



# Направление процессов в физико – химических системах (часть 1)

Энтропия и второй закон  
термодинамики

# Хаос и беспорядок



# Погода (осень)



# Законы Мерфи



*Следствия II з.т.:  
«чудес не бывает»  
«законы Мерфи»*

## Закон Мэрфи

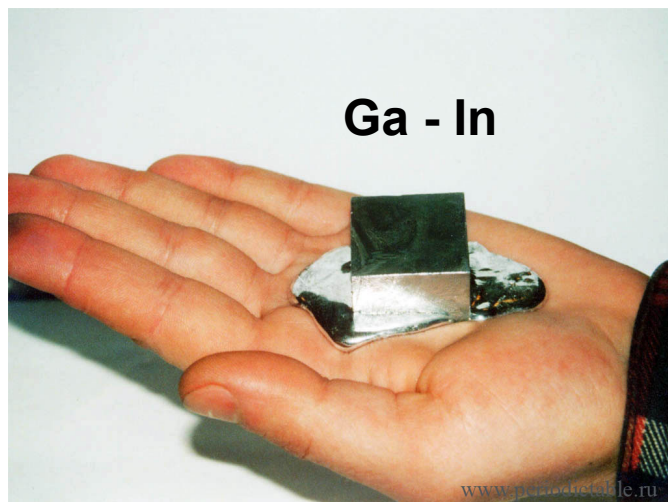
**Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается**

Следствия:

1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;
2. Предоставленные сами себе, события имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему;
3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (первый закон Финэйгла)

***вероятность удачи < суммы вероятности неудач***

# Оловянная чума



# Эндотермические реакции

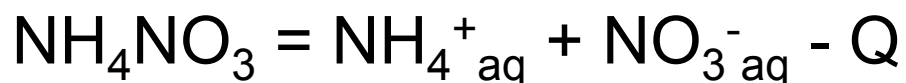


## Экзотермические реакции

Принцип **Бертло-Томсена**:



## Эндотермические - ?



Первый закон термодинамики не может отличить обратимые процессы от необратимых (просто энергетический баланс).

Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает второй закон термодинамики.

# Термины



**самопроизвольные  $\neq$  неравновесные**

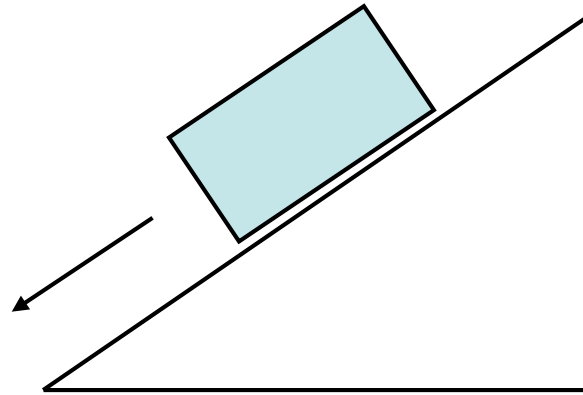
**самопроизвольные  $\neq$  равновесные**

**несамопроизвольные  $\neq$  неравновесные**

**самопроизвольные  $\neq$  необратимые**

**необратимые  $\neq$  неравновесные**

# Аналогии



**Механика:** стремление к уменьшению потенциальной энергии и рассеиванию энергии в виде тепла (трение)

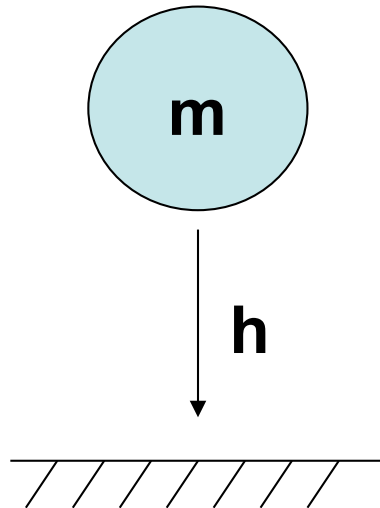
**Химическая система:** уменьшение внутренней энергии (энтальпии) и увеличение беспорядка



# Самопроизвольные процессы



$10^{23}$  молекул



$mgh$  или  $m\nu^2/2 \rightarrow Q$  (пуля)

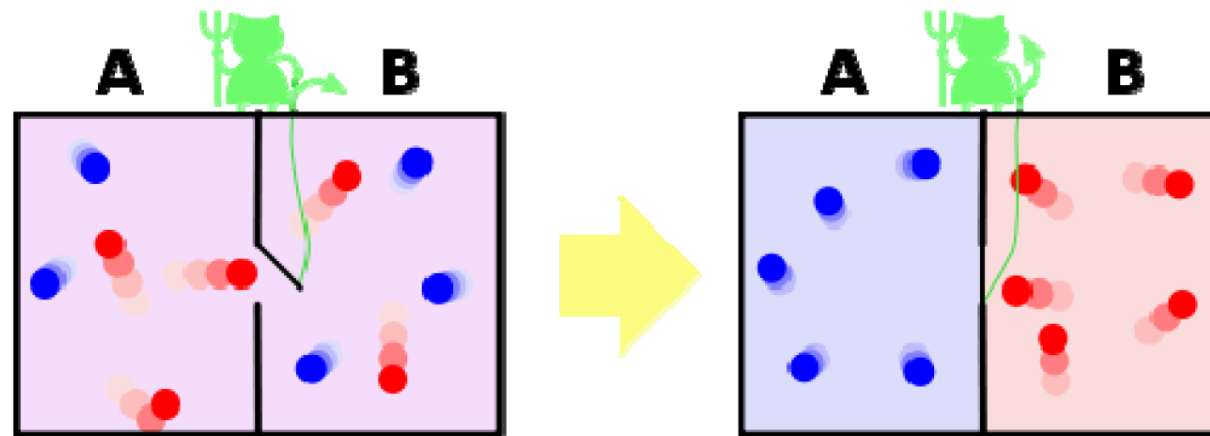
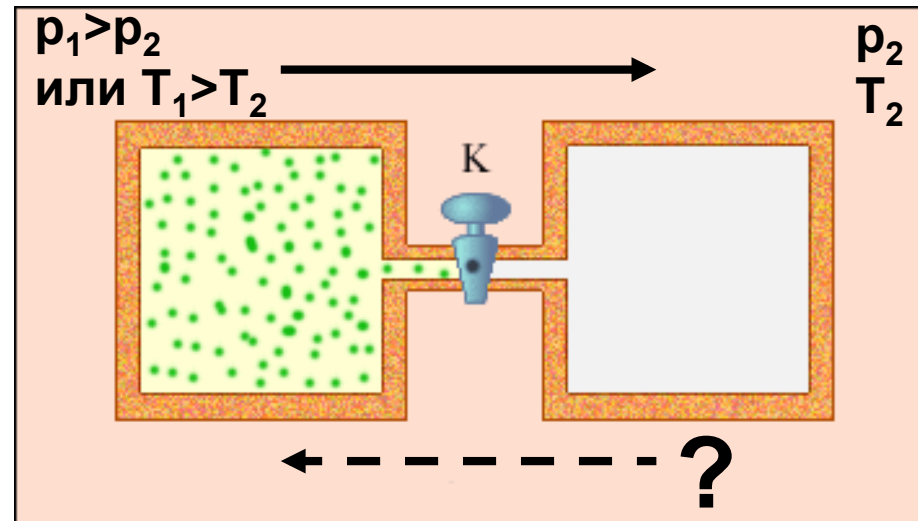
$Q \rightarrow mgh$  или  $m\nu^2/2$  ?

## Самопроизвольные процессы:

- превращение ("диссипация") механической работы во внутреннюю энергию тела из-за трения,
- диффузия в газах и жидкостях,
- перемешивание газа...

