

Второй закон термодинамики

Энтропия

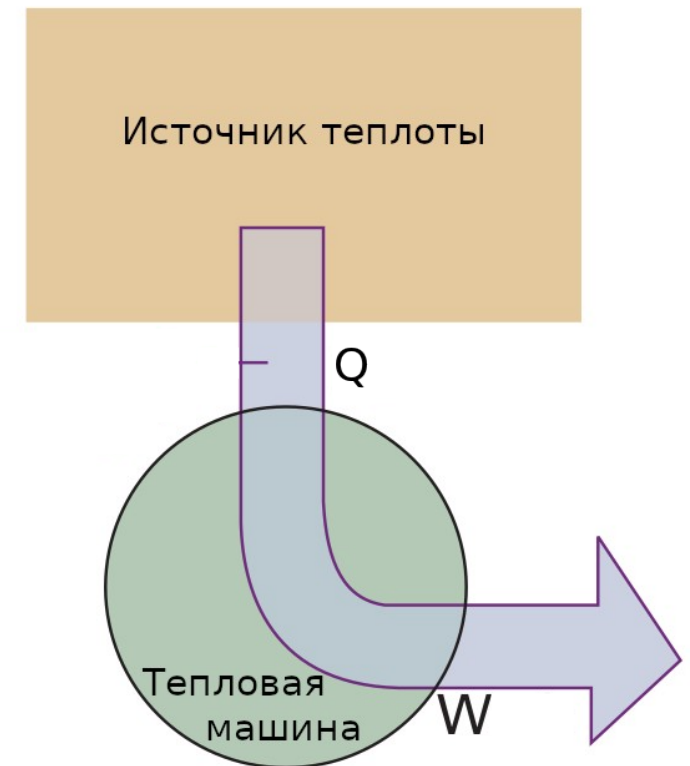
Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

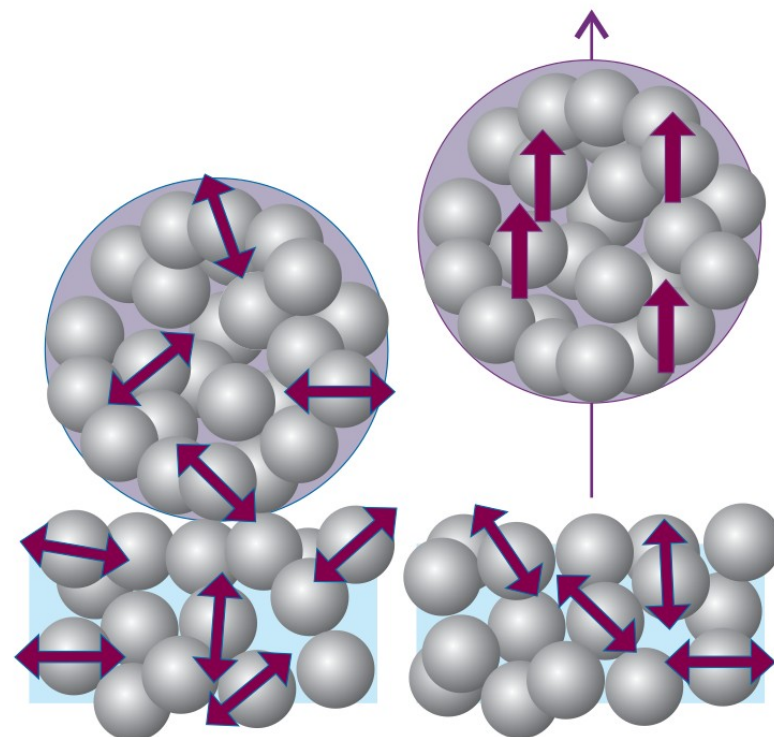
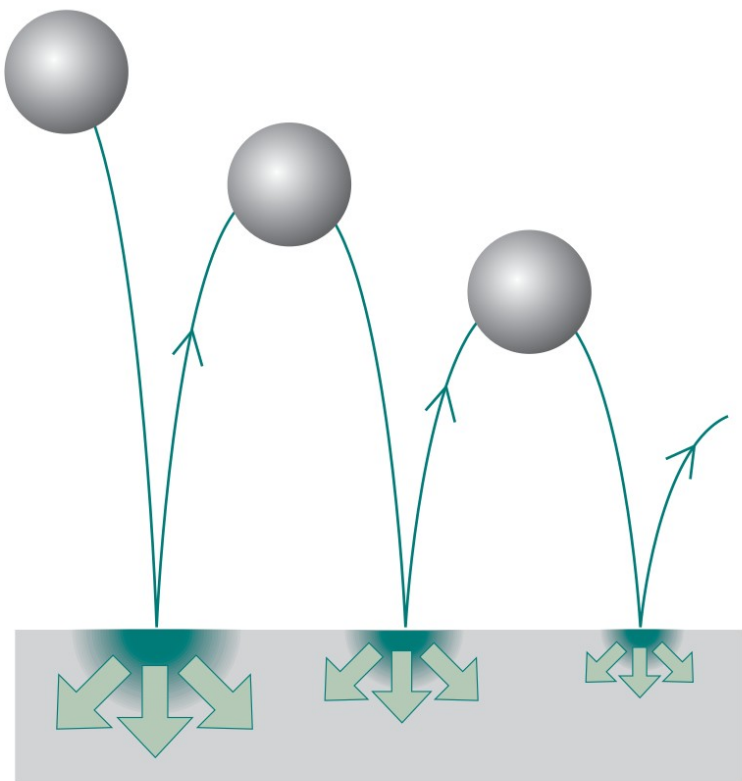
Второй закон термодинамики

