**Лекция 2. Второй закон термодинамики и его приложения. Фундаментальные уравнения термодинамики**

2.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение

2.2 Понятие об энтропии. Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах

2.3 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса

**2.1 Второй закон термодинамики, формулировки, математическое выражение**

Основными положениями первого закона термодинамики являются утверждения о постоянстве количества внутренней энергии, содержащейся в изолированной системе, об эквивалентности различных форм энергии, а также соотношения, связывающие изменения внутренней энергии системы с количеством поступившей теплоты и произведённой работы. При этом первый закон не касается характера, возможности и направления тех процессов, при которых могут или будут происходить те или иные превращения энергии.

Второй закон определяет прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концентрации и прочих параметрах могут протекать *самопроизвольно* (т.е. без затраты работы извне), какое количество работы может быть получено при этом, каков предел возможного самопроизвольного протекания процесса. Второй закон термодинамики даёт возможность определить какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени. Для процессов, требующих затраты энергии извне, с помощью второго закона можно оценить количество работы, необходимое для определенного процесса, и зависимость этого количества от внешних условий. Второй закон термодинамики применим лишь к системам с большим числом частиц, т.е. таким, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Все термодинамические процессы делятся на:

1) положительные,

2) отрицательные,

3) равновесные.

Процессы, протекающие самопроизвольно, называются *положительными*. Например, опускание груза с высокого на более низкий уровень, взаимная нейтрализация сильной кислоты и сильного основания, любая химическая реакция, используемая в работающем элементе, сгорание углеводородов, ржавление железа и др.

Самопроизвольные процессы в природе – это необратимые процессы. Они идут без затраты энергии, наоборот с их помощью можно совершать работу. Положительные процессы приближают систему к состоянию равновесия.

Процессы, обратные положительным, называются *отрицательными*. Они протекают только при затрате энергии извне. В результате отрицательного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Равновесные процессы являются пограничными между положительными и отрицательными, так как они идут через непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным. Например, сам переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону, также как и разложение СО2 или Н2О при комнатной температуре.

На вопросы о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью *второго закона термодинамики. Второй закон термодинамики – критерий, определяющий принципиальную возможность и направление протекания процесса.*



Рис. 2.1 Схема циклического процесса в простейшей тепловой машине

В 1824 г. французский инженер С. Карно установил зависимость между исчезающей теплотой и возникающей работой. Он показал, что получение работы за счет запаса теплоты происходит только благодаря переносу теплоты от более нагретого к менее нагретому телу.

В любой тепловой машине теплота превращается в работу. Схема циклического процесса, который происходит в тепловой машине, показана на рисунке 2.1. Рабочее тело получает от нагревателя (теплоотдатчика) с температурой Т1 теплоту Q1 и совершает работу А. При этом только часть теплоты превращается в работу, а остальная часть Q2 переходит к холодильнику с температурой Т2 и рассеивается в окружающую среду (причем Т2 < Т1). Совершаемая работа А = Q1 – Q2.

Экономичность указанного цикла оценивается величиной коэффициента полезного действия (КПД). КПД не зависит от природы рабочего вещества, а зависит от начальной температуры Т1 и конечной температуры Т2, следовательно КПД является функцией температур:

 (2.1)

.

Для элементарного процесса T1 и T2 мало отличаются, поэтому

(2.2)

 (2.3)

где – приведенная теплота.

Уравнения (2.1) и (2.2) являются математическим выражением второго закона термодинамики. Математическая формулировка второго начала термодинамики может иметь и такой вид:

*δQ*реал *–* *T dS* ≤ 0.(2.4)

Второй закон термодинамики – *постулат****,*** он был сформулирован значительно раньше первого закона термодинамики и возник на основе анализа действия тепловых машин, получил обоснование работах Р. Клаузиуса (1850) и В. Томсона (1851).

