

Направление процессов в физико – химических системах (часть 1)

Энтропия и второй закон
термодинамики

Достаточно ли 1 з.т.?



- 1 з.т. **запрещает** невозможные процессы, нарушающие его, в этом смысле он является основополагающим и всеобщим, ненарушимым
- 1 з.т., тем не менее, **не** предсказывает все возможные случаи **самопроизвольного** протекания процессов, стремящихся к конечному устойчивому равновесию, тем самым этот закон «**равнодушен**» к **направлению протекания** процессов, что, конечно, очень важно для химии и химиков

*Самопроизвольный процесс протекает **сам**, «без затрат» и «усилий» извне.*

*В равновесии система **неизменна** бесконечно долго, если неизменны условия ее существования.*

*Обратимый процесс может проходить **как в прямом, так и в обратном направлениях**, проходя через **одни и те же промежуточные состояния**, при этом система возвращается в исходное состояние без затрат энергии.*

самопроизвольные $\neq$ неравновесные

самопроизвольные $\neq$ равновесные

несамопроизвольные $\neq$ неравновесные

самопроизвольные $\neq$ необратимые

необратимые $\neq$ неравновесные

Эндотермические реакции

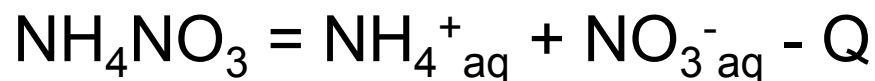


Экзотермические реакции

Принцип **Бертло-Томсена**:



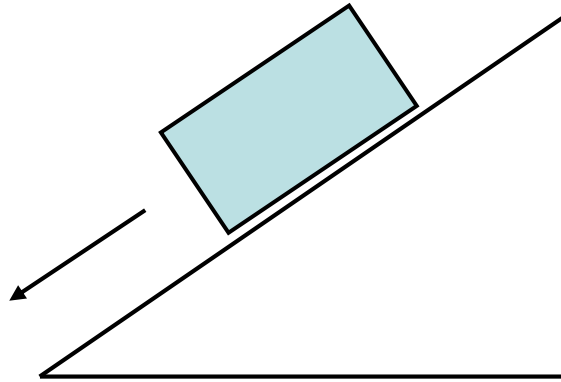
Эндотермические - ?



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

Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает **второй закон термодинамики**.

Аналогии



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

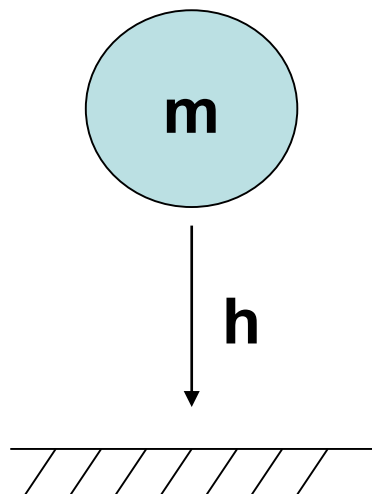
Химическая система: уменьшение внутренней энергии (энтальпии) и увеличение беспорядка

Самопроизвольные процессы



Самопроизвольные процессы:

10^{23} молекул



mgh или $mv^2/2 \rightarrow Q$ (пуля)

