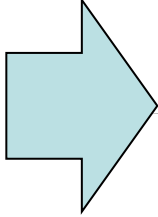
Энтропия в **изолированной** системе, при протекании **самопроизвольного** процесса всегда возрастает.

**Необратимый** процесс является самопроизвольным и поэтому приводит к **увеличению энтропии**.

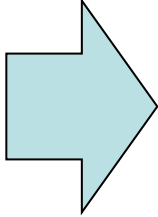
$$\Delta S > 0$$

# Неравенство Клаузиуса

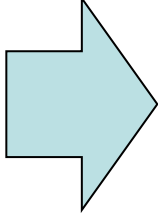
Энтропия является критерием **самопроизвольного** изменения в системе:


$$\left\{ \begin{array}{l} dS_{\text{общ}} \geq 0 \\ dS + dS_{\text{окр.среда}} \geq 0 \\ dS \geq -dS_{\text{окр.среда}} \end{array} \right.$$

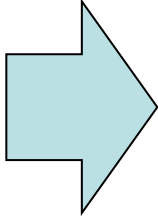
Для необратимого процесса энтропия *окружающей среды*:


$$dS_{\text{среда}} = \frac{dQ_{\text{среда}}}{T_{\text{среда}}}$$

Для любого процесса:


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

Для изолированной системы:


$$dS \geq 0$$



# Применение неравенства Клаузиуса

## Пример 1. Неравновесный адиабатический процесс

$$dQ = 0 \qquad dS \geq 0$$

Для любого типа самопроизвольного процесса энтропия возрастает.

Теплота не передается в окружающую среду

$$dS_{\text{общ}} \geq 0 \qquad dS_{\text{окр.среда}} = 0$$

# Применение неравенства Клаузиуса

**Пример 2.** Необратимый изотермический процесс ( $T = \text{const}$ )

$$dU = 0 \quad dQ = dW$$

если газ расширяется самопроизвольно в вакуум:

$$\begin{aligned} dW &= 0 & dS &\geq 0 \\ dQ &= 0 & dS_{\text{окр.среда}} &= 0 \end{aligned}$$

# Применение неравенства Клаузиуса

## Пример 3. Необратимое охлаждение

источник энергии:

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

холодильник:

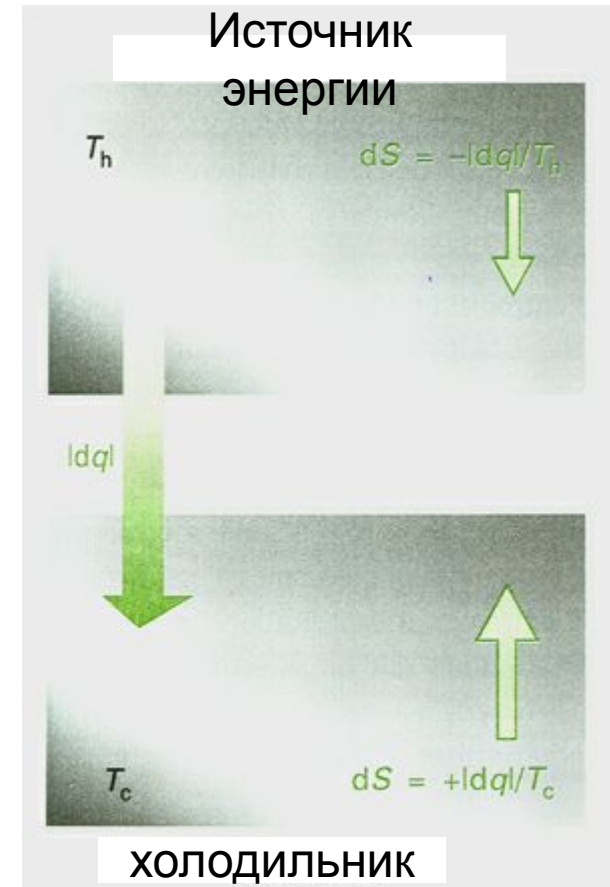
$$dS = \frac{|dQ|}{T_{cold}}$$

Общее изменение энтропии:

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

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

Вывод: *необратимое охлаждение является самопроизвольным процессом*



# Второй закон термодинамики

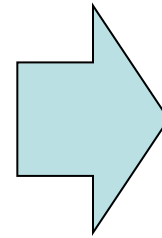
## *Определение*

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)