Клаузиус: невозможен самопроизвольный переход от теплоты от менее нагретого тела к более нагретому

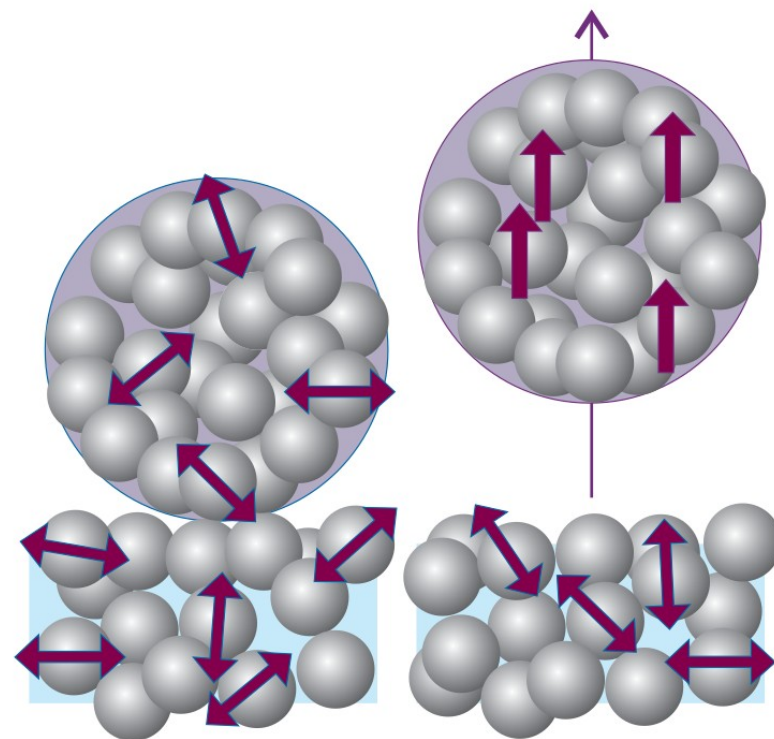
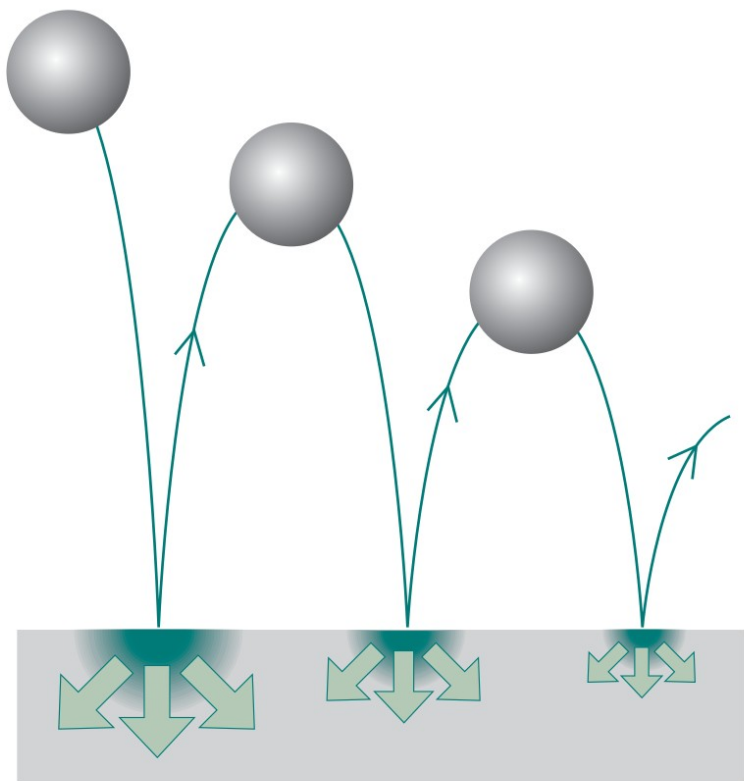
Кельвин: невозможно построить периодически действующую машину, которая бы только охлаждала тепловой резервуар и производила механическую работу