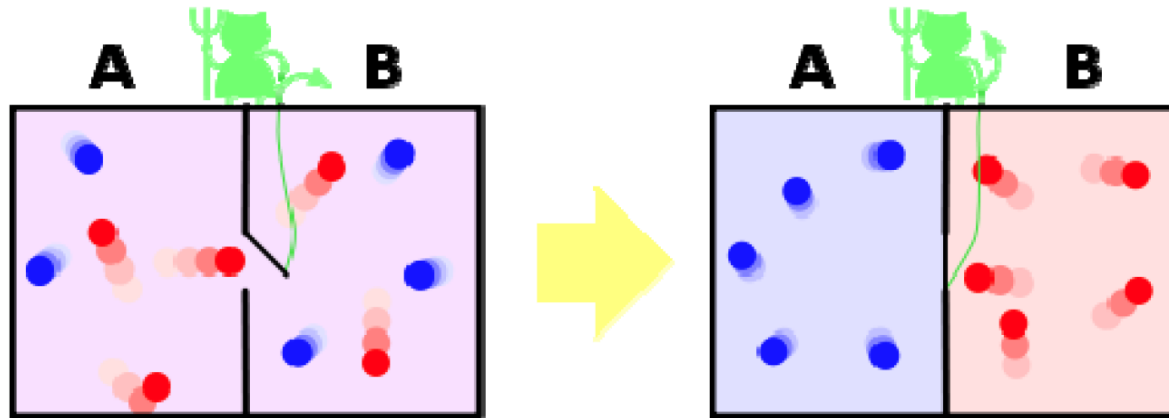
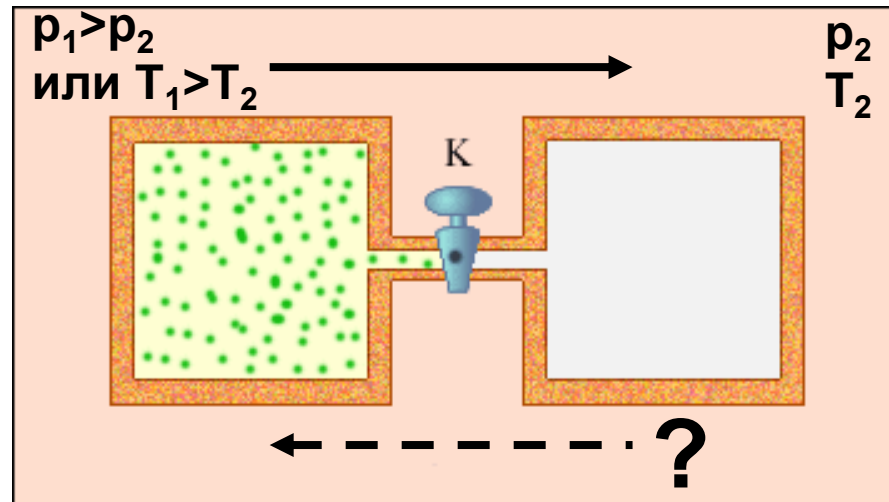
$Q \rightarrow mgh$ или $mv^2/2$?

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



(опыт с самопроизвольным возникновением «малиновой» окраски всего объема раствора от одиночного кристаллика)

Перемешивание газов



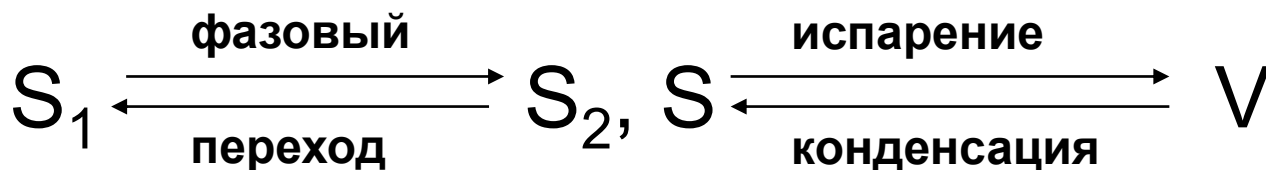
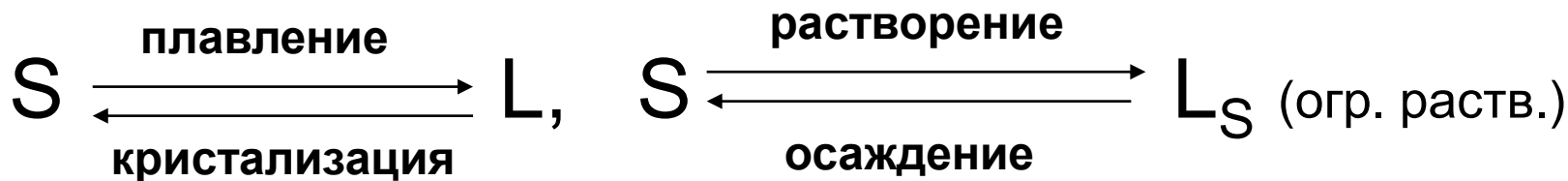
Демон Максвелла

Демон Максвелла – придуманное («виртуальное») существо, способное «вручную» сортировать молекулы и распределять их тем самым в разных частях сосуда **без** затрат энергии.

