

Лекция 5

Второй закон термодинамики. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Первый закон термодинамики утверждает, что при превращениях, имеющих место в изолированной системе, общее количество энергии должно сохраняться. Какие-либо другие ограничения на процессы первый закон не указывает. Однако известно, что многие процессы характеризуются естественным направлением, т.е. происходят без внешних воздействий, когда система предоставлена самой себе. Вода течет вниз по склону, химические реакции идут до равновесия, а теплота переходит от более горячих тел к более холодным. Такие процессы называют самопроизвольными.

Самопроизвольными называют процессы, происходящие без внешних воздействий.

Исходя из опыта, можно сказать, что самопроизвольные процессы не идут в обратном направлении: вода не течет вверх по склону. К процессам, обратным, по отношению к самопроизвольным, применяется термин несамопроизвольные. Чтобы вызвать несамопроизвольное изменение, необходимо подвести к системе энергию извне. Так, нужно затратить энергию, чтобы насосом поднимать воду вверх или переносить теплоту от холодного резервуара к горячему, как в холодильнике. Таким образом:

Несамостоятельными называют процессы, протекание которых возможно лишь при внешних воздействиях.

Для любого самопроизвольного процесса можно сконструировать, по крайней мере в принципе, механизм, позволяющий получить полезную работу. Например, падающая вода может вращать турбину, химическая энергия может быть источником энергии в батарее, а горячие и холодные резервуары могут быть использованы для работы тепловой машины. Поскольку самопроизвольный переход может быть источником работы, очевидно, что по мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность совершать работу. Поэтому первоначально в качестве термодинамического критерия самопроизвольных процессов, предполагали, что самопроизвольны, те процессы, в которых выделяется энергия в виде тепла или работы. Однако, позднее были открыты самопроизвольные реакции, в которых тепло поглощалось.

Оказалось, что ответ на вопрос о самопроизвольности процесса содержится в энтропии. Именно, в законе возрастания энтропии, который мы сформулировали на первом занятии.

Если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимума, то в последующие моменты энтропия не убывает

Этот закон является одной из формулировок второго закона термодинамики. Имеются много других различных формулировок этого закона. Например, теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного к более горячему телу. Однако, эти формулировки далеки от химии. Мы будем рассматривать второй закон, пользуясь величинами, которые более непосредственно можно применить к химическим реакциям, к которым в первую оче-

редь относится энтропия. Поэтому вспомним еще раз как мы определили энтропию и ее физический смысл.

1. Энтропией называется функция состояния системы, определяемая уравнением $S = k \ln \Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ – статистический вес.
2. Статистический вес это область состояний системы (число состояний), в которой она проводит все время.
3. Энтропия системы является мерой числа состояний доступных для системы и является функцией внутренней энергии и объема системы.
4. Энтропия мера беспорядка системы.
5. Энтропия является аддитивной (или экстенсивной) величиной.

Энтропия функция состояния. Это значит, что она, как и внутренняя энергия, имеет конкретное численное значение, когда система находится в определенном состоянии.

Из сравнения первого фундаментального уравнения термодинамики и первого закона термодинамики для равновесных изотермических процессов

$$dU = TdS - pdV \quad (4.17)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4.18)$$

мы установили связь между дифференциалом энтропии и бесконечно малым количеством теплоты, выделяемым или поглощаемым в этом процессе:

$$\delta Q = TdS \quad (4.19)$$

из которого следует

$$dS = \delta Q/T \quad (4.20)$$

Раз энтропия является функцией состояния, ее дифференциал является полным дифференциалом, изменение энтропии, сопровождающее изменение состояния, например из 1 в 2, не зависит от пути перехода, и может быть вычислено интегрированием (4.20.) по любому пути, в том числе и по равновесному (а по равновесному пути мы знаем, как считать):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T \quad (4.21)$$

Равновесный путь следует из тех уравнений, которыми мы воспользовались. Первое фундаментальное уравнение получено для условия равновесия системы, а равновесный переход, напомним, это процесс, происходящий через бесконечное множество равновесных состояний.