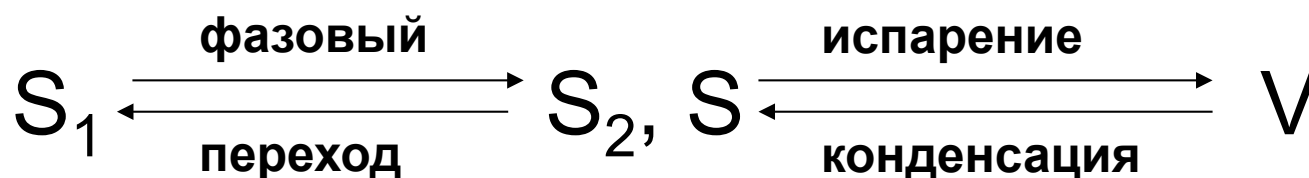
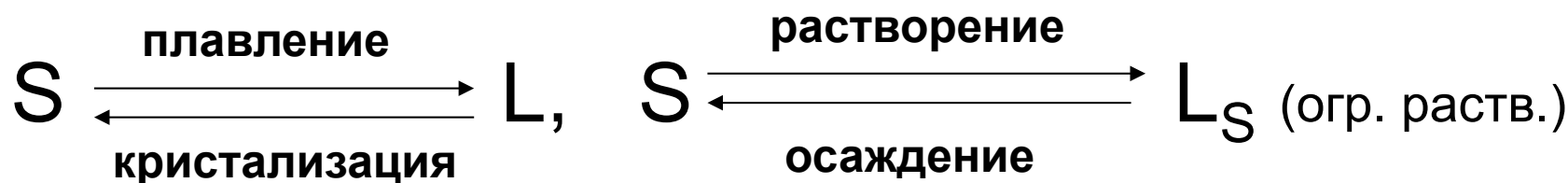


# Перемешивание газов

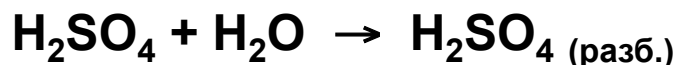
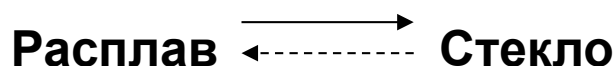
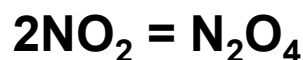


Демон Максвелла

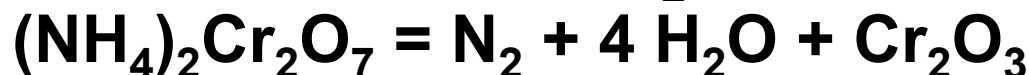
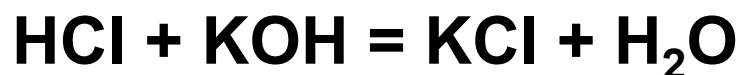
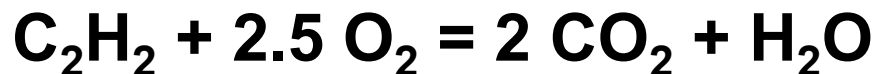
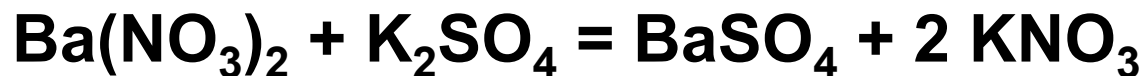
# Обратимые и необратимые процессы



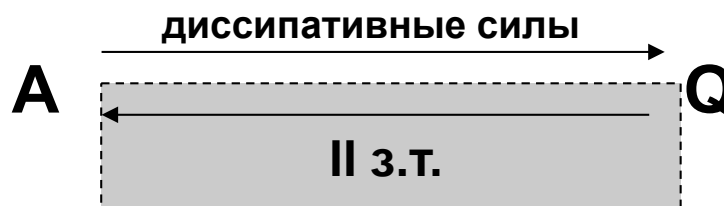
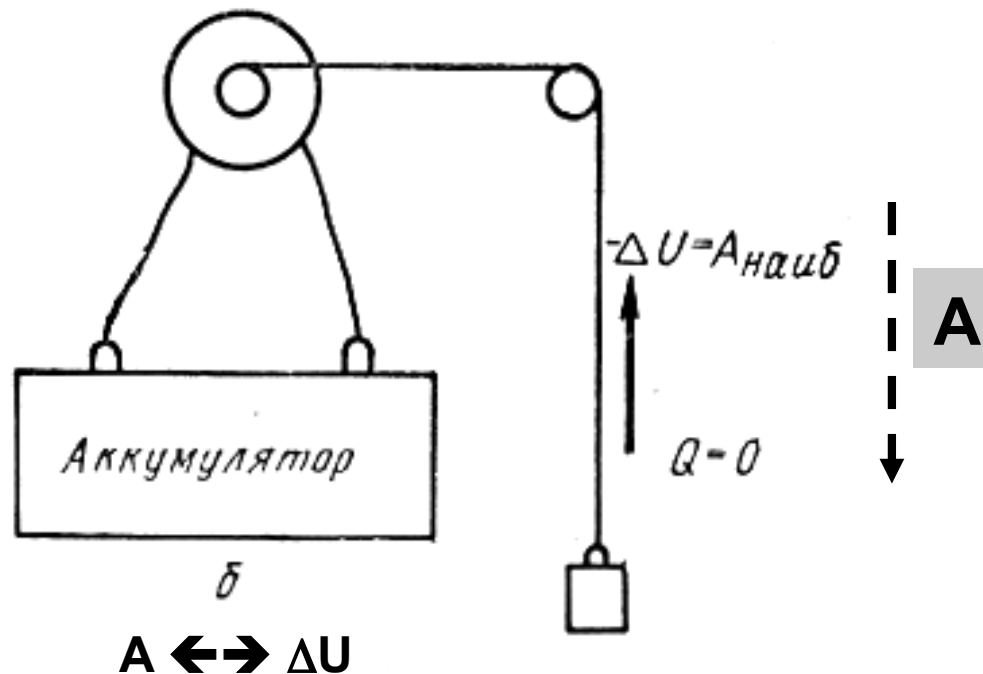
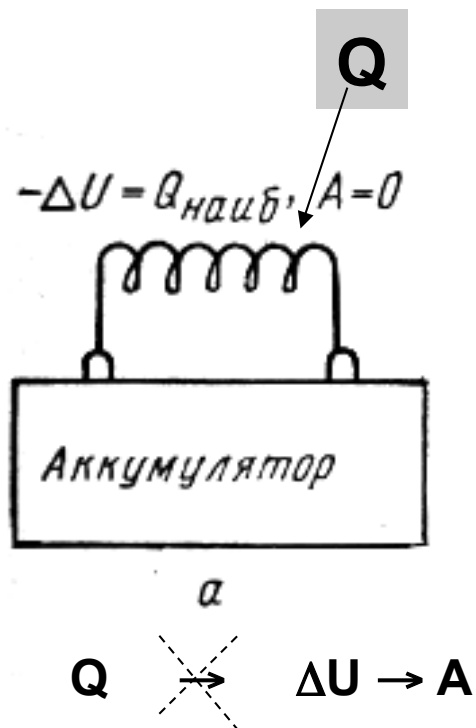
обратимые