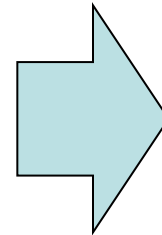
# Расчет энтропии

Термодинамическое определение энтропии:



$$dS = \frac{\delta Q_{об}}{T_p}$$

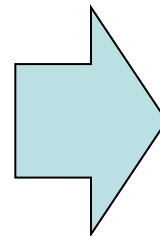
Энтропия каждого состояния системы относительно какого-либо выбранного состояния определяется:



$$\Delta S = \frac{Q_{об}}{T_p}$$

**Энтропия – функция состояния.**

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



$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{об}}{T_p}$$

# Изменение энтропии в различных процессах с идеальным газом

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

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

$$C_V = C_P - R$$

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

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

# Изменение энтропии в изотермическом процессе

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{\text{обр}} \quad Q = \Delta U + W$$

$$T = \text{const} \quad \longrightarrow \quad \Delta U = 0 \quad \longrightarrow \quad Q_{\text{обр}} = W_{\text{обр}}$$

$$dW_{\text{обр}} = PdV \quad \longrightarrow \quad W_{\text{обр}} = \int PdV$$

$$W_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ P = \frac{nRT}{V} \end{array} \right.$$

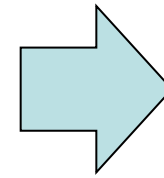
$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{или:} \quad \Delta S = nR \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$



# Изменение энтропии в изохорном процессе

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

$$dQ = dU + dW$$

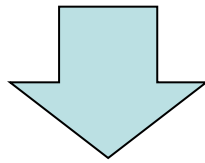
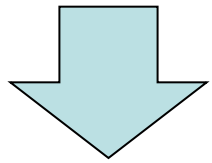


$$dW = 0$$

$$dU = dQ$$

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

$$dU = nC_v dT$$



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

# Изменение энтропии в изобарном процессе

$$dH = dQ_p \quad \longrightarrow \quad dS = \frac{dH}{T}$$

$$dH = nC_p dT$$

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

# Изменение энтропии в адиабатическом процессе

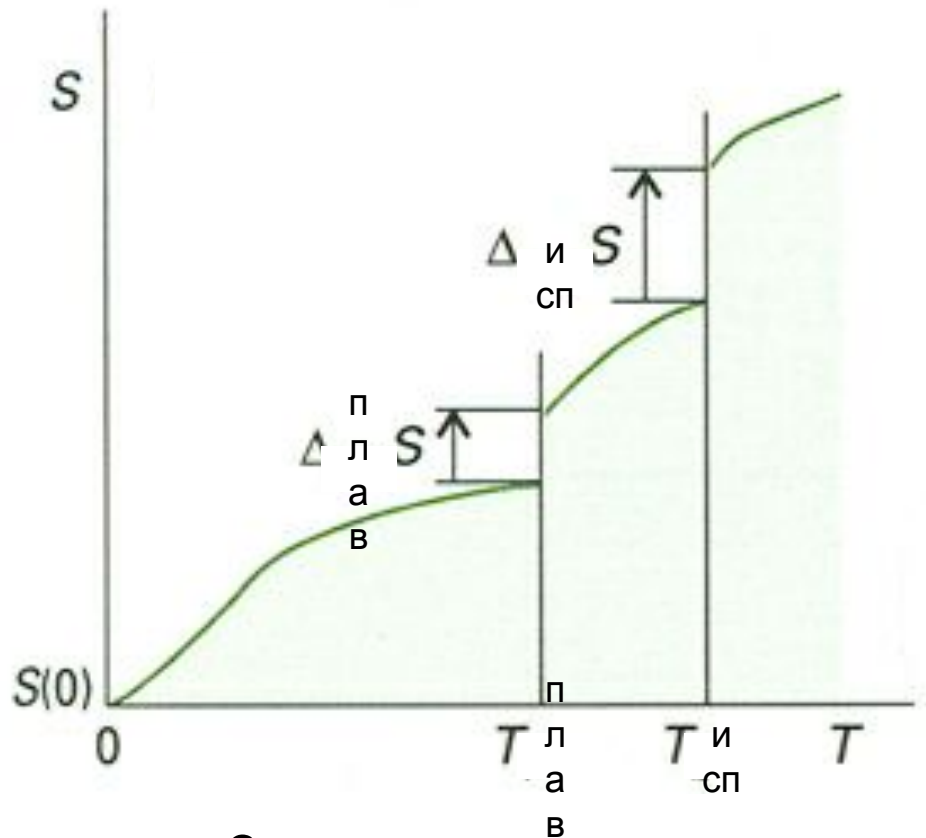
$$dU = dQ + dW$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad dS = 0$$