Диссипация энергии



Диссипация энергии



В изолированной системе самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии

Термодинамическое определение энтропии

Для обратимого процесса в системе

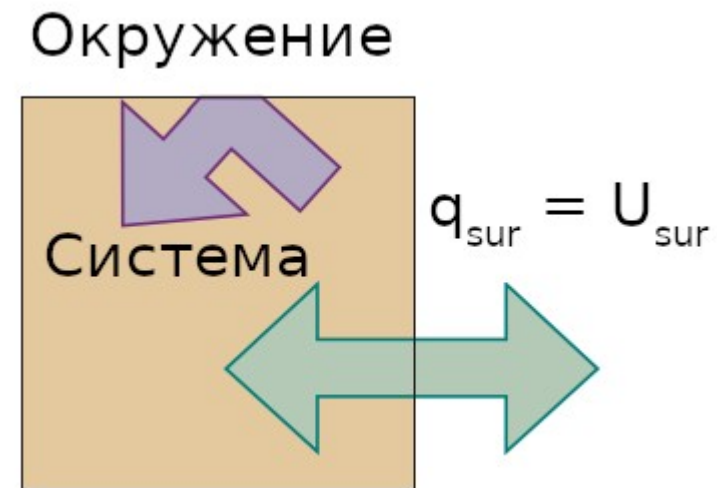
$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Для окружающей среды