НЕобратимые



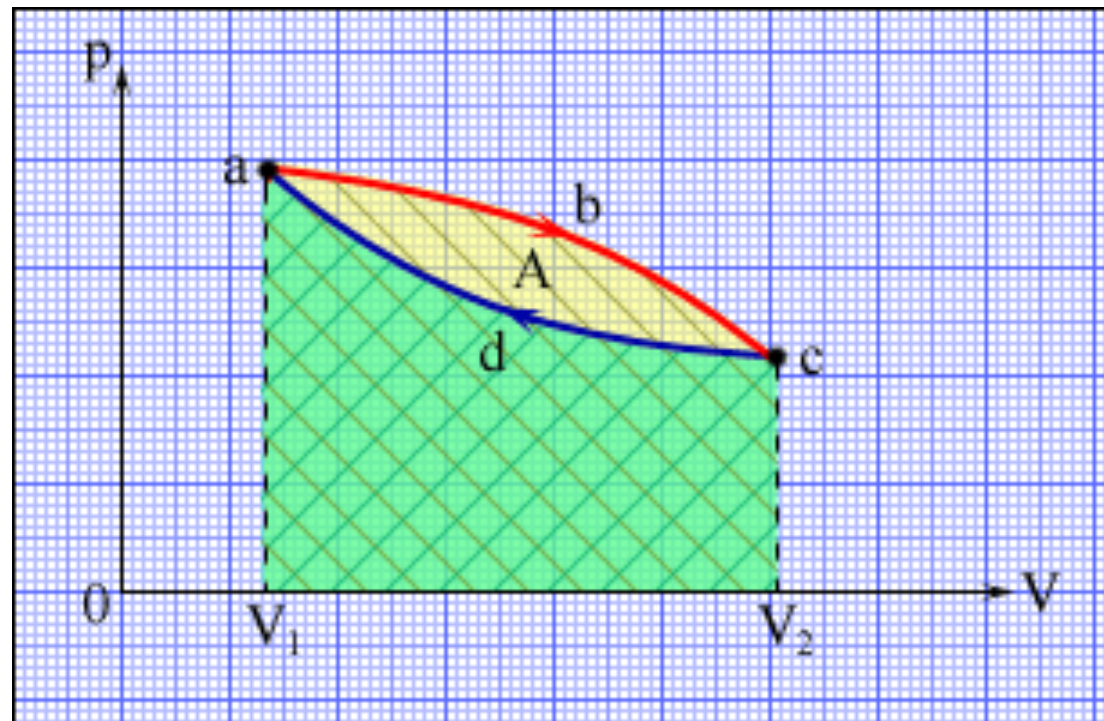
# Работа и теплота



# Преобразование теплоты в работу

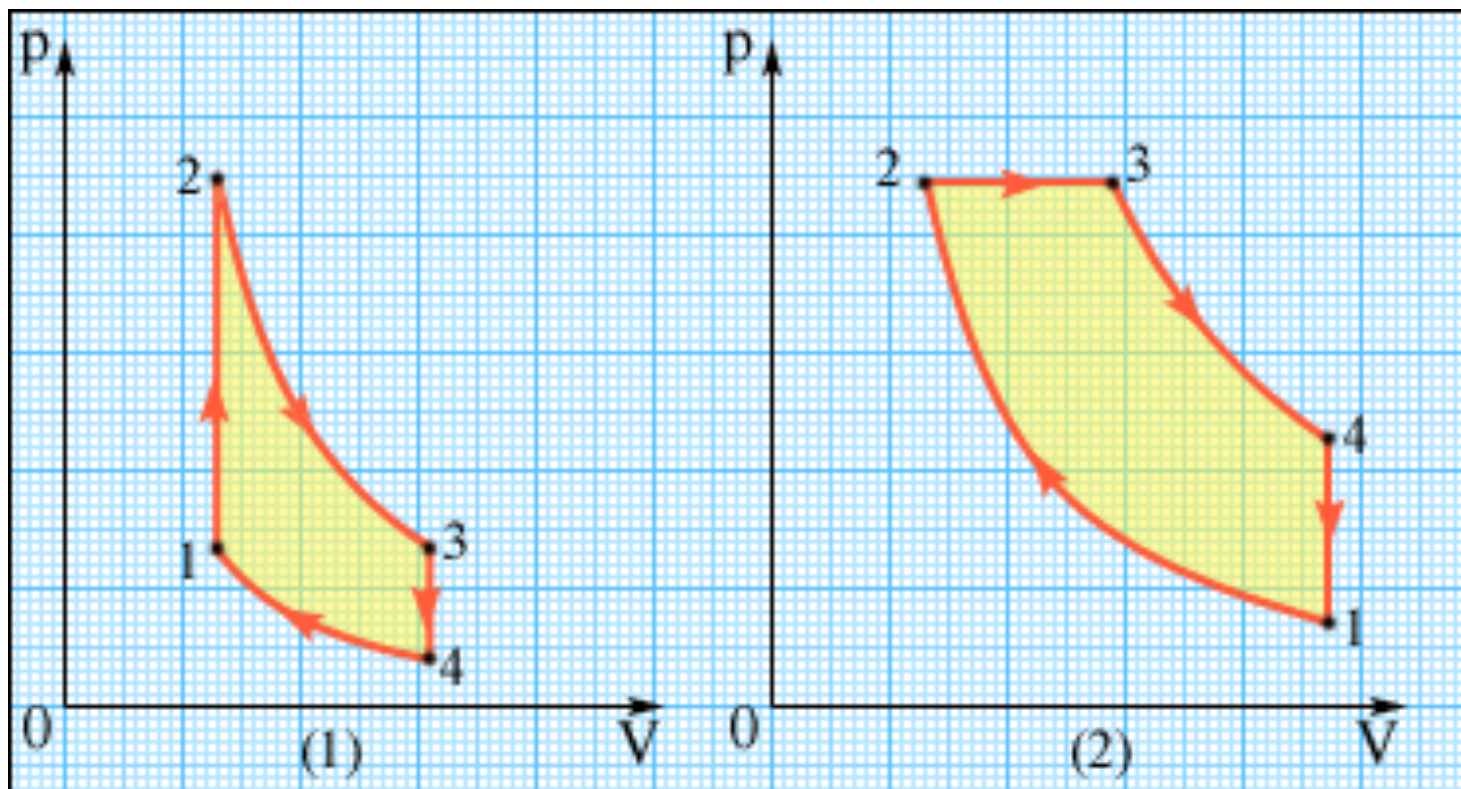


**Тепловой двигатель** - устройство, способное превращать полученную теплоту в механическую работу (в процессе расширения **рабочего тела**)



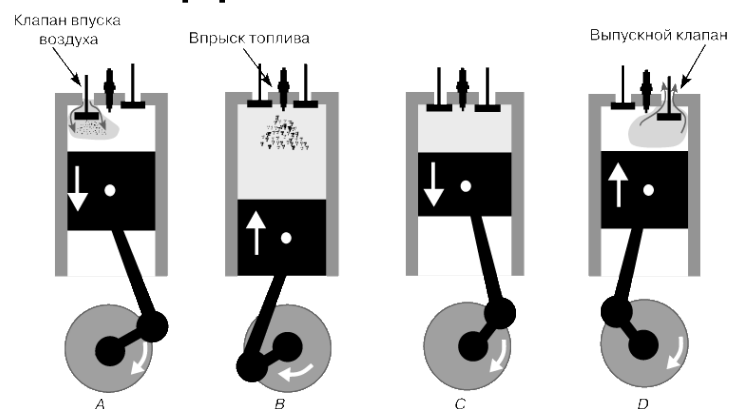
**Однократный акт** преобразования теплоты в работу не представляет интереса. Реальные тепловые двигатели работают **циклически**. Рабочее тело совершает **круговой процесс** или **термодинамический цикл**, при котором периодически восстанавливается исходное состояние.

# Обычные двигатели

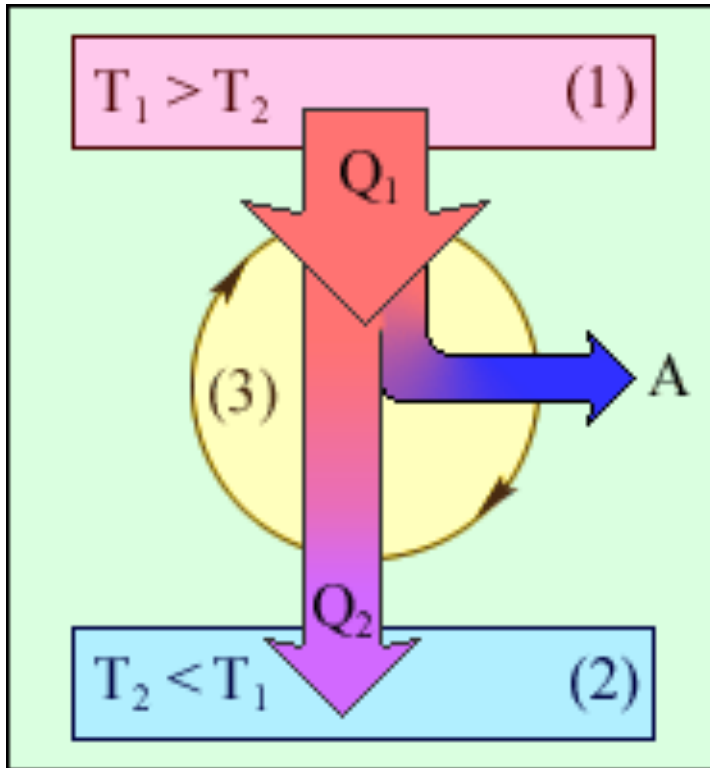


Карбюраторный д.в.с.