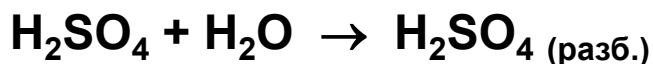
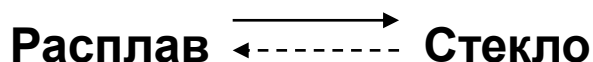
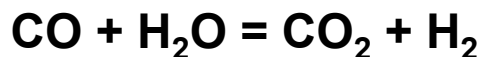
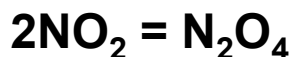
*Проблема все же в том, что он **не может** работать без затрат энергии на «отслеживание» молекул, изменения им импульса и т.д. (чем питается сам – неизвестно и неважно)*

*Материалы и устройства, реально сортирующие молекулы – **мембраны**, но они работают либо за счет внешних источников энергии, либо за счет увеличения беспорядка в системе и, конечно, без нарушения 1 з.т.*

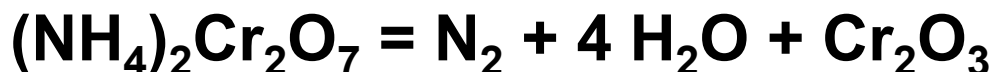
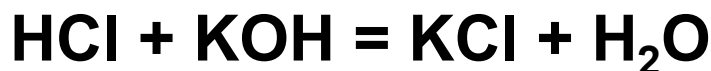
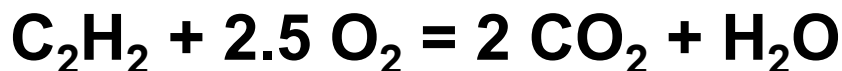
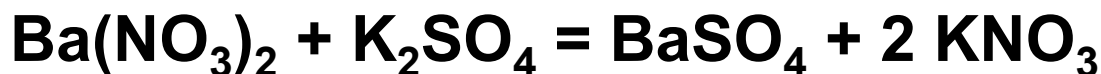
Обратимые и необратимые процессы



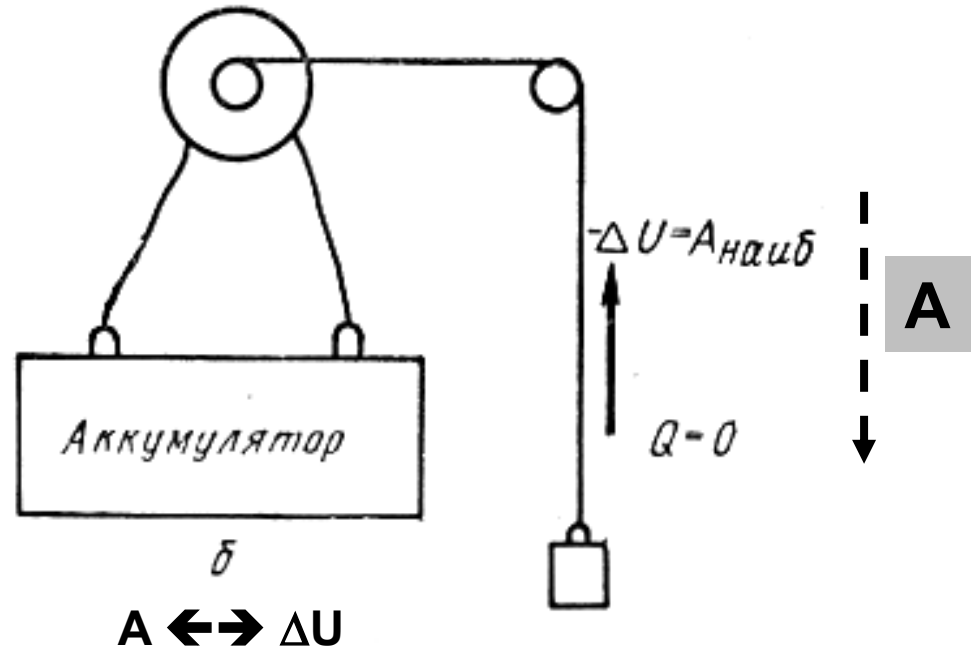
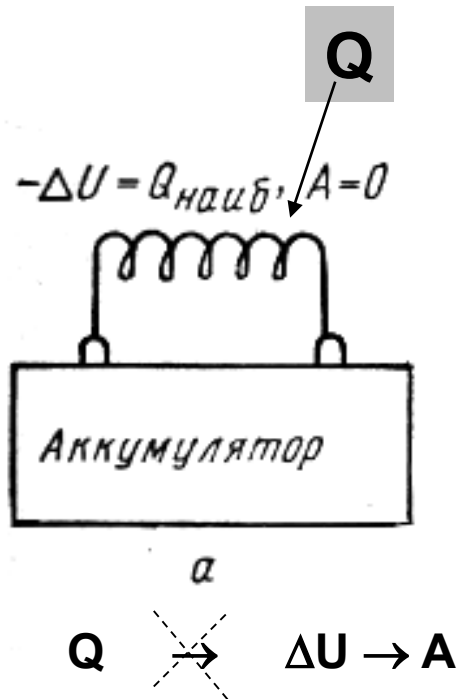
обратимые