# 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 (  $\Delta_{\phi n} H < 0$  ): - кристаллизация

$$dS < 0$$

- конденсация

- сублимация

Эндотермические процессы (  $\Delta_{\phi n} H > 0$  ) - плавление

$$dS > 0$$

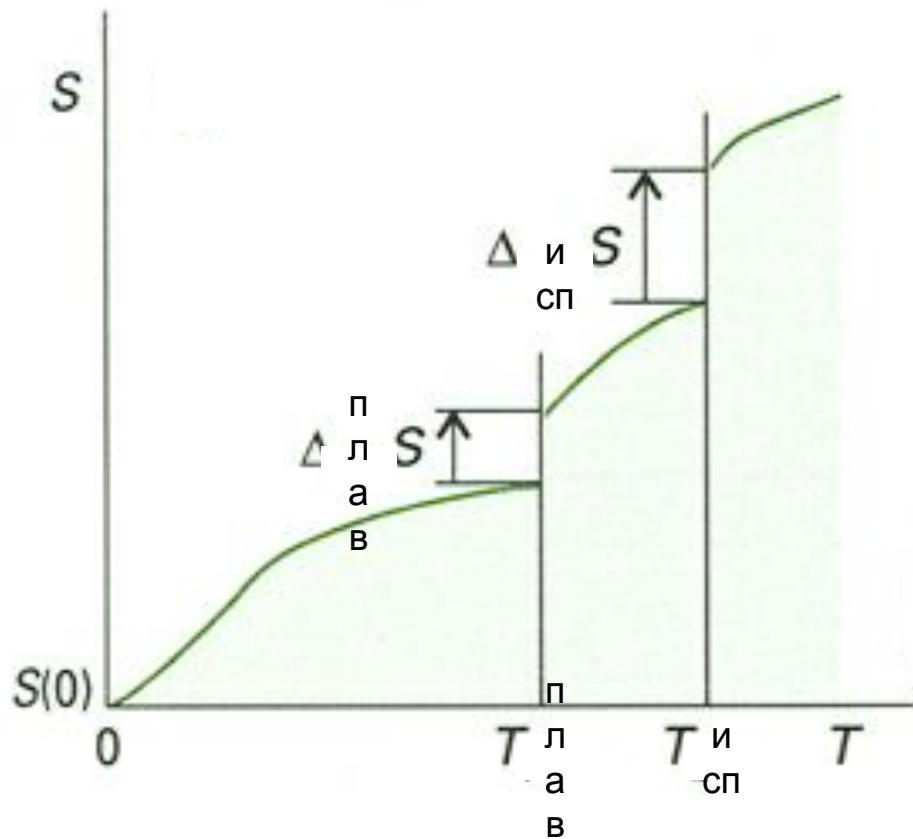
- испарение

- возгонка

# Второй закон термодинамики

Зависимость энтропии  
от температуры

Изменение энтропии  
при диффузии газов



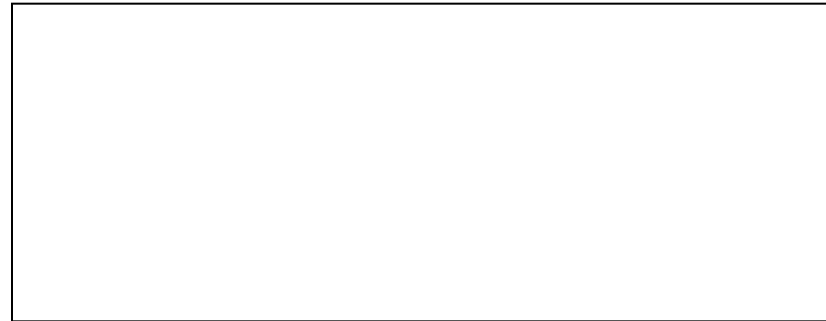
# Зависимость энтропии от температуры

$P = \text{const.}$

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

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

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



если  $C_p = \text{const.}$ :