Дизель

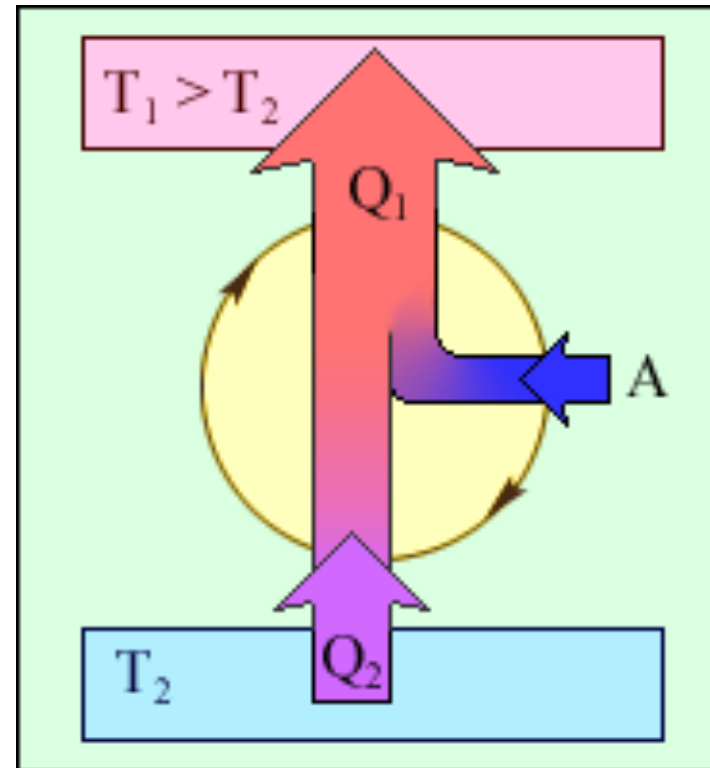


# Тепловая схема двигателя



**Двигатель  
внутреннего  
сгорания (д.в.с.)**

## Холодильник



# Коэффициент полезного действия



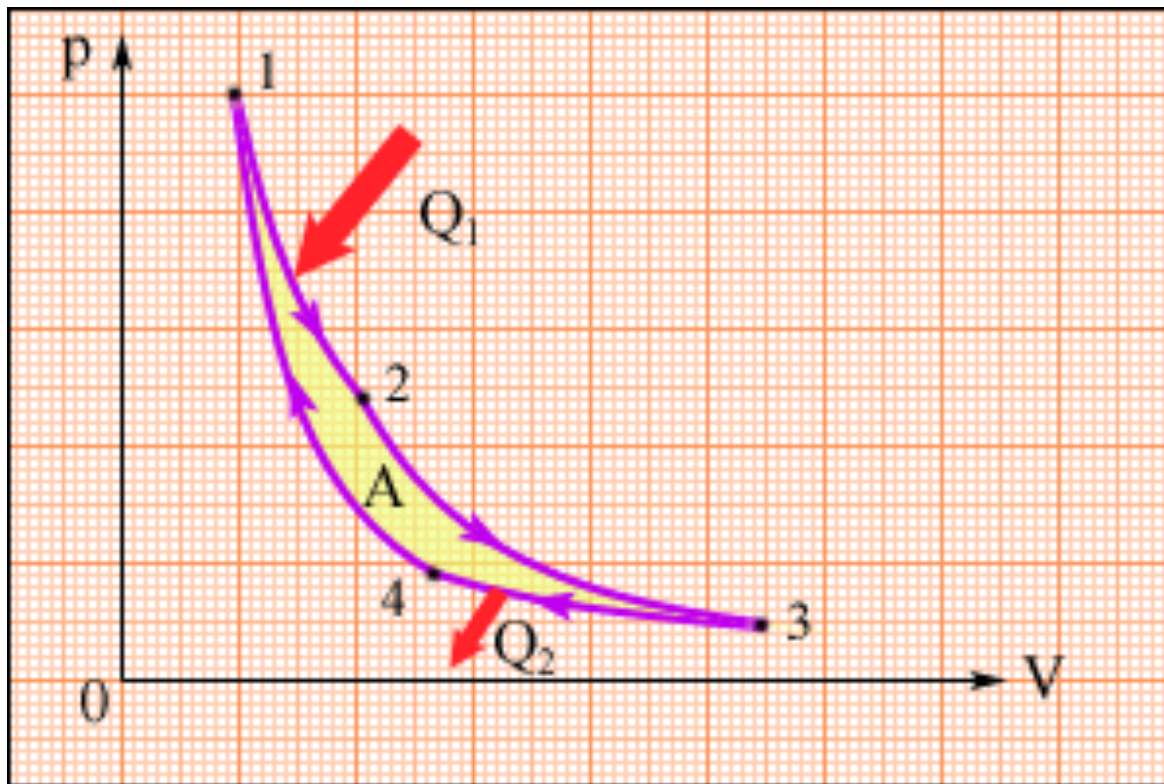
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Когда лучше работает холодильник - зимой или летом?



# Цикл Карно



$$\eta_{\text{Карно}} = \eta_{\text{max}}$$

Изотерма 1-2: газ поглощает  $Q_1$  у «нагревателя»

Изотерма 3-4: газ отдает  $Q_2$  «холодильнику»

2-3 и 4-1: адиабаты

$Q_1 - Q_2$  – работа (площадь цикла)

# Формулировки II з.т.



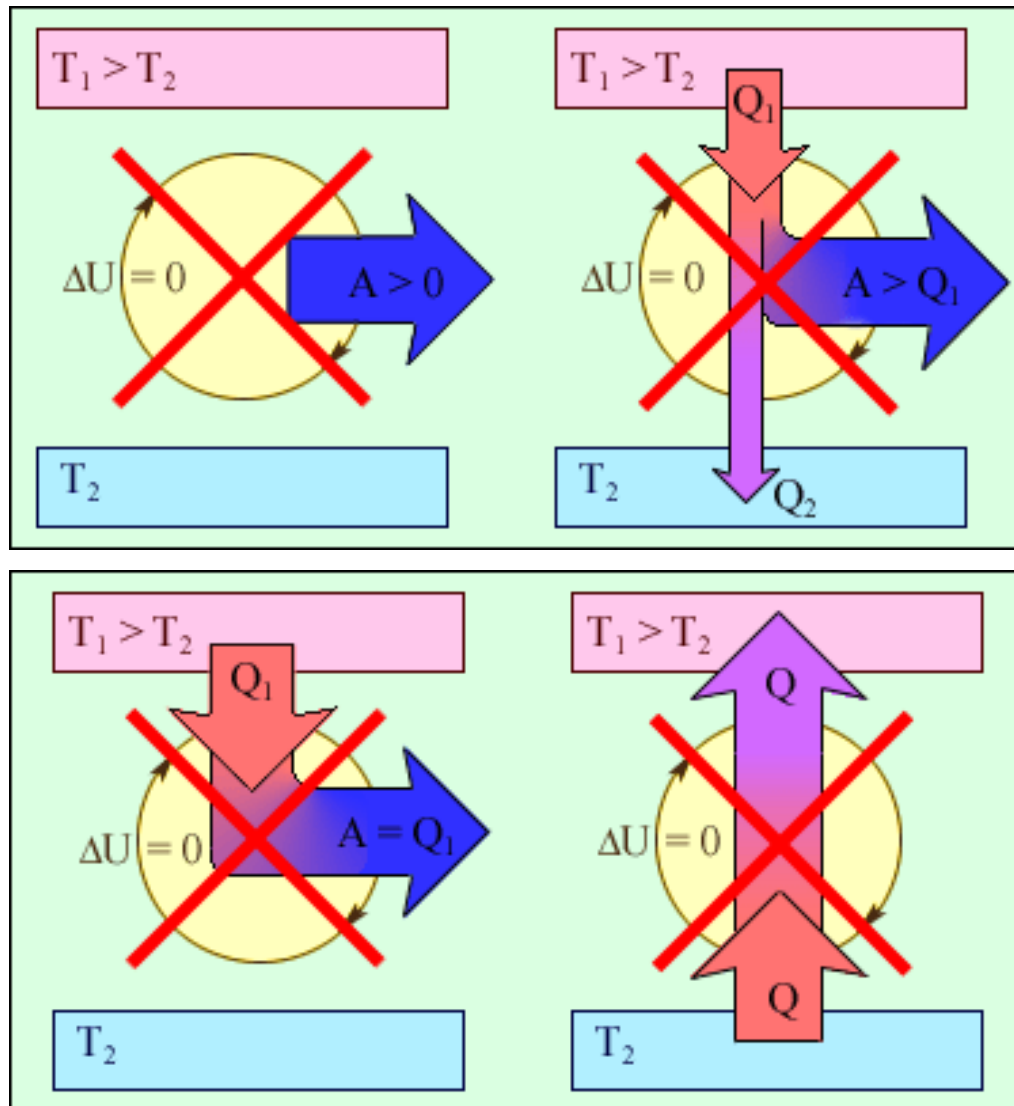
В **циклически** действующей тепловой машине невозможен процесс, **единственным** результатом которого было бы преобразование в механическую работу **всего количества теплоты**, полученного от единственного теплового резервуара (Кельвин)

**Невозможен процесс, единственным** результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с **низкой температурой** к телу с **более высокой температурой** (Клаузиус)

(чайник на холодной плите не закипает!) Кэмпбелл. Общая химия:  
~ 21 формулировка II з.т.



# Невозможные процессы



Запрещает 1 з.т.

- вечный двигатель 1 рода,
- к.п.д. > 100%

Разрешает 1 з.т., НО запрещает 2 з.т.