$$dS = \frac{\delta q_{sur,rev}}{T} = \frac{\delta q_{sur}}{T}$$

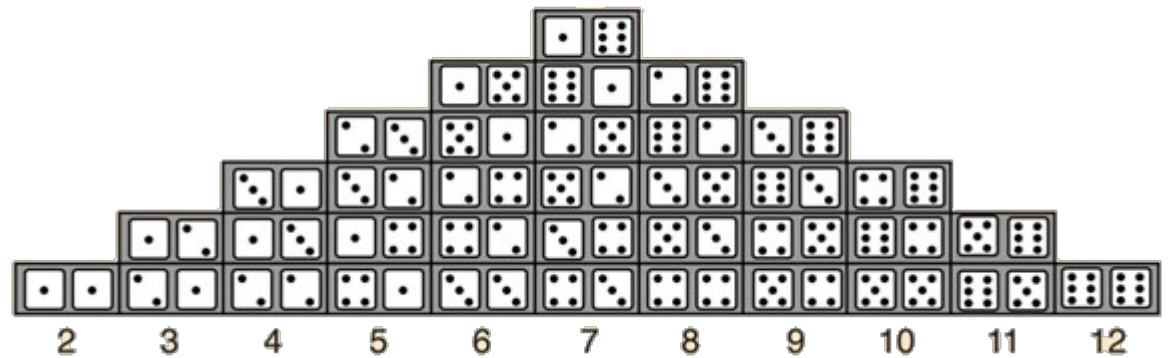
$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q_{sur}}{T} = \frac{q_{sur}}{T}$$



Статистическое определение энтропии

Соотношение Больцмана

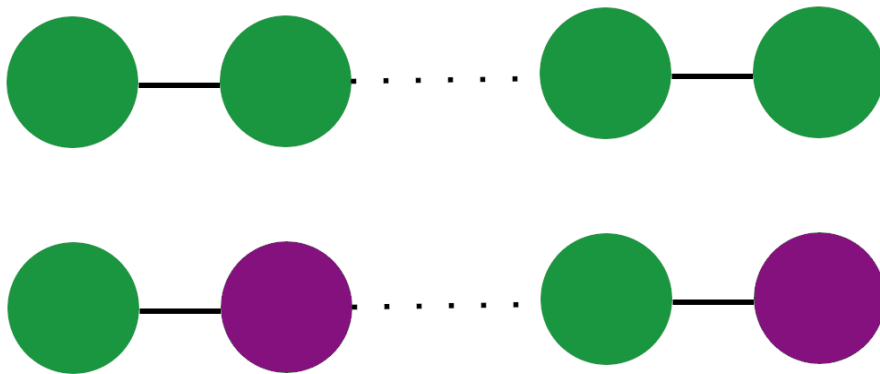
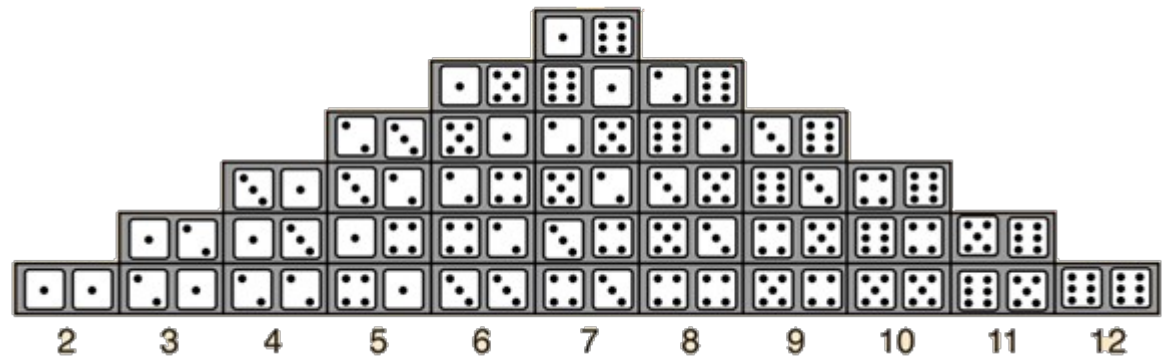
$$S = k_B \ln W$$