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



# Зависимость энтропии от температуры

$V = \text{const:}$

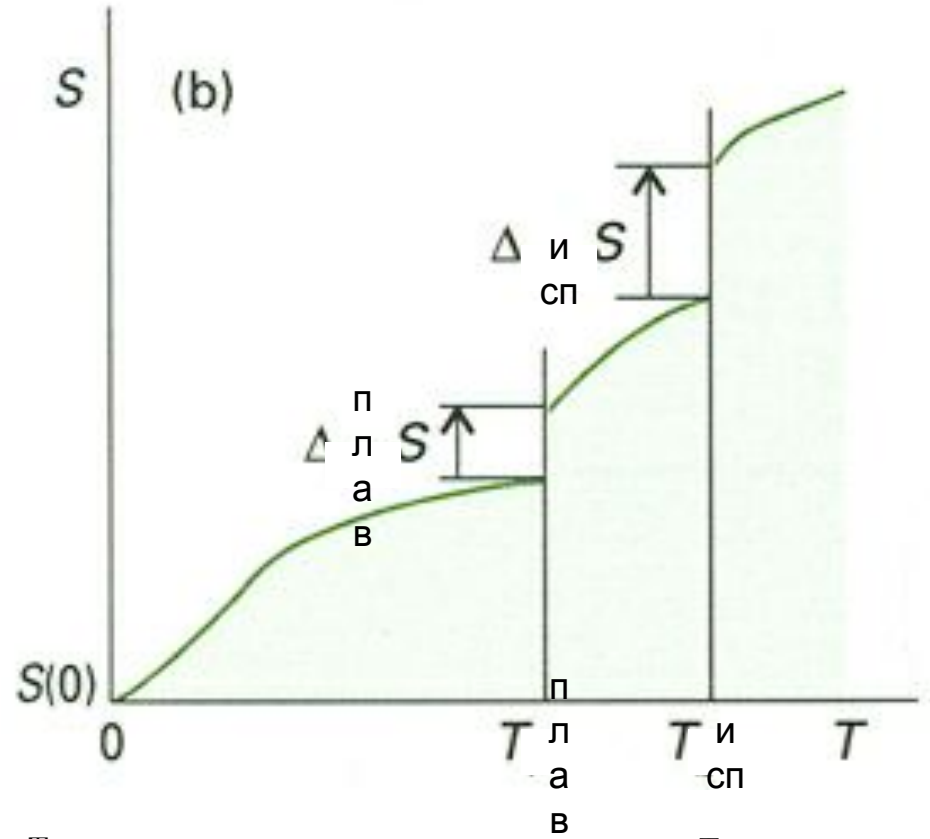
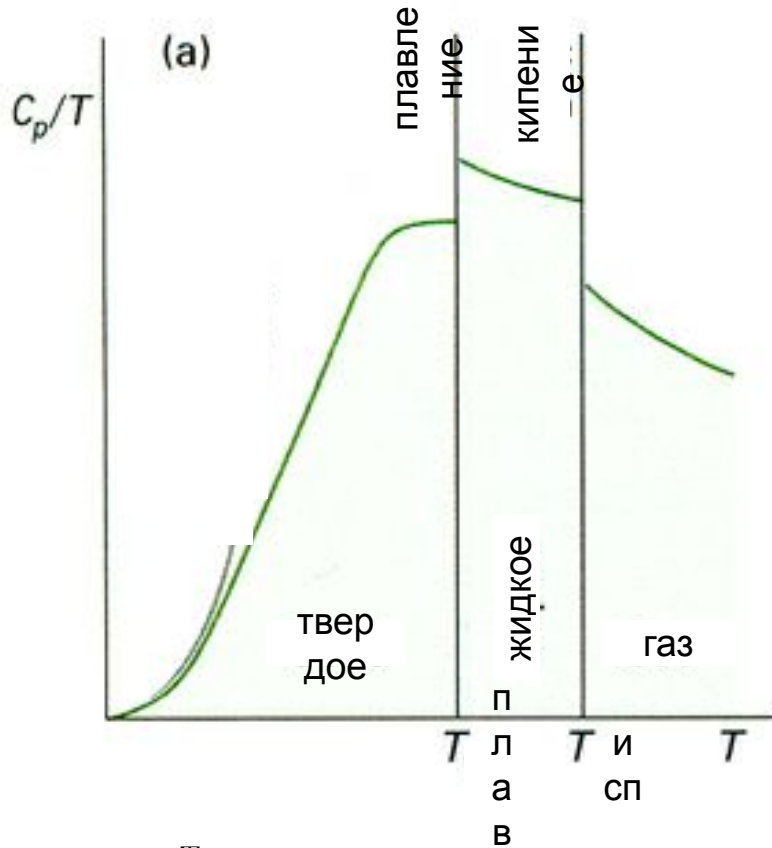
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad dQ = dU = C_v dT$$