Второй закон термодинамики мы сформулировали для процессов в замкнутой системе, т.е. процессам, имеющим место в системах с постоянной внутренней энергией и постоянным объемом, в системах, которые не обмениваются с окружающей средой ни теплотой, ни работой, ни веществом. В общем виде, т. е. для любого бесконечно малого процесса, второй закон термодинамики можно представить в следующем виде:

Для любого бесконечно малого изменения в системе дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\delta Q/T$, или равно ему.

$$dS \geq \delta Q/T \quad (4.21)$$

В таком виде закон устанавливает различие между двумя типами процессов: процессы, для которых дифференциал энтропии больше $\delta Q/T$, являются необратимыми, а процессы, для которых дифференциал энтропии равен $\delta Q/T$, являются обратимыми.

Ведь если предположить, что в обратимом процессе может в (4.21) быть знак больше, то чтобы вернуться в исходное состояние, возникает необходимость в допущении знака меньше, а это запрещено вторым законом.

Второй закон термодинамики применим только для макроскопических систем. Это следует из понятия энтропии, которое вводится через понятие функции распределения. Последняя же, как мы помним, имеет смысл только для систем, состоящих из огромного числа частиц.

Второй закон термодинамики это постулат. Его принимают без доказательства.

Формулировка закона в виде (4.21) позволяет утверждать, что обратимыми процессами могут быть только равновесные процессы. Это следует из сопоставления (4.20) и (4.21). Первое ведь было получено для равновесных процессов, а второе говорит, что равенство возможно только для обратимых процессов.

На основе утверждения, что для необратимых процессов $dS > \delta Q/T$, а именно необратимые процессы самопроизвольны, второй закон дает критерий, позволяющий судить о возможности протекания химической реакции. Только показав, что это неравенство применимо к данному изменению состояния или данной химической реакции, можно утверждать, что это изменение или эта реакция пойдет самопроизвольно.

Для изолированных систем, т.е. систем с постоянной внутренней энергией и постоянным объемом, которые не обмениваются с окружающей средой ни теплом, ни работой, ни веществом, $\delta Q = 0$ и (4.21) принимает вид:

Для бесконечно малого обратимого процесса: $dS = 0$;

Для бесконечно малого необратимого процесса: $dS > 0$.

Поскольку энтропия является функцией состояния, конечное изменение энтропии, не зависит от пути перехода. Любой интеграл типа (4.21) даст то же самое значение. Поэтому условия обратимости для конечного изменения в изолированной системе могут быть переписаны в виде:

Для конечного обратимого изменения в изолированной системе $\Delta S = 0$.

Для конечного необратимого изменения в изолированной системе: $\Delta S > 0$

Таким образом, когда в изолированной системе происходит необратимое изменение, энтропия возрастает. Когда все возможности увеличения энтропии будут исчерпаны, энтропия будет иметь максимальное значение. Система придет в равновесие. Под равновесным состоянием мы подразумеваем такое, в котором система при данных условиях не испытывает самопроизвольных изменений. Значит, любое бесконечно малое изменение, которое могло бы произойти в системе находящейся в равновесии, должно быть обратимым, так как любое необратимое изменение привело бы к сдвигу первоначального равновесия. Следовательно, для любого бесконечно малого изменения состояния при равновесии в изолированной системе $dS = 0$.

Выводы:

1. Направление процессов в термодинамической системе определяется вторым законом термодинамики.
2. В общем виде второй закон термодинамики гласит:

Для любого бесконечно малого изменения в системе дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\delta Q/T$, или равно ему.

3. Для замкнутой системы второй закон термодинамики можно представить как закон возрастания энтропии:

Если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимума, то в последующие моменты энтропия не убывает

4. Второй закон термодинамики является постулатом, и применим только для макроскопических систем.
5. Для изолированной системы:
 - для конечного обратимого изменения $\Delta S = 0$.
 - для конечного необратимого изменения $\Delta S > 0$.