Статистическое определение энтропии

Соотношение Больцмана

$$S = k_B \ln W$$



$$S = k \ln 1 = 0$$

$$S = k_B \ln 2^N = R \ln 2$$

ΔS в обратимых процессах

Изотермическое расширение

$$dU = \delta q - pdV = 0$$

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Смешение идеальных газов

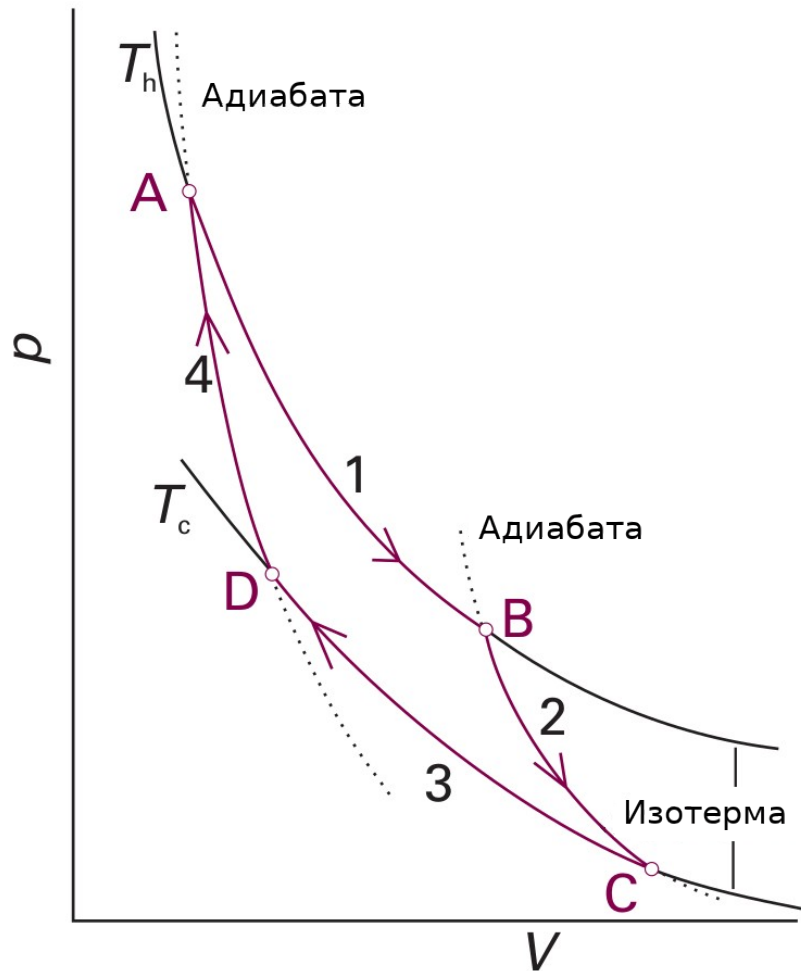
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S = -nR (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -nR (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln (1 - x_1))$$

Фазовый переход при постоянном давлении

$$\Delta S = \int \frac{\delta q}{T} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T_{\text{ф.п.}}}$$