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

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

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

# Изменение энтропии в сложном процессе



$$S(T) = \int_{T_1}^{T_{\text{плавл}}} \frac{C_p(\cdot)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{плавл}} H}{T_{\text{плавл}}} + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\cdot)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{кип}} H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_p(\cdot)}{T} dT$$

# Изменение энтропии при диффузии газов

Диффузия – это самопроизвольный необратимый процесс

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

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

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

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

$x_i$  – мольная доля

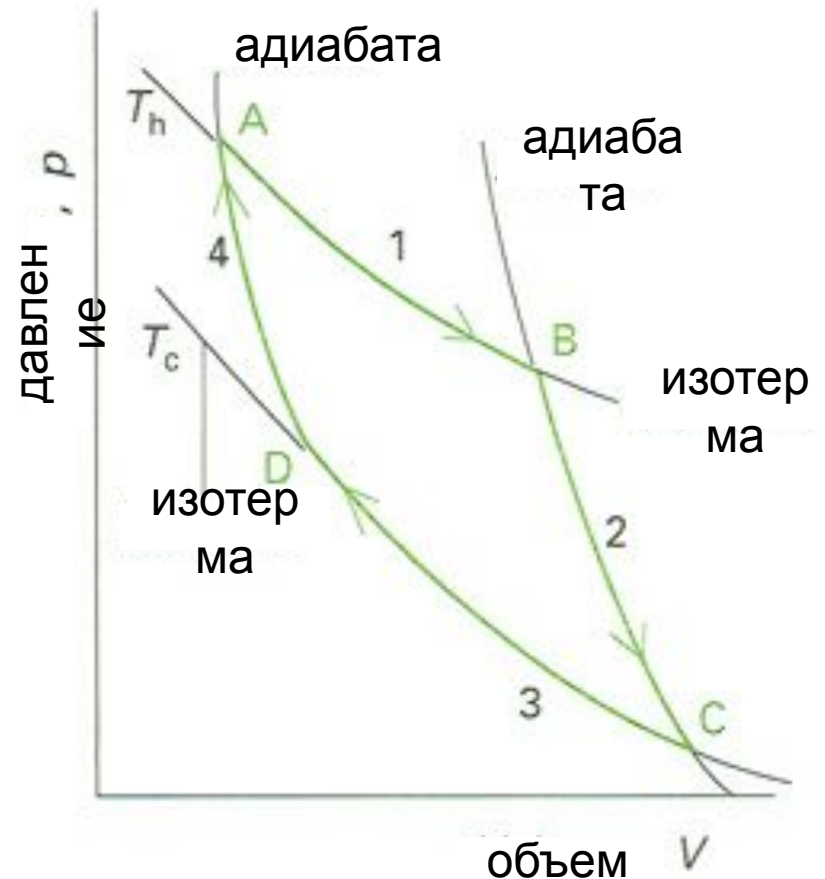
$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left( n_1 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right) =$$