для системы в равновесии $S = \max$; $dS = 0$.

Расчет изменений энтропии для обратимых процессов

Теперь рассмотрим некоторые простые процессы, в которых легко вычислить изменение энтропии.

Энтропия является экстенсивной (аддитивной) величиной, т.е. ее значение, зависит от количества вещества. Принято при расчетах пользоваться энтропией рассчитанной на 1 моль вещества (молярной энтропией), а затем, если есть необходимость, переходить к конкретному количеству вещества. В связи с этим дальше везде мы будем приводить формулы для 1 моли вещества.

В расчетах используют стандартную энтропию S°_{298} . Стандартной энтропией называют энтропию при стандартном давлении 1 атм ($1.013 \cdot 10^5$ Па) и некоторой базисной температуре. В качестве последней, для удобства табулирования выбирают, чаще всего, 298 К.

Энтропия функция состояния. Это значит, что она, как и внутренняя энергия, имеет конкретное численное значение, когда система находится в определенном состоянии. Ее дифференциал является полным дифференциалом, изменение энтропии, сопровождающее изменение состояния, например из 1 в 2, не зависит от пути перехода, и может быть вычислено интегрированием дифференциала по любому пути. В частности это может быть путь, при котором в каждый момент времени процесса тело находится в механическом и тепловом равновесии. Для такого процесса элементарное изменение энтропии было получено ранее из сравнения первого фундаментального уравнения термодинамики и первого закона термодинамики.

$$dU = TdS - pdV \quad (5.1)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (5.2)$$

откуда

$$\delta Q = TdS \quad (5.3)$$

и, следовательно

$$dS = \delta Q/T \quad (5.4)$$

Раз энтропия является функцией состояния, ее дифференциал является полным дифференциалом, изменение энтропии, сопровождающее изменение состояния, например из 1 в 2, не зависит от пути перехода, и может быть вычислено интегрированием (5.4):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T \quad (5.5)$$

1

Равновесный путь следует из тех уравнений, которыми мы воспользовались. Именно, первое фундаментальное уравнение получено для условия равновесия системы, а равновесный переход, напомним, это процесс, происходящий через бесконечное множество равновесных состояний.

Здесь же обратим внимание еще на один момент, следующий из сравнения уравнения (5.4), но теперь уже из его сравнения со вторым законом термодинамики. Уравнения идентичны, если второй закон записать для обратимых процессов.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.6)$$

Но уравнение (5.4) получено для равновесных процессов. Отсюда следует: обратимыми могут быть только равновесные процессы.

Изменение энтропии для обратимых процессов при постоянной температуре.

Плавление твердого тела в точке плавления и испарение жидкости при постоянном парциальном давлении вещества, равном давлению его насыщенного пара, являются примерами изотермических превращений, которые могут идти в обратном направлении при бесконечно малом изменении температуры. Для таких процессов легко рассчитать изменение энтропии. Температура постоянна, поэтому интегрирование уравнения (5.5) дает

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int \delta Q/T = \Delta Q/T = \Delta H/T \quad (5.7),$$

где ΔQ теплота поглощенная при обратимом изменении, которая при постоянном давлении и температуре равна изменению энтальпии ΔH .

Поскольку количество теплоты, поглощенное системой, равно количеству теплоты, отданному окружающей средой, изменение энтропии для окружающей среды равно изменению энтропии для системы с обратным знаком. Суммарное же изменение энтропии для системы и окружающей среды равно нулю, если перенос тепла осуществляется обратимо, как и требует условие обратимости процесса в изолированной системе.

Молярная энтропия пара всегда больше, чем энтропия жидкости, а энтропия жидкости больше энтропии твердого тела. Это следует из понятия энтропии, как меры неупорядоченности в системе.

Правило Трутона

Для оценки молярной теплоты испарения жидкостей с известной температурой кипения бывает полезно правило Трутона.

Молярная энтропия испарения в стандартной точке кипения (при 1 атм; 1.013 10⁵Па) для многих жидкостей постоянна и равна примерно 88 Дж/(К моль).