Цикл Карно



Из уравнения адиабаты

$$pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = R \cdot \text{const}$$

$$T_h V_A^{\gamma-1} = T_c V_D^{\gamma-1}$$

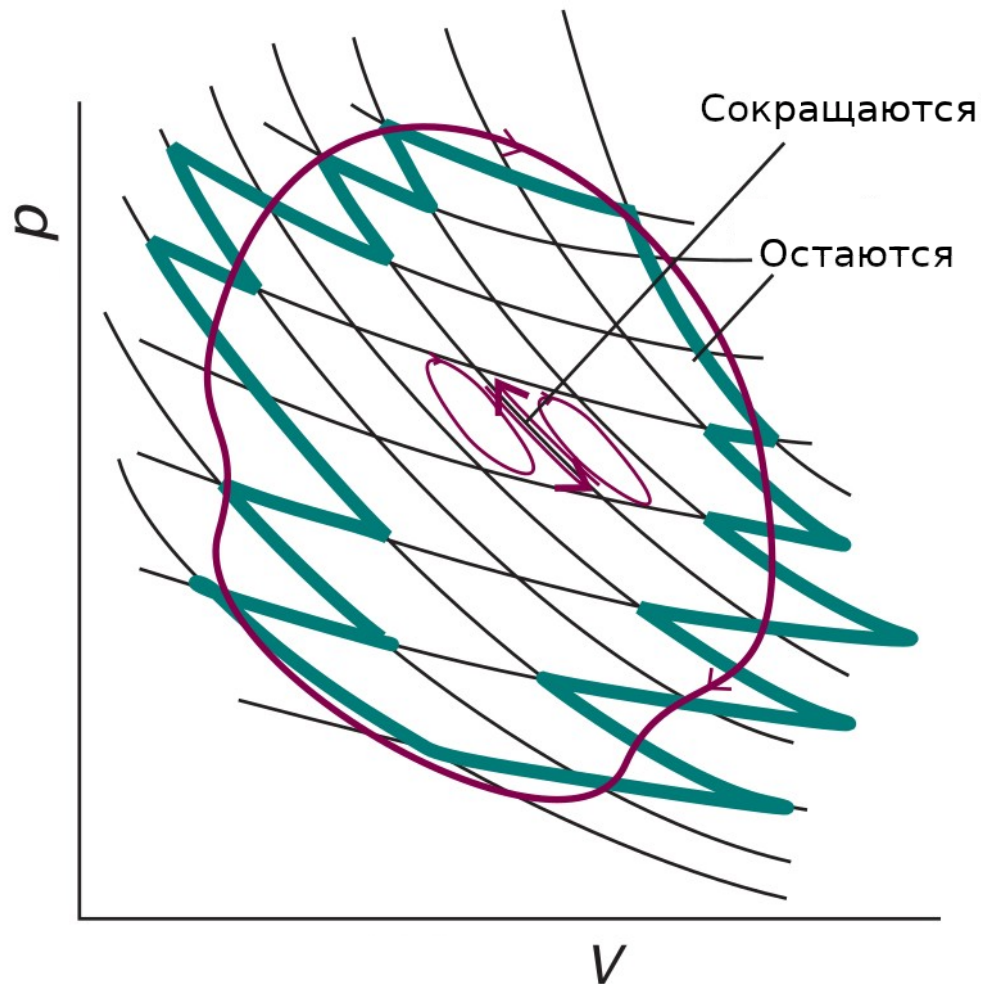
$$T_h V_B^{\gamma-1} = T_c V_C^{\gamma-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 =$$

$$= \Delta S_1 + \Delta S_3 = nR \left(\ln \frac{V_C}{V_B} + \ln \frac{V_A}{V_D} \right)$$

$$\frac{V_C}{V_B} \frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 1 \Rightarrow \Delta S = 0$$

