**Лекция 2. Понятие об энтропии. Расчет полезной работы**

2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах

2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии

2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы

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) . Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к 1 градусу. Согласно выражению Р. Клаузиуса: «Энтропия – способность к превращению».

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

*.* (2.1)



Для элементарного процесса:

*= .* (2.2)

Распространение выражения  на все системы и есть II закон термодинамики.

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

*∆S= S2 ‒ S1*. (2.3)

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.

В общем случае при Т = const

, (2.4)

где знак = относится к равновесному процессу,

знак > − к неравновесному процессу.

Данное неравенство Клаузиуса – это аналитическое выражение второго закона термодинамики через энтропию. В реальных процессах энтропия изолированной системы возрастает и достигает максимального значения в состоянии равновесии.

Величина изменения энтропии используется для выяснения возможности самопроизвольного протекания процесса (в изолированных системах), а также для расчета химических равновесий.

**2.1 Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах**

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, и 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.

В отличие от других параметров (Р, V, Т, ∆Н, **∆**U),характеризующих состояние системы и измеряемых экспериментально, **** может быть вычислено только на основании равновесного процесса. Для этого необходимы опытные данные, которые используют при вычислении ∆Н (это теплоемкости веществ и теплоты фазовых превращений).

В основе расчета лежит интегрирование уравнения:

(2.5)

Решение правой части уравнения зависит от характера термодинамического процесса.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1.*Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку Т=const, то

(2.6)

2.*Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа (Т=const)*

(2.7)

3.*Энтропия изобарного процесса*

При р=const

(2.8)

Если в данном температурном интервале Ср = const, то

(2.9)

4.*Энтропия изохорного процесса*.

При V=const

(2.10)

5. Если в системе, *состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров*, то

(2.11)

6.*Энтропия смешения идеальных газов*.

Пусть смешивание идет при p= const и Т= const,

V1–объем одного газа,

V2–объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

Полное изменение энтропии:

(2.12)

7. *Изменение энтропии в результате проведения химических реакций* можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

(2.13)

**Энтропия и термодинамическая вероятность.**

Второй закон термодинамики не абсолютный закон природы, а статистический закон, который соблюдается с высокой степенью точности для значительных количеств молекул, и применим тем в меньшей степени, чем меньше размеры термодинамической системы.

Наблюдаемое состояние системы (макроскопическое), которое характеризуется определенными термодинамическими параметрами, может существовать при различном положении молекул, т.е. оно реализуется разными микросостояниями. Одно и то же макросостояние возможно при различных микросостояниях, соответствующих данному макросостоянию. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний W. Это число W называется термодинамической вероятностью. Для описания микросостояний необходимы сведения о положении конкретной молекулы в пространстве и распределении энергии между ними. По физическому смыслу термодинамическая вероятность W≥1, т.е. единственное микросостояние соответствует макросостоянию.

Л. Больцман выдвинул гипотезу о том, что процессы бывают самопроизвольными в тех случаях, когда конечное состояние более вероятно, чем начальное, т.е. конечное состояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Самопроизвольный процесс в изолированной системе характеризуется возрастанием энтропии. Термодинамическая вероятность, как и энтропия, является мерой стремления системы к равновесию.

Установление статистической природы второго закона дало возможность Л. Больцману определить статистический смысл энтропии, связав ее с термодинамической вероятностью W.

(2.14)

где К – константа Больцмана -16эрг/К,

R − универсальная газовая постоянная,

NA – число Авогадро.

Из уравнения Больцмана следует, что энтропия ‒ мера неупорядоченности состояния системы. Изменения, происходящие в системе при поглощении теплоты можно рассматривать как связанные с увеличением термодинамической вероятности W, т.е. с увеличением числа микросостояний, отвечающих новому макросостоянию. Формула Больцмана показывает, что возрастание энтропии соответствует переходу к состоянию с большей вероятностью и наоборот. Уравнение Больцмана, выделенное на основе молекулярно-кинетической теории, не противоречит постулату Планка.