- вечный двигатель 2 рода,
- идеальный холодильник)

# Энтропия («макроопределение»)



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_{\max} = \eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$  При полном обходе замкнутого обратимого цикла  $\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$  (обратимый цикл),

$\Delta Q_i / T_i$  – «приведенное тепло» (ЭНТРОПИЯ  $S$ , Р. Клаузиус, 1865 г )

**Полное приведенное тепло на любом обратимом цикле равно нулю.**

При переходе из состояния 1 в состояние 2  $\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{(1)}^{(2)} \frac{\Delta Q_i^{\text{обр}}}{T}.$

# Т.д. формулировка II з.т.



«Существует некоторое экстенсивное свойство системы  $S$ , называемое **энтропией**, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой:

**$dS > \delta Q/T$  (самопроизвольный процесс)**

**$dS = \delta Q/T$  (равновесный процесс),  $\delta Q = TdS$**

**$dS < \delta Q/T$  (несамопроизвольный процесс)»**

Не путать:  $C = \delta Q / \Delta T$

*Отношение разностей*

*$d, \delta$  - «малое изменение»*

*Отношение переданной теплоты и АБСОЛЮТНОЙ температуры*

# Энтропия в изолированной системе



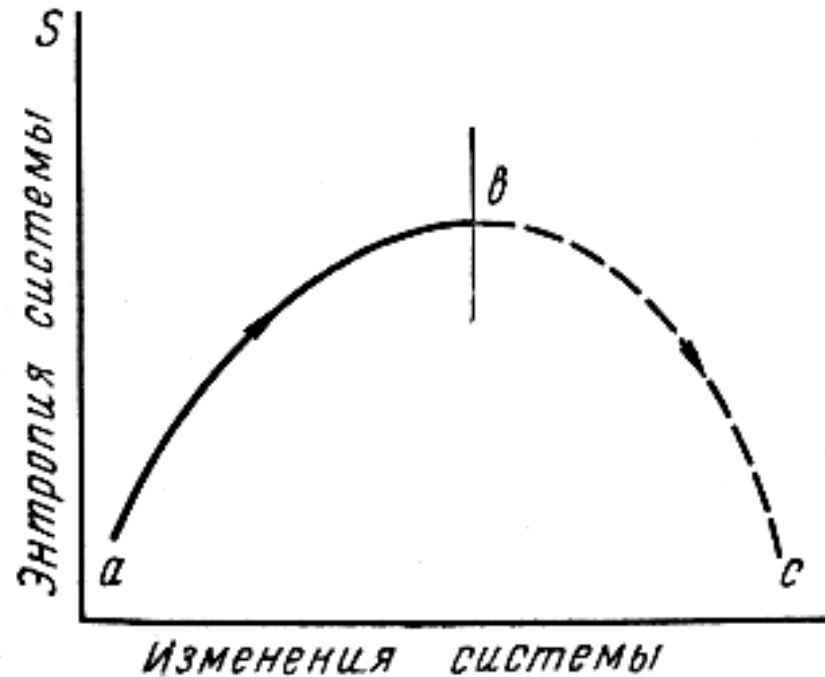
Изолированная система:  $U = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $\delta Q = 0$ .  
 $\Delta S > 0$  (самопроизвольный процесс)  
 $\Delta S = 0$  (равновесный процесс)  
 $\Delta S < 0$  (несамопроизвольный процесс)»

$$\Delta S \text{ [Дж/(моль*К)]} \geq 0$$

$$1 \text{ э.е.} = \text{кал/(моль*К)} \sim 4.18 \text{ Дж/(моль*К)}$$

При любых процессах, протекающих в термодинамических изолированных системах, энтропия либо остается неизменной, либо увеличивается.

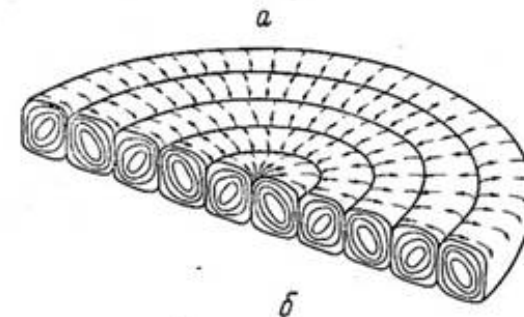
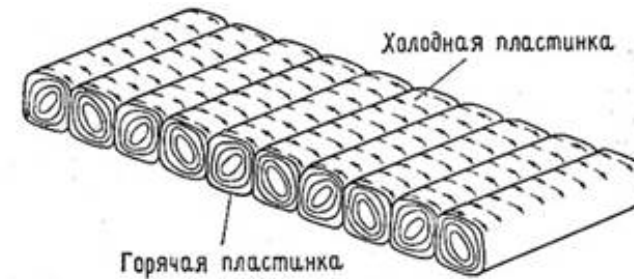
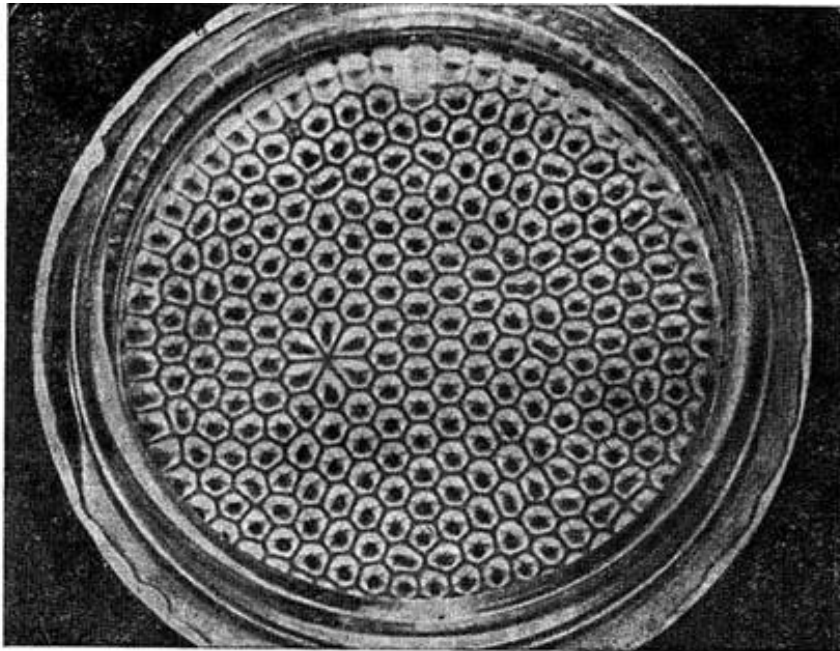
# Закон возрастания энтропии



Рост энтропии является общим свойством всех самопроизвольно протекающих необратимых процессов в **изолированных** термодинамических системах.

# Открытые системы

И. Пригожин - Нобелевская премия



Самоорганизация жидкостей. Силиконовое масло равномерно подогревается снизу. В присутствии алюминиевого порошка на верхней поверхности, соприкасающейся с воздухом, можно наблюдать конвекционные ячейки Бенара (по *Nicolis G., Dewel G., Turner J. W.*, *Order and Fluctuations in Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, с разрешения John Wiley and Sons, Inc.: снимок предоставлен E. L. Koschmieder).

Слой жидкости находится между двумя горизонтальными пластинками с разной температурой (холодная и горячая пластинки). При пороговом значении разности температур  $\Delta T_1$  появляются устойчивые конвективные ячейки, имеющие форму роликов. Соседние «ролики» вращаются в противоположных направлениях (по *Velarde M. G., Normand C.*, 1980, с разрешения Scientific American).