$$\Delta S_{\text{общ}} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

# Второй закон термодинамики

Обратимые процессы  
цикл Карно

Тепловые машины

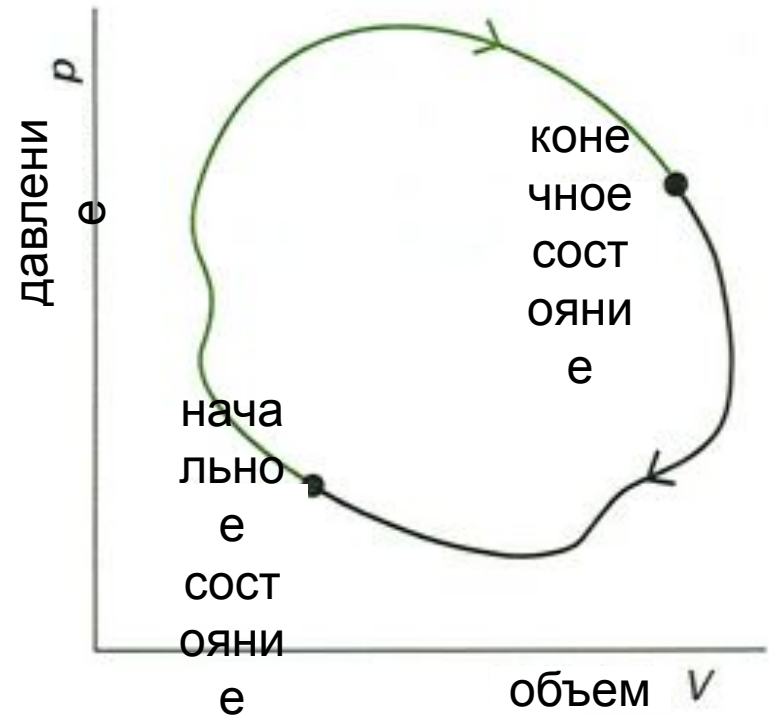


# Энтропия – функция состояния

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

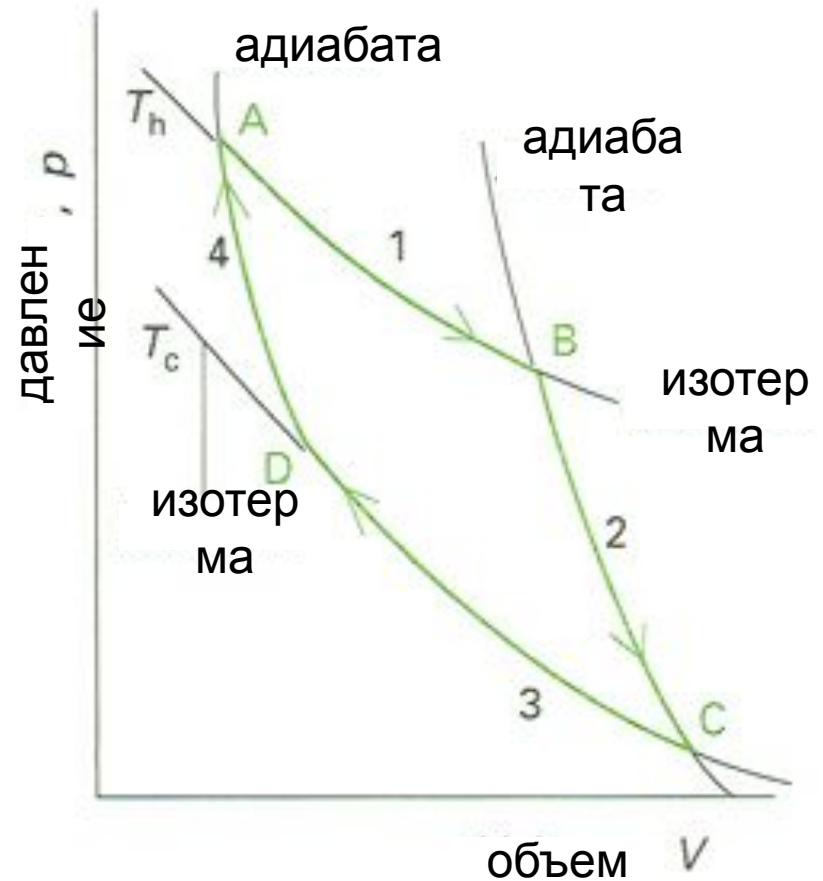
Энтропия кругового процесса (цикла) равна 0.