Величина энтропии сложным образом отражает всю совокупность свойств соединения в данном агрегатном состоянии. Она зависит от молекулярной массы – для родственных веществ увеличивается с ее ростом; от агрегатного состояния – увеличивается при переходе от твердого тела→к жидкости и газу; от кристаллического строения (например, графит, алмаз); от изотопного состава (H2 и D2, H2O и D2O ), от строения молекул (н-бутан и изобутан).

**2.2 Тепловая теорема Нернста, постулат Планка. Абсолютное значение энтропии**

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения S, значит, энтропия имеет точку отсчёта. Эта возможность непосредственно не вытекает из второго закона термодинамики, а появляется лишь при использовании постулата Планка, называемого также третьим законом термодинамики.

Чтобы понять смысл третьего начала термодинамики (постулат Планка) рассмотрим пример изменения энтропии процесса, протекающего при температуре около абсолютного нуля. Используем для расчетов две кристаллические модификации металлического олова – низкотемпературную *α* – *Sn* и высокотемпературную *β* – *Sn* (обычное белое олово). Они находятся в равновесии при 14 *0С* (287 *К*), теплота равновесного превращения 497 *кал/моль*, тогда энтропия перехода одной формы в другую рассчитывается по формуле:

.

Возьмем *β – Sn* при 0 *К*, нагреем до температуры 287 *К* равновесно превратим *β – Sn* в *α – Sn*, а затем охладим *α* – *Sn* до абсолютного нуля, тогда суммарное изменение энтропии будет:

Изменение энтропии в пределах ошибок опыта равно нулю, а отсюда следует, что энтропии *α –* *Sn* и *β* – *Sn* одинаковы.

Результатом обобщения экспериментальных данных стала тепловая теорема Нернста, которая гласит: **вблизи нуля по шкале Кельвина все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым изменением)**. Математическое выражение теоремы Нернста имеет следующий вид:

, (2.15)

T → 0 K.

М. Планк расширил тепловую теорему Нернста, считая, что при Т0 = 0 К, не только ∆S = 0, но и S = 0, тогда

, (2.16)

T → 0 K.

Постулат Планка: энтропия идеального кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю или энтропия правильно образованного (совершенного) кристалла любого индивидуального вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Это положение не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам, но и для них энтропия при 0 К очень мала. Для них энтропия при 0К ничтожно мала, но не равна 0 (S>0). В реальных кристаллах присутствуют ничтожные примеси, наблюдаются дефектные структуры, при этом энтропия мала, но S>0.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества ( ), т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при Т = 0. За начало отсчета можно принять S0=0. Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютное значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от 0 К до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов.

Уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

(2.17)

При расчете изменения энтропии в химической реакции, проходящей при любой другой температуре Т, используют уравнение:

(2.18)

Значение абсолютной энтропии вещества используют для расчёта изменения энтропии в химических реакциях по следствию закона Гесса.

Постулат Планка оказался очень важным для химиков, т.к. появилось начальная точка отсчета (S0=0 при Т0=0) и можно вычислить абсолютное значение S при любой температуре. Обычно значение S рассчитывают для вещества в стандартном состоянии (р0=1атм, Т=298К), и табулируют.

**2.3 Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы**

Известно, что математическое выражение первого закона термодинамики для макро- и микропроцессов имеет следующий вид:

(2.19)

. (2.20)

С учетом полезной работы последнее выражение можно представить так:

, (2.21)

поскольку для обратимого термодинамического процесса:

, (2.22)

то (2.23)

В результате получается объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики с учетом полезной работы .

Проведем анализ объединенного уравнения первого и второго законов для двух наиболее характерных типов термодинамических процессов.

**Для изохорно-изотермического процесса.**

а) ,

. (2.24)

Обозначим .

Тогда , (2.25)

. (2.26)

**Для изобарно-изотермического процесса.**

б) ,

(2.27)

Обозначим ,

тогда (2.28)

(2.29)

Таким образом, полезная работа изохорно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гельмгольца , полезная работа изобарно-изотермического процесса равна убыли свободной энергии Гиббса .