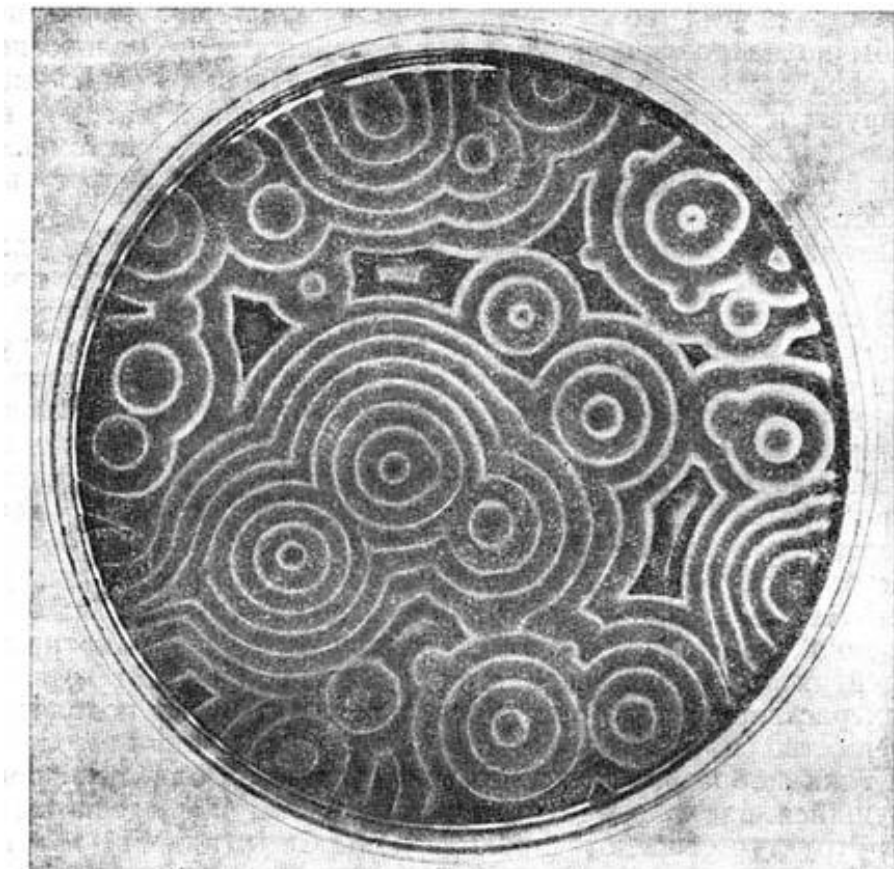
Вид сверху

Строение

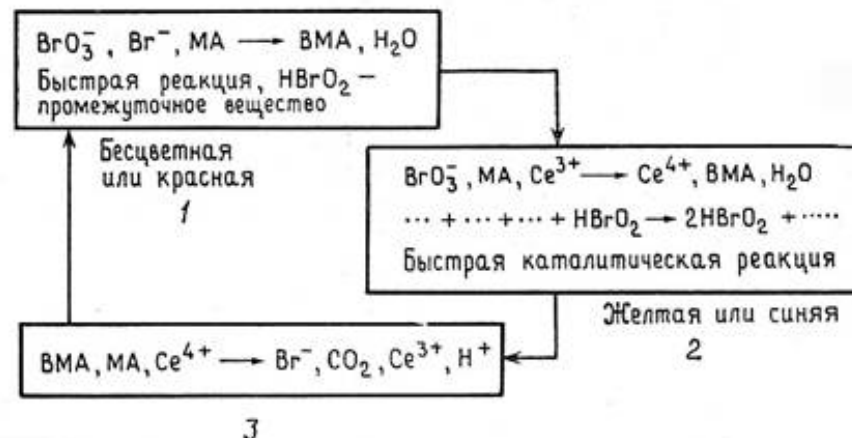
Ячейки Бенара



# Реакция БЖ



Волновой фронт, распространяющийся от беспорядочно разбросанных пейсмекеров (снимок предоставлен А. Rasault и С. Vidal).

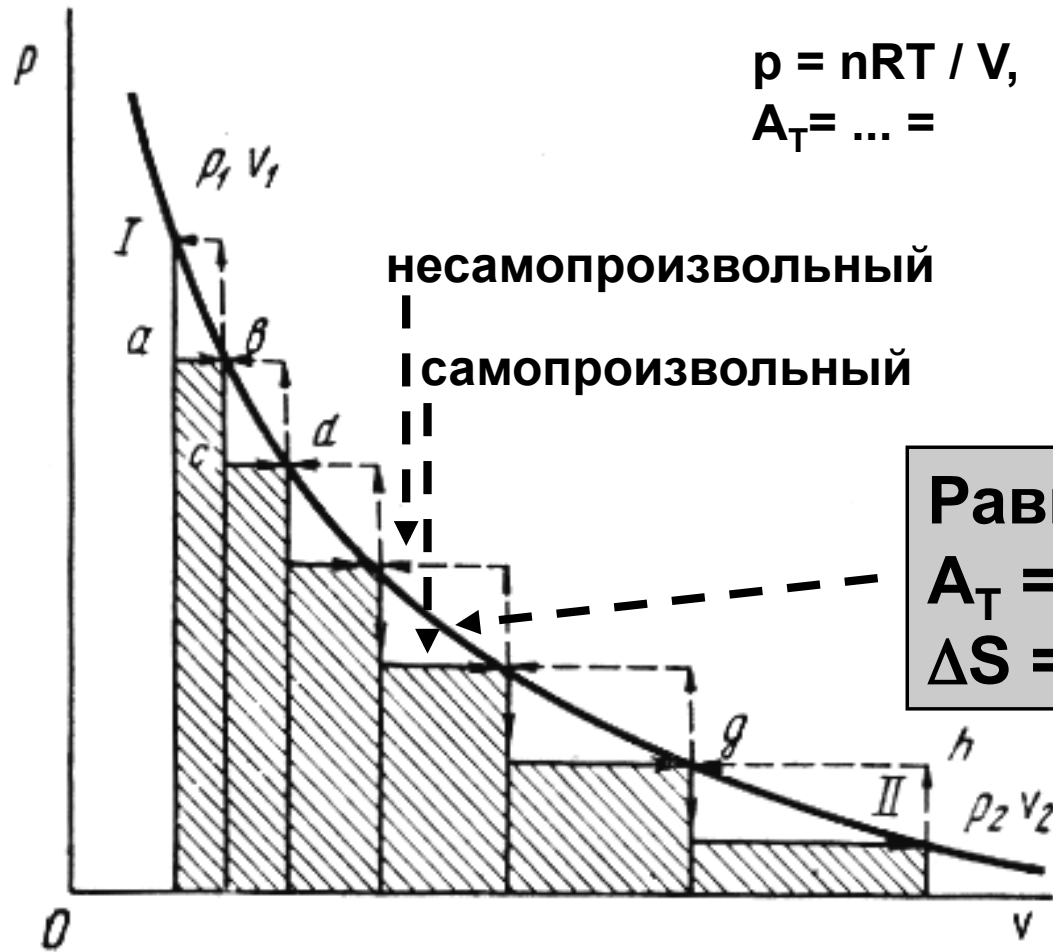


Основные промежуточные вещества колебательной реакции БЖ. Механизм реакции БЖ включает не менее двадцати элементарных стадий, которые на схеме разбиты на три группы.

**«Химические часы» - тонкий слой - волны**

**Реакция Белоусова - Жаботинского**

# Энтропия идеального газа



$$p = nRT / V,$$

$$A_T = \dots =$$

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A_T = nRT \ln(V_2/V_1)$$

несамопроизвольный  
|  
самопроизвольный

Равновесный процесс:  
 $A_T = Q_T = nRT \ln(V_2/V_1)$   
 $\Delta S = Q_T/T = nR \ln(V_2/V_1)$

Самопроизвольные $dS > \delta Q/T$		Равновесные $dS = \delta Q/T$		Несамопроизвольные $dS < \delta Q/T$
---------------------------------------	--	----------------------------------	--	---

# Энтропия («вероятностное определение»)



*Термодинамическая вероятность  $W$*  состояния системы – это **число способов**, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число **микросостояний**, осуществляющих данное макросостояние ( $W \gg 1$ ).

Энтропия - **мера статистического беспорядка** в замкнутой термодинамической системе.

Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния (**Больцман**).

# Вычисление энтропии

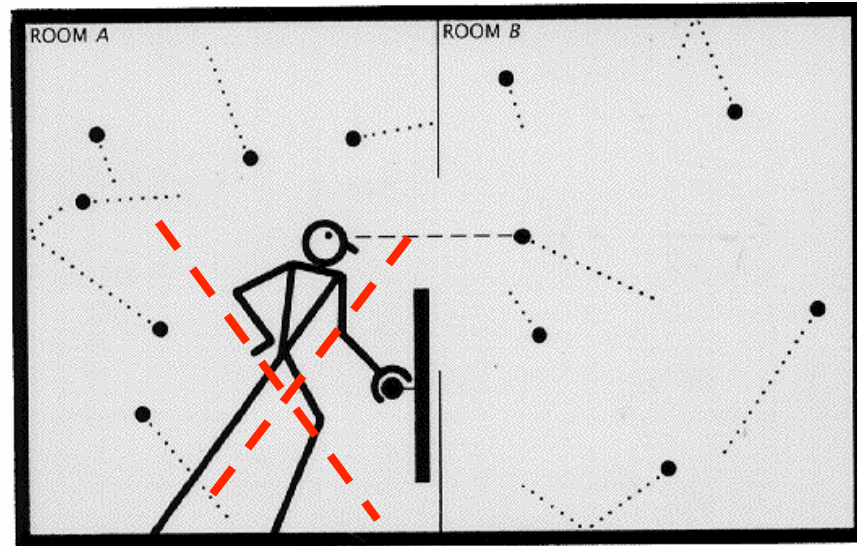


$$S = k \ln W,$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К  
(постоянная Больцмана)

*1 моль газа, число  $N$  способов  
размещения молекулы по двум  
половинкам сосуда*

*(микросостояний):*  $N = 2^{N_A}$ ,



$1/N \rightarrow 0$  – молекулы только в одной половине сосуда  
(одно из микросостояний).

Наибольшее число микросостояний - молекулы  
равномерно распределены по всему объему.

# Новый признак равновесия



★ Равновесное состояние – наиболее вероятное состояние наибольшего беспорядка и состояние с максимальной энтропией.

★ Самопроизвольное отклонение системы от состояния равновесия - **флуктуации**. В системах, содержащих большое число частиц, значительные отклонения от состояния равновесия имеют малую вероятность.