Энтропия — функция состояния



$$\sum_{\text{периметр}} \frac{q}{T} = \sum_{\text{Карно}} \frac{q}{T} = 0$$

$$\oint \frac{q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

Неравенство Клаузиуса

dU не зависит от обратимости процесса

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$$

$$\delta w \geq \delta w_{rev}$$

$$\delta q_{rev} - \delta q = \delta w - \delta w_{rev} \geq 0$$

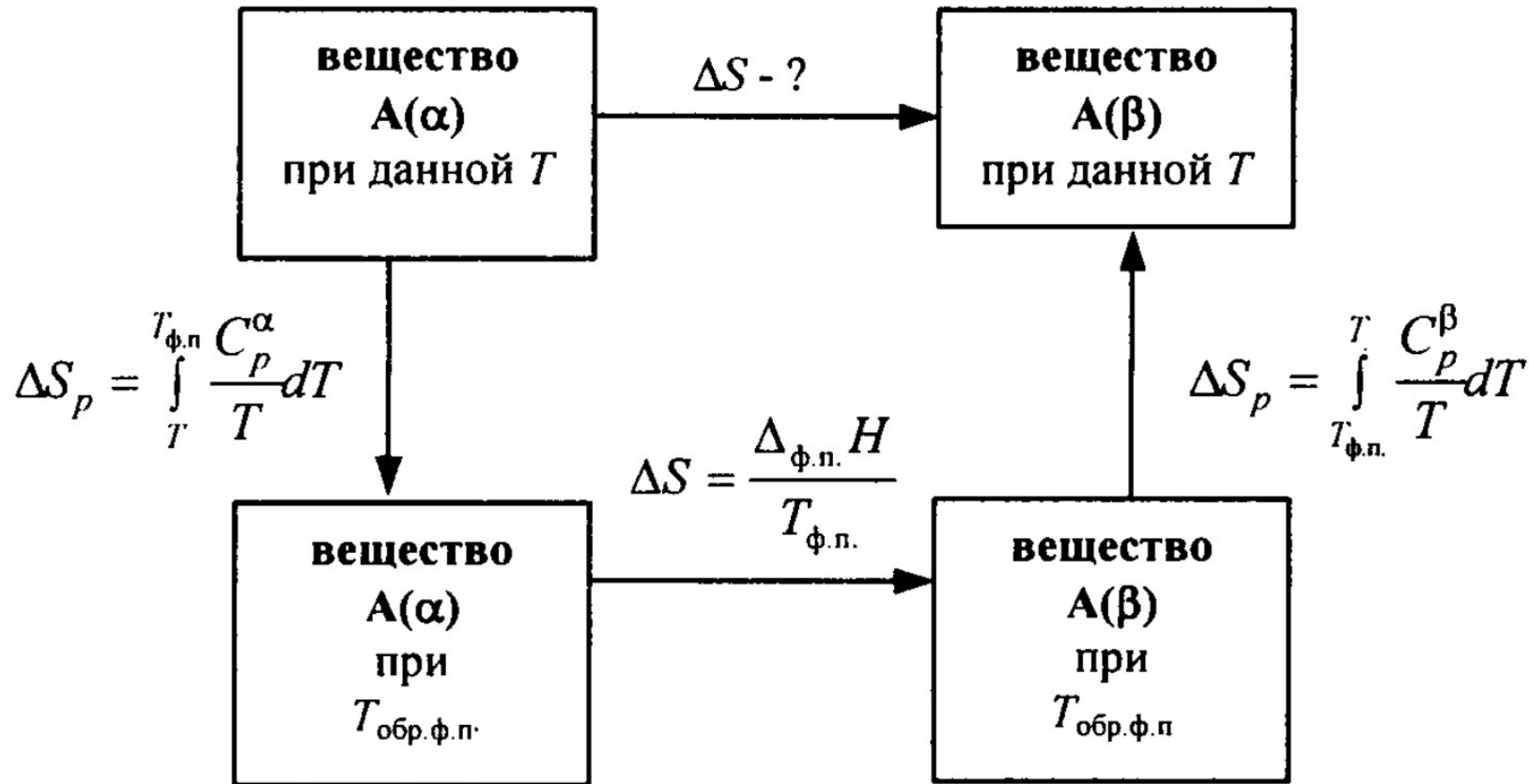
Неравенство Клаузиуса

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \geq \frac{\delta q}{T}$$

В изолированной системе

$$\delta q = 0 \Rightarrow dS \geq 0$$

Необратимый фазовый переход



Температурная зависимость энтропии

$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

При постоянном давлении

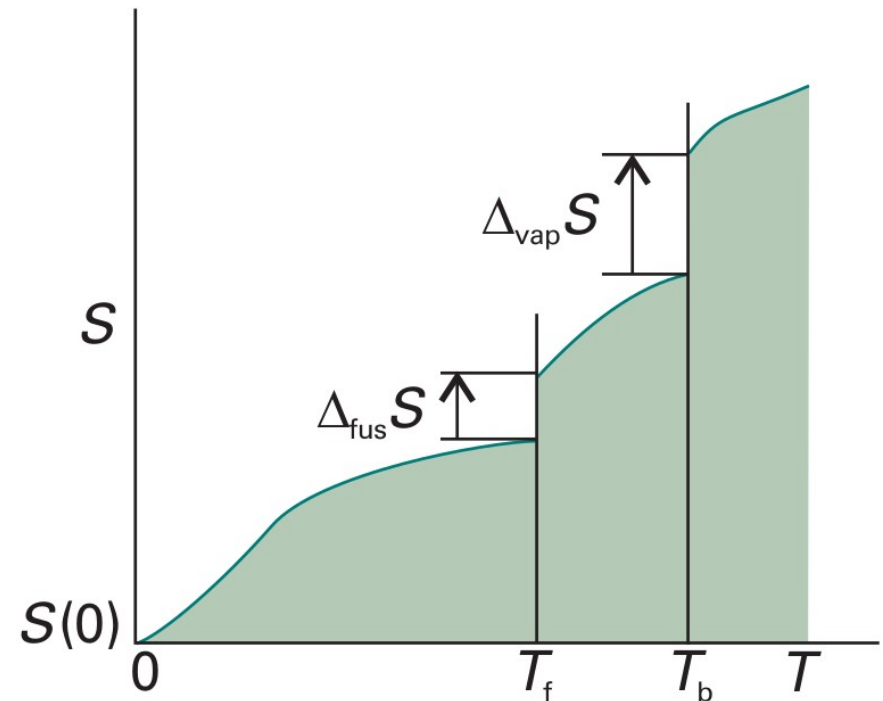
$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

При наличии фазовых переходов

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{пл}} C_p(\text{ТВ}) dT + \frac{\Delta_{пл} H}{T_{пл}} +$$

$$\int_{T_{пл}}^{T_{учп}} C_p(\text{Ж}) dT + \frac{\Delta_{учп} H}{T_{учп}} + \int_{T_{учп}}^T C_p(\text{Г}) dT$$



Третий закон термодинамики

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Третий закон термодинамики

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Постулат Планка

При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

$$S = k_B \ln W = k_B \ln 1 = 0$$

Пример

Найдите изменение энтропии газа и окружения, если 1 моль идеального газа расширяется изотермически от давления p_1 до давления p_2 :

а) обратимо;

б) против внешнего давления $p_{\text{ext}} < p_2$.

Пример

Найдите изменение энтропии газа и окружения, если 1 моль идеального газа расширяется изотермически от давления p_1 до давления p_2 :

а) обратимо;

б) против внешнего давления $p_{\text{ext}} < p_2$.

$$\text{а) } q_{\text{окр}} = -q_2, \delta q_2 = pdV, dV = d\left(\frac{RT}{p}\right) = -\frac{RT}{p^2} dp$$