$$\oint \frac{dQ_{обр}}{T} = 0$$



# Цикл Карно

1. Обратимое изотермическое расширение от A до B при  $T_h$ .  $\Delta S = Q_h/T_h$ .  $Q_c > 0$
2. Обратимое адиабатическое расширение от B до C.  $\Delta S = 0$ .  $T_h \rightarrow T_c$
3. Обратимое изотермическое сжатие от C до D при  $T_c$ .  $\Delta S = Q_c/T_c$ .  $Q_c < 0$
4. Обратимое адиабатическое сжатие от D до A.  $\Delta S = 0$ .  $T_c \rightarrow T_h$



# Общее изменение энтропии

$$\oint dS = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c}$$

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

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

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

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

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

$$Q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

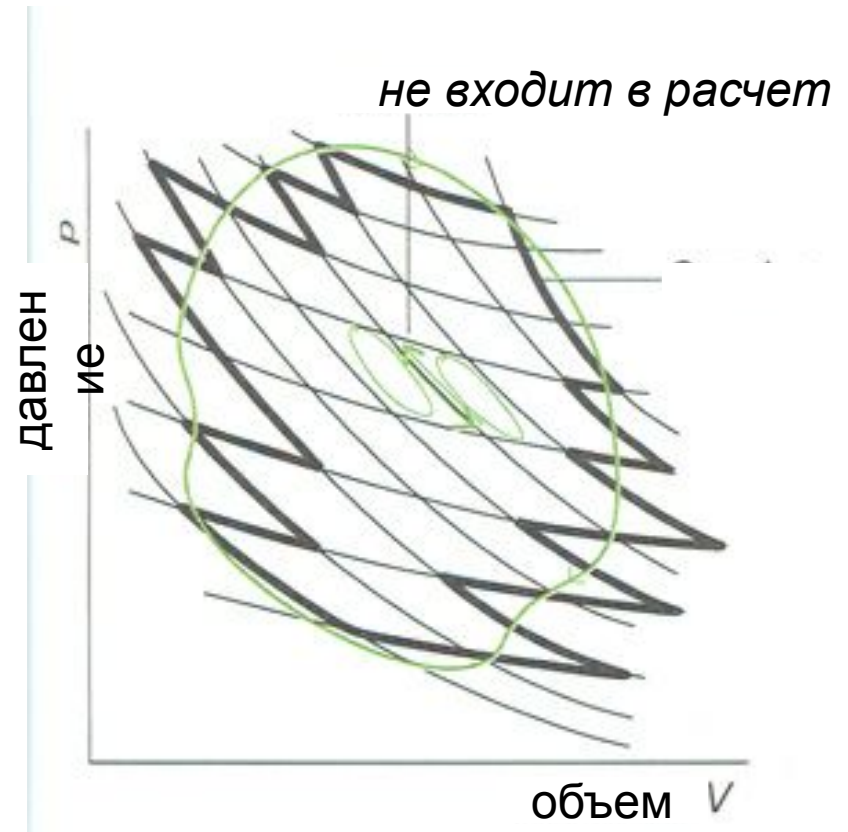
$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

$$\frac{Q_h}{Q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$



# Применение цикла Карно

Каждый обратимый процесс может быть представлен как несколько циклов Карно.