✓ **большие системы - "закон больших чисел"**

# Энтропия-это...



1. Тепловая координата, фактор емкости, подобно объему ( $A=p\Delta V$ )
2. Мера вероятности состояния системы
3. Функция состояния системы, позволяющая определить направление протекания процессов в системе
4. Произведение  $TS$  является мерой связанной энергии системы, которая ни при каких условиях не превращается в работу

- |  |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"><li>1. <math>\Delta H &lt; 0</math> и <math>\Delta S &gt; 0</math> - самая благоприятная ситуация</li><li>2. <math>\Delta H &gt; 0</math> и <math>\Delta S &lt; 0</math> - самая <u>не</u>благоприятная ситуация</li><li>3. <math>\Delta H &gt; 0</math> и <math>\Delta S &gt; 0</math> - процесс может протекать при <math>\Delta H &lt; T\Delta S</math></li><li>4. <math>\Delta H &lt; 0</math> и <math>\Delta S &lt; 0</math> - процесс может протекать при <math>\Delta H &gt; T\Delta S</math></li></ol> |
|--|

# Энтропия фазовых переходов



Ф.п. первого рода (плавление, кипение...,  $T = \text{const} = T_{\text{ф.п.}}$ )

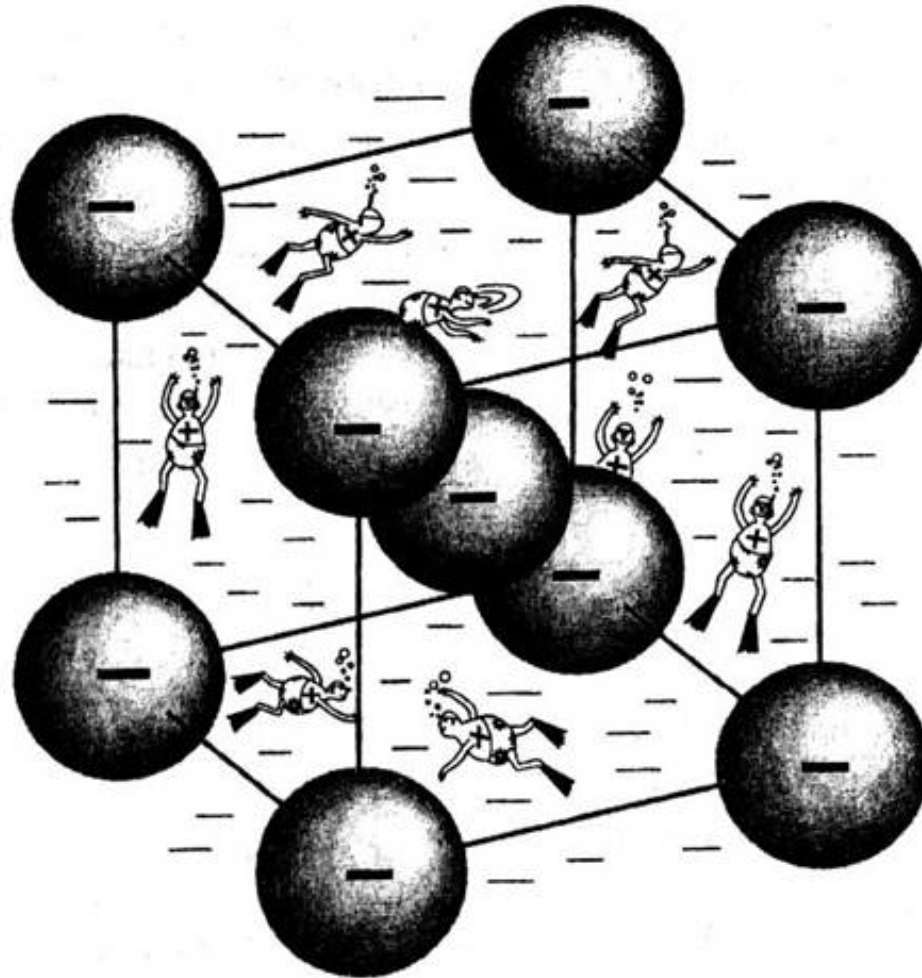
$$\begin{aligned}dS &= \delta Q_T / T \text{ (равнов.!)}, \\ Q_p &= \Delta H, \\ \Delta S_{\text{ф.п.}} &= \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}} \text{ (} T = \text{const, } p = \text{const)}\end{aligned}$$

★ При плавлении, испарении, возгонке теплота поглощается, все они связаны с увеличением энтропии

★ Правило Труттона: «мольное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения (1 атм) ~ 21-22 э.е.»

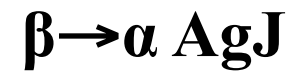
$\text{Cl}_2$  (20.34),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (19.6), He (4.7),  $\text{H}_2\text{O}$  (26)

# Дефектообразование



Схематическое изображение “расплавленной катионной подрешетки” серебра в модельном кристалле  $\alpha$ -AgI (крупные шары — анионы иода).

$$\underline{\Delta S_{\text{пл.}}(\text{NaCl})=24 \text{ Дж/мол} \cdot \text{К} \sim}$$



$$(14.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К})$$

(«плавление» подрешетки серебра)

+

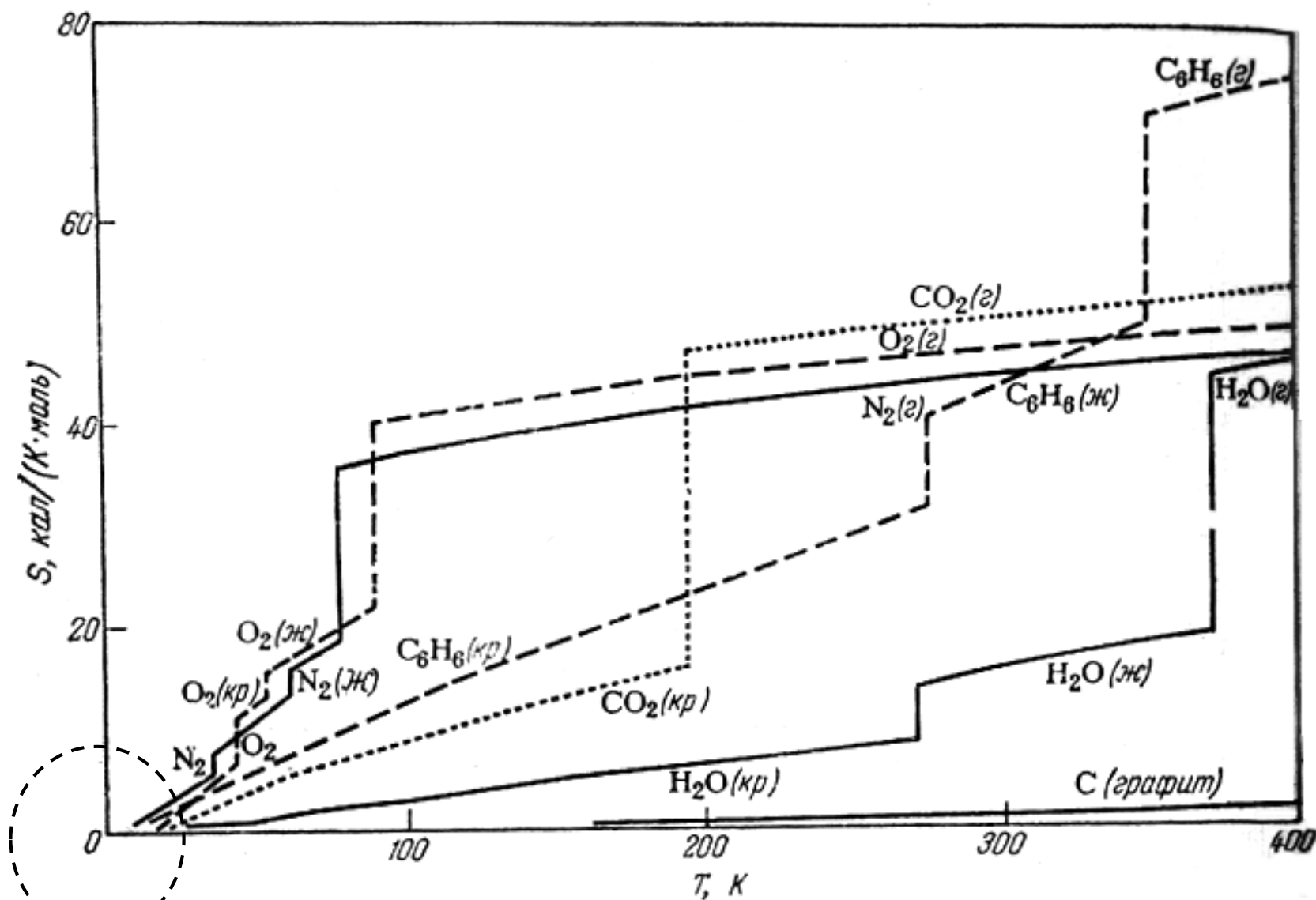


$$(11.3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К})$$

(разупорядочение  $\text{J}^-$ )