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} \cong 88 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \dots (5.8)$$

Правило Тругона имеет объяснение с точки зрения понятия энтропии. Превращение жидкости в пар ведет к увеличению неупорядоченности. При критической температуре энтропия испарения равна нулю, потому что при этой температуре жидкость и пар неразличимы. Большинство жидкостей ведет себя одинаково не только при критической температуре, но и при температурах составляющих одинаковые доли критических температур. Температуры кипения же для большинства жидкостей составляют равные доли критических температур. Следовательно, разные жидкости будут иметь приблизительно одинаковую энтропию испарения в точке кипения, если при этом не будет происходить ассоциации или диссоциации молекул.

Изменение энтропии, вызванное увеличением температуры

Возрастание энтропии системы, вызванное увеличением температуры, можно рассчитать, учитывая обратимость изменения температуры. Если нагревание производится при постоянном давлении, то теплота, поглощенная на каждой бесконечно малой стадии, равна изобарной теплоемкости, умноженной на бесконечно малый прирост температуры

$$dS = \frac{c_p dT}{T} \dots (5.9)$$

Интегрирование (5.9) в пределах от T₁ до T₂ дает

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} \dots (5.10)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры, то

$$S_2 - S_1 = c_p(\ln T_2 - \ln T_1) = c_p \ln(T_2/T_1) \quad (5.11)$$

Если теплоемкость изменяется с температурой, например

$$c_p = c_0 + aT + \dots \quad (5.12)$$

то изменение энтропии рассчитываю следующим образом

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(c_0 + aT)}{T} dT = c_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) \dots (5.13)$$

Если все рассмотренные выше процессы осуществляются при постоянном объеме, то количество поглощенной (выделенной) теплоты будет определяться изменением внутренней энергии и, соответственно, в выражениях (5.9) – (5.13), вместо изобарной теплоемкости следует использовать теплоемкость изохорную.

Изменение энтропии идеального газа

Если температура и давление изменяются обратимо и совершается только работа расширения, то для 1 моля идеального газа можно написать:

$$\delta Q = dU + pdV = c_v dT + pdV = c_v dT + (RT/V)dV \quad (5.14)$$

Откуда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \dots (5.15)$$

Это уравнение применимо к любому изменению идеального газа

В уравнении (5.15) можно увидеть физический смысл энтропии. Если предположить, что процесс происходит при постоянной температуре, то из (5.8) следует, что увеличение объема способствует росту энтропии. Увеличивается число состояний доступных системе.

Изменение энтропии для необратимых процессов

Изменение энтропии в химических реакциях

Если известны стандартные энтропии исходного и конечного состояния системы, то поскольку энтропия является функцией состояния, изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое может быть вычислено как разность энтропий этих состояний. Величина этой разности не зависит от того, каким путем произошел переход из одного состояния в другое (обратимым или не обратимым).

Исходя из этого, изменение энтропии в ходе химической реакции может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta S = \Sigma(v_i S_i^0)_{\text{прод}} - \Sigma(v_i S_i^0)_{\text{исход}} \quad (5.16)$$

где $\Sigma(v_i S_i^0)_{\text{прод}}$ и $\Sigma(v_i S_i^0)_{\text{исход}}$ – сумма стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ, соответственно, с учетом стехиометрических коэффициентов.

Физический смысл (5.16) прозрачен. Он следует из понятия энтропии. Энтропия аддитивная величина и является функцией состояния.

Если стандартные энтропии неизвестны, то изменение энтропии для необратимого процесса можно рассчитать, рассматривая путь, по которому этот процесс может быть осуществлен в несколько обратимых стадий.

Такой путь расчета возможен, поскольку энтропия является функцией состояния, и ее изменение не зависит от пути перехода.