Согласно анализу уравнений цикла Карно даже в идеальной машине всю теплоту нельзя перевести в работу. Часть теплоты рассеивается, тогда как работа может перейти в теплоту полностью. Следовательно, теплота и работа представляют собой неравноценные формы передачи энергии. Неравноценность теплоты и работы – закон природы, который лежит в основе второго закона термодинамики.

Формулировки второго закона термодинамики весьма многочисленны.

В качестве исходного постулата можно принять следующее утверждение:

*теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более тёплому,*

В несколько иной формулировке второй закон термодинамики высказал русский ученый М. В. Ломоносовым ещё в 1747 г.: *невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу,*

Можно принять и такие формулировки закона:

*невозможно построить такую машину, все действия которой сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника;*

*теплота не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой* (постулат Клаузиуса);

*теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы (*постулат Томсона);

*вечный двигатель второго рода* невозможен, т.е. нельзя построить такую машину, которая бы работала за счет теплоты окружающей среды без разности температур.

Приведенные постулаты нельзя доказать. Их справедливость подтверждается опытным путем и неизвестны случаи, которые противоречили бы этим постулатам.

Второй закон термодинамики в отличие от первого не абсолютный закон природы, а статистический.

**2.2 Понятие об энтропии**

В середине XIX века Р. Клаузиус на основе второго закона термодинамики показал, что существует такая величина, которая является функцией состояния и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведённой теплоте. Эта величина называется энтропией и обозначается символом S (изменение энтропии ∆S) .

*Изменение энтропии (∆S) в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода:*

 *∆S= S2 ‒ S1*. (2.5)

Наиболее просто ∆S определяется для обратимых изотермических процессов. Здесь изменение энтропии равно тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру:

 *.* (2.6)

Для элементарного процесса:

 *= .* (2.7)

Энтропию S обычно выражается в Дж/моль∙К, кал/моль∙К; (последнюю размерность сокращённо часто называют энтропийной единицей, э.е.).

Энтропия – это функция состояния, так как ее изменение удовлетворяет двум условиям:

1) ,

2) . В круговом процессе ее значение равно нулю.

Энтропия – экстенсивное термодинамическое свойство, которое суммируется:

 (2.8)

Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Однако физический смысл энтропии и теплоемкости различен:

1) Теплоемкость характеризует количество теплоты, необходимое для нагревания вещества на один градус.

2) Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к одному градусу.

В общем случае при Т = const

. (2.9)

где знак «равно» относится к равновесному процессу, знак «больше» (>) − к неравновесному процессу. Данное неравенство Клаузиуса – аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию, отражает невозможность самопроизвольного переноса теплоты от холодного тела к горячему.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики имеет вид:

 *dU+ pdV TdS или dU TdS ‒ pdV.* (2.10)

**Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах**

Для любой термодинамической системы, при данных условиях её существования, всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов. Для изолированных систем таким критерием служит энтропия S.

Второй закон термодинамики постулирует, что *в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*

Это не означает, что осуществление процессов в обратном направлении невозможно, но такие (обратные) процессы не могут совершаться самопроизвольно и для их проведения требуется затрата работы извне. Мы можем переводить теплоту от одного тела к другому и в том случае, если эти тела обладают вначале одинаковой температурой. Взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды может в определённых условиях происходить самопроизвольно, и осуществление этой реакции даёт возможность получать соответствующее количество работы. Но, затрачивая работу, можно осуществить и обратную реакцию – разложение воды Н2О на водород Н2 и кислород О2 − например, путём электролиза.

Второй закон термодинамики постулирует, что при самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе её энтропия возрастает. В этом случае внутренняя энергия и объем сохраняются постоянными, нет теплообмена с окружающей средой (*δQ=0*). Тогда соотношение

 . (2.11)

Самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока энтропия не достигнет максимально возможного значения при данных условиях, а система придет в равновесное состояние. При протекании равновесного процесса S изолированной системы – величина постоянная.

Необратимыми в термодинамическом смысле называются такие процессы, после протекания которых систему уже нельзя вернуть в начальное состояние без того, чтобы не осталось каких-нибудь изменений в ней самой или в окружающей среде.