$$q_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV = -RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \Delta S_2 = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{q_{\text{окр}}}{T} = -\frac{q_2}{T} = -\Delta S_2$$

Пример

Найдите изменение энтропии газа и окружения, если 1 моль идеального газа расширяется изотермически от давления p_1 до давления p_2 :

а) обратимо;

б) против внешнего давления $p_{ext} < p_2$.

$$\text{б) } \Delta S_g = R \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (S - \text{функция состояния!})$$

$$\Delta S_{окр} = \frac{Q_{окр}}{T} = -\frac{Q_g}{T}$$

$$Q_g = \int_{p_1}^{p_2} p_{ext} dV = \int_{p_1}^{p_2} -\frac{RT p_{ext}}{p^2} dp = -RT p_{ext} \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right)$$

$$\Delta S_{окр} = R p_{ext} \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right)$$

Пример

Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления твердого метанола при $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т.пл.) равна 3160 Дж/моль . Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55.6 и 81.6 Дж/К/моль , соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс - самопроизвольный.

Пример

Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления твердого метанола при $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т.пл.) равна 3160 Дж/моль . Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55.6 и 81.6 Дж/К/моль , соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс - самопроизвольный.

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{m}{M} \left(C_p(\text{ж}) \ln \frac{T_{\text{ф.п.}}}{T} + \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T_{\text{ф.п.}}} + C_p(\text{тв}) \ln \frac{T}{T_{\text{ф.п.}}} \right) = \\ &= \frac{1000}{32} \left(81.6 \ln \frac{175}{168} - \frac{3160}{175} + 55.6 \ln \frac{168}{175} \right) = -531\text{ Дж/К}\end{aligned}$$