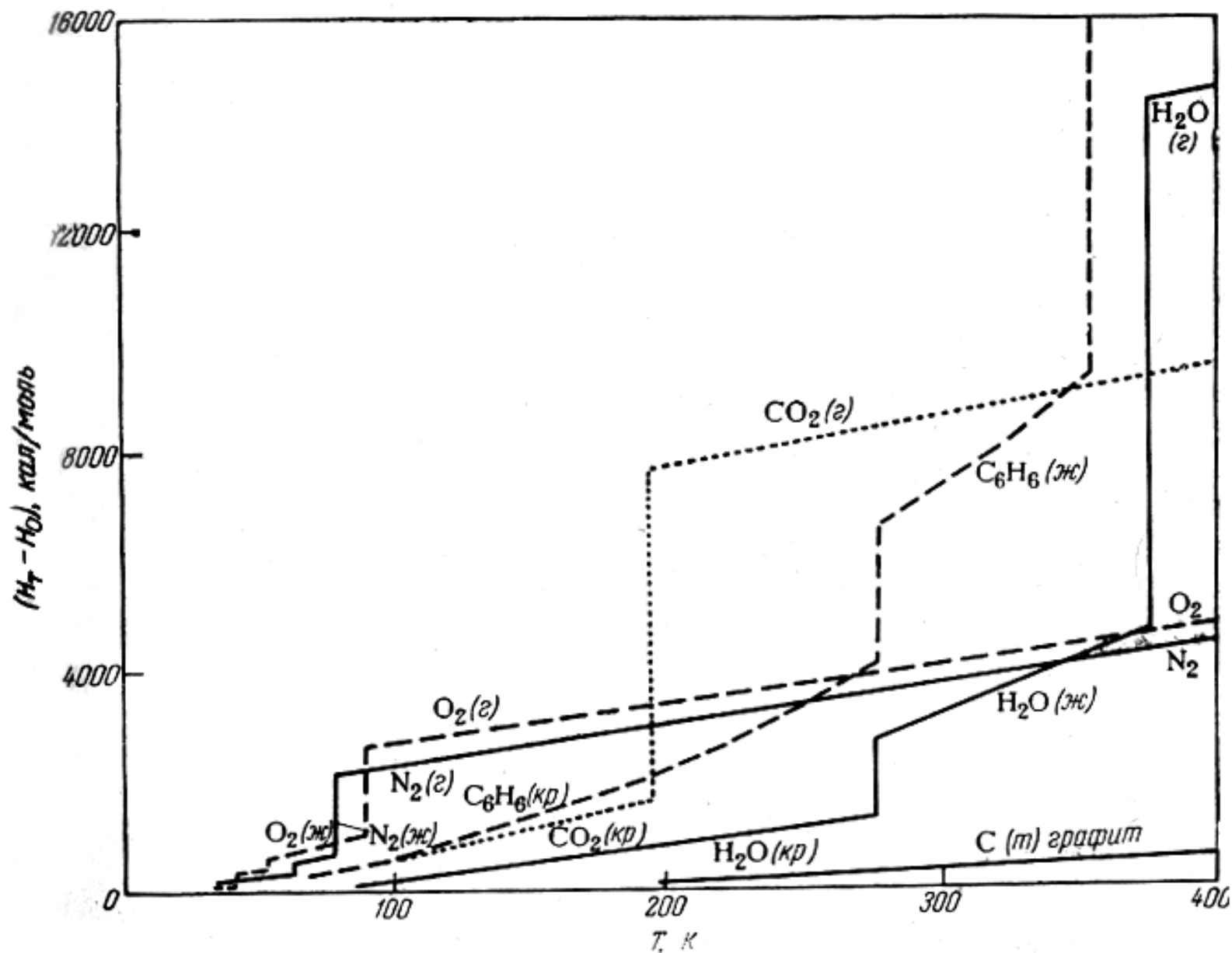


# Температурная зависимость



III 3.Т.

# Зависимость $\Delta H$ от температуры



# Формула Кирхгоффа

Необходимо знать:  $\Delta H = f(T)$ ...



$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{реак.}} = \nu_1' H_1' + \nu_2' H_2' + \dots - \nu_1 H_1 - \nu_2 H_2 - \dots$$

$$d(\Delta H)/dT_{p=\text{const}} = \nu_1' (C_p)_1' + \nu_2' (C_p)_2' + \dots - \nu_1 (C_p)_1 - \nu_2 (C_p)_2 - \dots, \text{ т.к.}$$

$$(C_p)_i = d(\Delta H_i)/dT_{p=\text{const}} \longrightarrow \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{pi}$$

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \sum_i \Delta H_{\text{о.и.}}(i)$$

1. приближение:  $\Delta C_p = 0 \rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = 0$
2. приближение:  $\Delta C_p = \text{const} \rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p(T_2 - T_1)$
3. приближение:  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots (\dots + \Delta dT^{-2})$

# Расчет энтропии

$$\delta Q = C_V dT \quad (V = \text{const})$$

$$\delta Q = C_p dT \quad (p = \text{const})$$

$$dS = \delta Q / T$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C / T) dT + \dots + \sum_i \Delta S_{\delta . i . (i)}$$

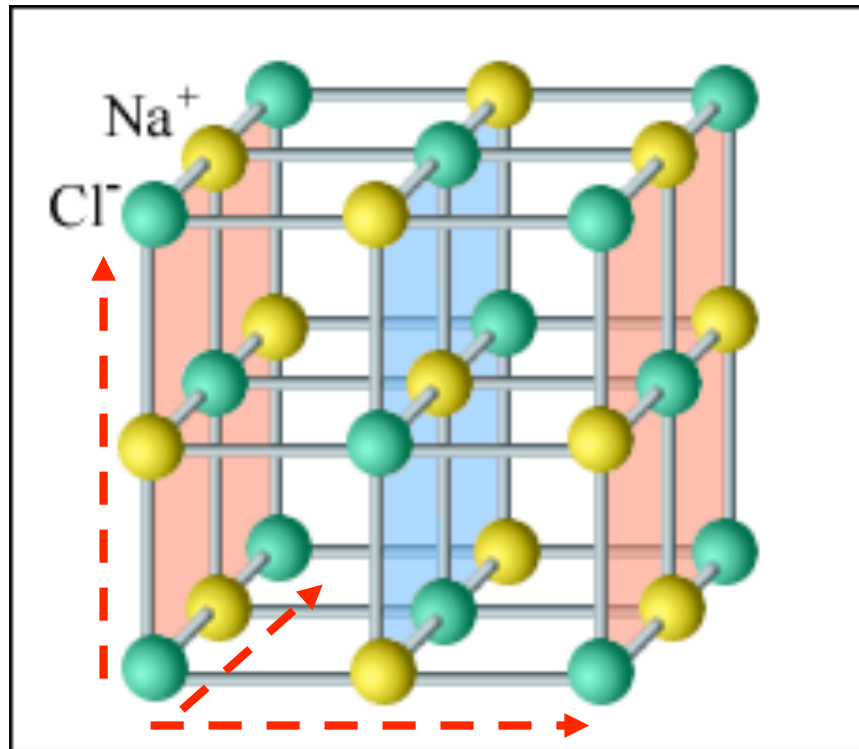
1.  $C = \text{const}$ :  $\Delta S = C \cdot \ln(T_2 / T_1)$

2.  $C = \text{полином}$  ( $T \gg 0\text{K}$ )

$C \sim T^3$  (вблизи  $0\text{K}$ )

$C = 0$  (при  $0\text{K}$ , III з.т.)

# Постулат Планка («Ш з.т.»)



Трансляции, симметрия

**Энтропия идеального кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю.**

Планк (1911)

*(абсолютное значение энтропии, как параметра системы, вполне определено, в отличие от внутренней энергии... но фактически по договоренности!)*

- ★ Совершенный кристалл без дефектов
- ★ Чистое вещество

## Теорема Нернста:

“Производная теплового эффекта по температуре стремится к нулю с понижением температуры”

# Заблуждения и парадоксы



- **Согласно второму началу термодинамики не могут протекать процессы, ведущие к организации и усложнению систем.**
- **Если рассматривать Вселенную как одну изолированную систему и применить к ней второе начало термодинамики, то можно прийти к устрашающему выводу. Суммарная энтропия Вселенной должна возрасть до тех пор, пока не достигнет максимального значения. После этого любые макроскопические процессы в нашем мире будут невозможны – наступит «тепловая смерть».**
- **Парадокс Гиббса.** Рассмотрим систему, состоящую из теплоизолированного сосуда, разделённого на две равные части тонкой жёсткой перегородкой, по разные стороны от которой находятся два различных идеальных газа. Откроем перегородку. Газы начнут смешиваться. Так как они идеальные, то процесс можно представить, как независимое расширение двух идеальных газов в вакуум. Расширение газа в вакуум — необратимый процесс, в нём энтропия системы возрастает. Значит, для каждого рассмотренного газа энтропия возрастает, а в силу её аддитивности, соответственно возрастёт и энтропия системы в целом. Парадокс возникает, если представить, что по обе стороны от перегородки находится один и тот же газ при одинаковом давлении и температуре. Тогда открытие перегородки никак не влияет на состояние системы, это просто состояние равновесия. Энтропия — функция состояния, поэтому в состоянии равновесия она неизменна. Это противоречит утверждению о том, что энтропия системы возрастет после открытия перегородки.
- ...