Рассмотрим в качестве примера замерзание переохлажденной воды при -10°C . Этот процесс является необратимым, поскольку его невозможно повернуть в обратную сторону бесконечно малым изменением температуры. Однако, его можно провести обратимо в следующие три стадии:

1. Нагрев жидкой переохлажденной воды от -10°C до жидкого состояния при 0°C .

$$\Delta S = \int_{263}^{273} c_{\text{жид}} \frac{dT}{T}$$

2. Замерзание воды при 0°C . Фазовый переход жидкость – твердое тело.

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

3. Охлаждение твердой воды от 0°C до -10°C .

$$\Delta S = \int_{273}^{263} c_{\text{ЛЕД}} \frac{dT}{T}$$

Для кристаллизации воды при 273K $Q_{\text{обр}} = -79.7$ кал/г. Процесс является обратимым, его в любой момент можно повернуть в обратную сторону бесконечно малым изменением температуры. Удельную теплоемкость в этом диапазон температур можно принять равной 1 кал/(К г) для воды и 0.49 кал/(К г) для льда. Тогда общее изменение энтропии воды в результате перехода 1 моля жидкой воды при -10°C получается простым суммирование приведенных выше изменений энтропии. В результате суммирования получим -4.92 кал/(К моль). Уменьшение энтропии соответствует увеличению структурной упорядоченности при замерзании воды.

Чтобы показать, что энтропия изолированной системы при этом самопроизвольном процессе возрастает, рассмотрим переохлажденную воду при -10°C , находящуюся в контакте с большим тепловым резервуаром при той же температуре. При замерзании изменение энтропии изолированной системы включает как изменение энтропии воды, так и изменение энтропии резервуара. Если тепловой резервуар велик, теплота, выделяемая при замерзании во-

ды, поглотиться резервуаром, вызывая лишь бесконечно малое изменение его температуры. Поскольку теплота плавления воды при -10°C равна 74.6 кал/г , изменение энтропии резервуара в этом обратимом процессе составляет

$$\Delta S = \frac{(18\text{г / моль})(74.6\text{кал / г})}{263\text{K}} = 5.1\text{кал / (K \cdot моль)}$$

Передача теплоты резервуару при такой же температуре является обратимым процессом. Изменение энтропии воды равно $-4.92 \text{ кал/(K моль)}$, и общее изменение энтропии системы "вода + резервуар" составит $5.1 - 4.92 = 0.18 \text{ кал/(K моль)}$.

Таким образом общая энтропия возрастает, что согласуется с законом возрастания энтропии.

Энтропия смешения идеальных газов

Если привести в соприкосновение два газа, находящихся при одинаковом давлении и температуре, то они будут диффундировать друг в друга, пока газовая фаза не станет однородной. Поскольку между молекулами идеальных газов нет взаимодействия, то при смешении энергия не изменяется. Смешение происходит только за счет изменения энтропии. Это изменение равно изменению, которое произошло бы, если бы каждому газу была предоставлена возможность изотермически расширяться от начального объема до конечного общего объема смеси. Изменение энтропии каждого газа можно вычислить по уравнению:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V_i + V_{i+1}}{V_i} \dots\dots\dots(5.17)$$

Очевидно, что сумма этих изменений составит суммарную энтропию расширения. Энтропия – адитивная величина.

Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия вещества.

Определяя энтропии вещества при разных температурах, Нернст (1906) пришел к выводу, что для многих процессов изменение энтропии при температурах, близких к нулю, очень мало. Это результат позволил предположить (хотя и не служил доказательством), что энтропии веществ также приближаются к нулю при абсолютном нуле. Постулат Нернста получил название третьего закона термодинамики.

Исчерпывающая формулировка закона выглядит следующим образом:

Если принять, что энтропия каждого химического элемента в кристаллическом состоянии при абсолютном нуле температуры равна нулю, то энтропия любого вещества конечна и положительна.

Третий закон термодинамики находится в полном согласии с данным нами определением энтропии, как логарифмом статистического веса (числом доступных для системы состояний). Действительно, для идеального кристалла при абсолютном нуле существует только одно состояние, а логарифм единицы равен нулю.

Энтропию вещества, найденную относительно энтропии при абсолютном нуле, называют абсолютной энтропией.