*В любых изолированных системах (в них могут совершаться только адиабатные процессы) энтропия S системы сохраняет постоянное значение (∆S=0) если в системе совершаются только обратимые процессы, и возрастает (∆S>0) при всяком необратимом процессе. Следовательно, в изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии.*

**2.3 Свободная энергия Гельмгольца, энергия Гиббса**

Из цикла Карно известно, что *η < 1* (т.е. в работу превращается не вся теплота). Поэтому даже в равновесном термодинамическом процессе всё изменение внутренней энергии нельзя превратить в работу.

Изучая природу внутренней энергии Г. Гельмгольц пришел к выводу, что она неоднородна и состоит из двух частей:

*,* (2.12)

где *F* –«свободная» энергия, способная к превращениям и производству полезной работы, функция (энергия) Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал (V и T = const), изохорный потенциал,

 TS –это «связанная» энергия, которая в работу не превращается и теряется в виде теплоты в окружающую среду.

Функцию **F** Гельмгольц ввел в практику в 1882 году.

 (2.13)

Так как  *,*

то (2.14)

где *∆ F* − изменение энергии Гельмгольца.

При V=const и T=const в стандартных условиях последняя формула может быть представлена в виде:

 (2.15)

Энергия Гельмгольца, также как внутренняя энергия и энтропия – функция состояния системы.

Для равновесной реакции (V,Т= const) работа расширения равна нулю *Арасш=0*, следовательно максимальная работа равна полезной *Амакс= А'*, тогда

 *Амакс=−U + =−U + = F2− F1= −F.* (2.16)

Критерием самопроизвольности изохорно-изотермического процесса являются неравенства *∆FV,T < 0, > 0.* При *∆FV,T > 0* и *< 0* имеет место обратный процесс, в состоянии химического равновесия *∆FV,T = 0, = 0* ( – максимальная полезная работа).

Однако чаще в термодинамике приходится иметь дело с изобарно-изотермическими процессами (р и T = const), поэтому удобнее пользоваться функцией (энергией) Гиббса.

  (2.17)

 , (2.18)

где *GР,Т*– функция Гиббса, свободная энтальпия, изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал.

Энергия Гиббса – наиболее важная и часто употребляемая на практике термодинамическая функция. Введена в термодинамику Дж. Гиббсом в 1875 году.

  (2.19)

По физическому смыслу отвечает той доле энергии системы, которая может переходить в полезную работу, а работа расширения *А=*не учитывается

*= Амакс= А макс* (2.20)

Энергия Гиббса определяется через известные термодинамические функции. При р, Т= const:

 *.* (2.21)

 (2.22)

В стандартных условиях изменение энергии Гиббса может быть представлено следующим образом:

 (2.23)

Критерием самопроизвольности прямого изобарно-изотермического процесса являются неравенства *∆GР,Т < 0* и *A′ > 0*; при *∆ GР,Т > 0* и *A′ < 0* протекает обратный процесс, в состоянии химического равновесия *∆ GР,Т = 0* и *A′ = 0.*

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса – функции состояния, поэтому *∆F* и *∆G* не зависят от пути и от характера протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы:

 , (2.24)

 . (2.25)

Для кругового процесса изменение энергии Гиббса и Гельмгольца равно нулю

Абсолютные значения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса определить невозможно (т.к. они зависят от внутренней энергии и энтальпии), обычно определяют величины их изменения *∆F* и *∆G* (кДж/моль или ккал/моль) путем измерения работы равновесного процесса. Протеканию прямого процесса в термодинамической системе способствуют следующие условия: *∆Н* ***<*** *0* и*∆S>0*.

Таким образом, по итогам рассмотрения первого и второго законов термодинамики мы имеем четыре функции состояния, которые носят общее название – термодинамические потенциалы (*U. H, G, F*). Значения этих функций для элементарного процесса могут быть оценены следующим образом:

 ,

 ,

 .