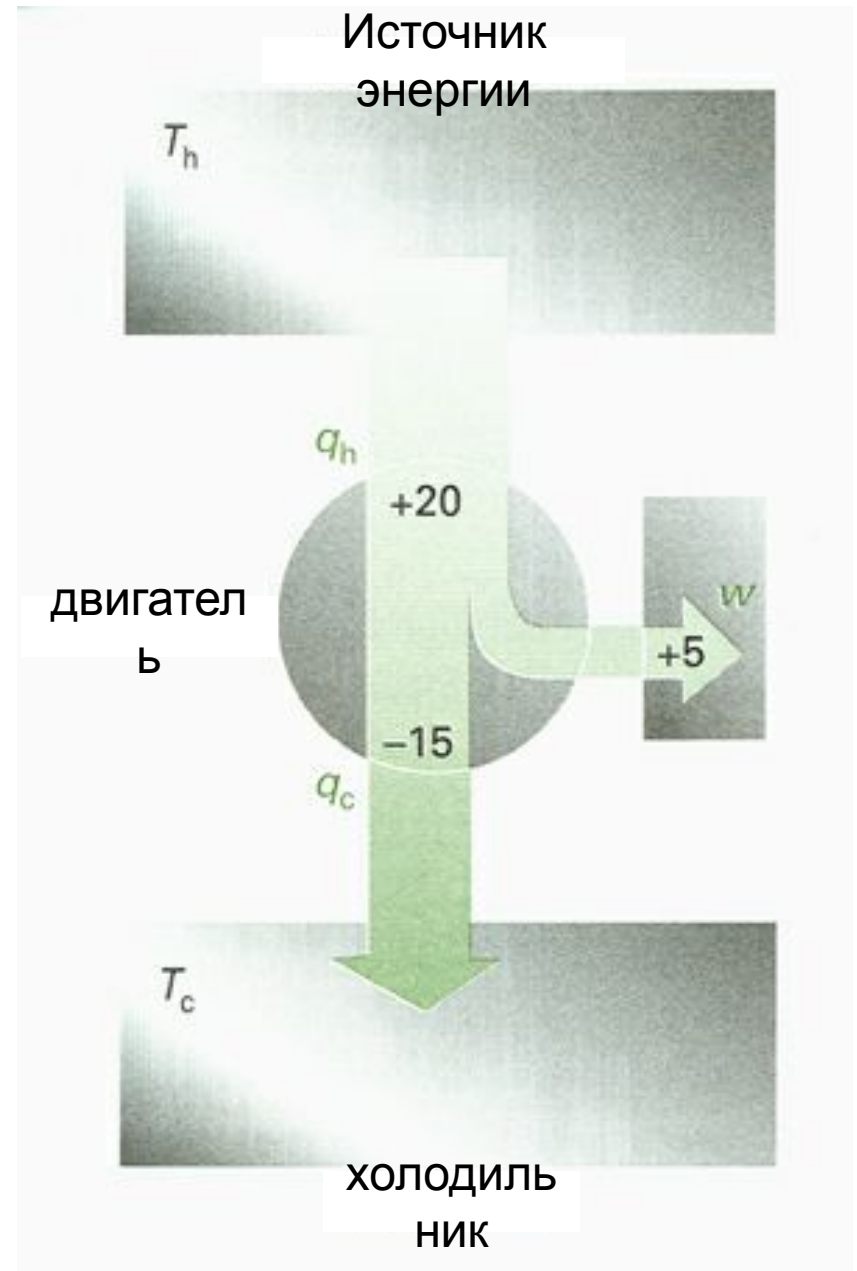
$$\Delta S = \sum_{\text{весь}} \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \sum_{\text{по\_периметру}} \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = 0$$

# Коэффициент полезного действия тепловой машины

$$\varepsilon = \frac{\text{работа}}{\text{теплота}} = \frac{|W|}{Q_h}$$

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

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



# 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

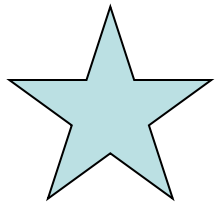
*Если энтропию каждого элемента в его наиболее стабильном состоянии принять равной нулю при  $T = 0$ , тогда каждое вещество обладает положительной энтропией, которая при  $T = 0$  становится равной нулю.*

# Энтропия химической реакции

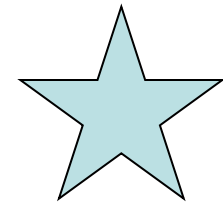
**Стандартная энтропия** химической реакции  $\Delta S^\circ$  - это разность между суммой молярных энтропий продуктов и реагентов в стандартном состоянии (с учетом стехиометрических коэффициентов):



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



# Расчет энтропии



Расчет  $\Delta S$

Гальванически  
й  
элемент

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T}$$

Химическая  
реакция

$T_{\text{реагент}} = T_{\text{продукт}}$

$$\Delta S = \sum_{i \text{ (продукты)}} \nu_i S_i - \sum_{i \text{ (реагенты)}} \nu_i S_i$$

$T \neq \text{const}$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

# Критерий самопроизвольного процесса

Неравенство Клаузиуса:

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

**V, U = const:**

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

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

$$TdS \geq dU$$

**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.

# Критерий самопроизвольного процесса

Неравенство Клаузиуса:

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

**P, H = const:**

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$dS_{H,V} \geq 0$$

**P, S = const:**

$$TdS \geq dH$$

$$dH_{S,P} \leq 0$$

**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. )