НЕобратимые



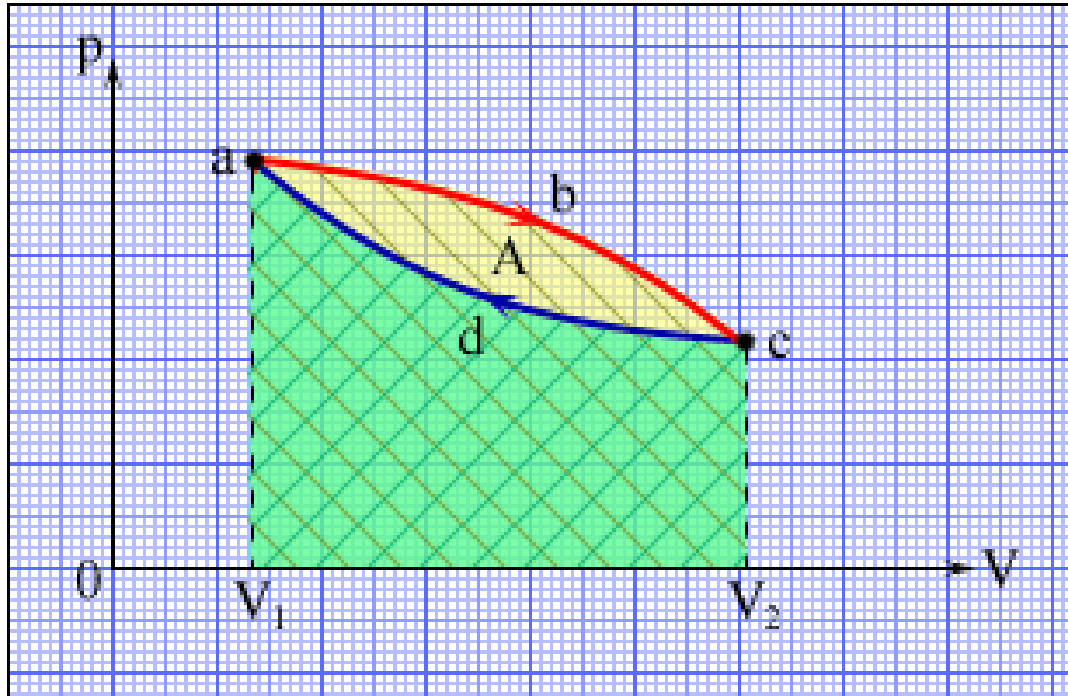
Работа и теплота



Преобразование теплоты в работу

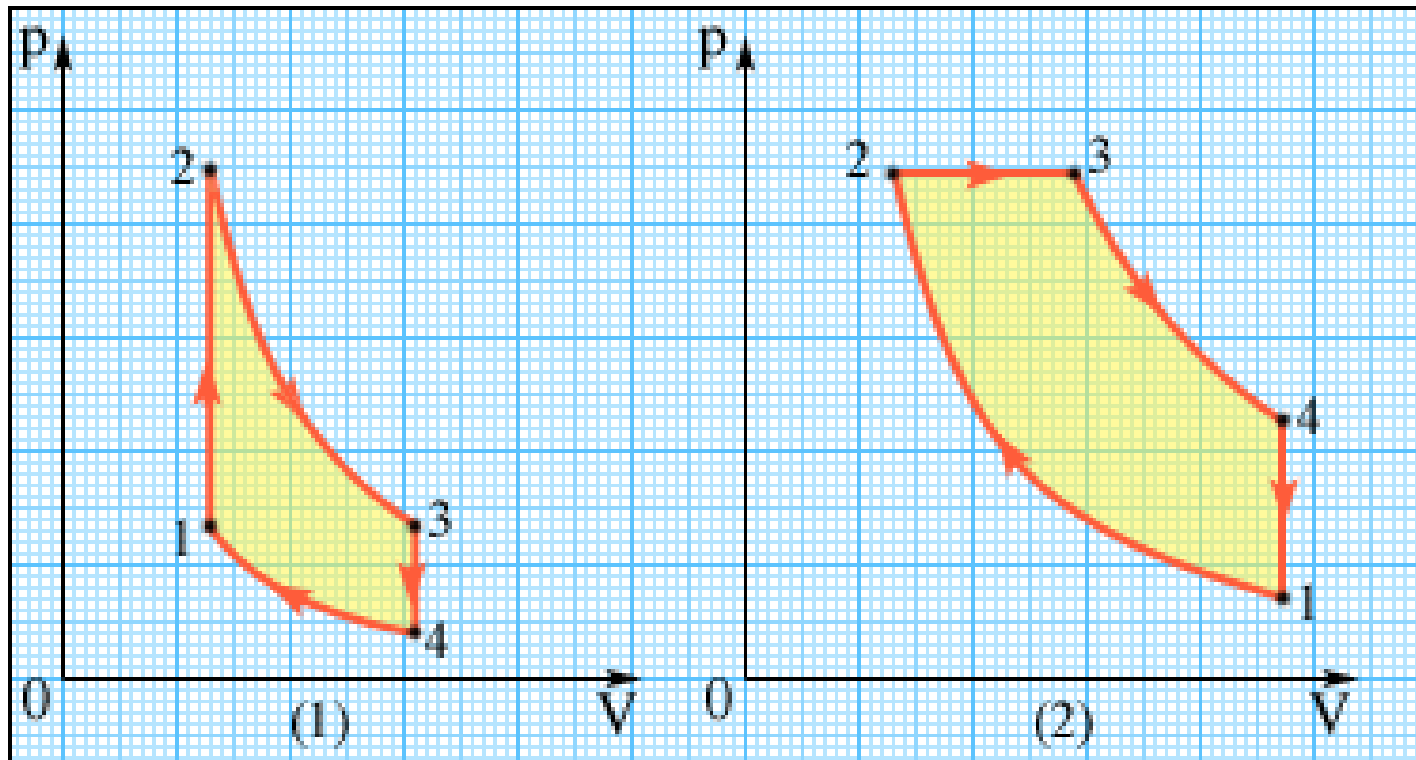


Тепловой двигатель - устройство, способное превращать полученную теплоту в механическую работу (в процессе расширения **рабочего тела**)



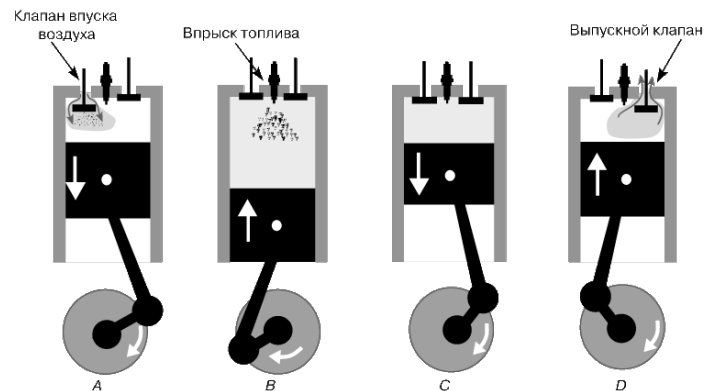
Однократный акт преобразования теплоты в работу не представляет интереса. Реальные тепловые двигатели работают **циклически**. Рабочее тело совершает **круговой процесс** или **термодинамический цикл**, при котором периодически восстанавливается исходное состояние.

Обычные двигатели

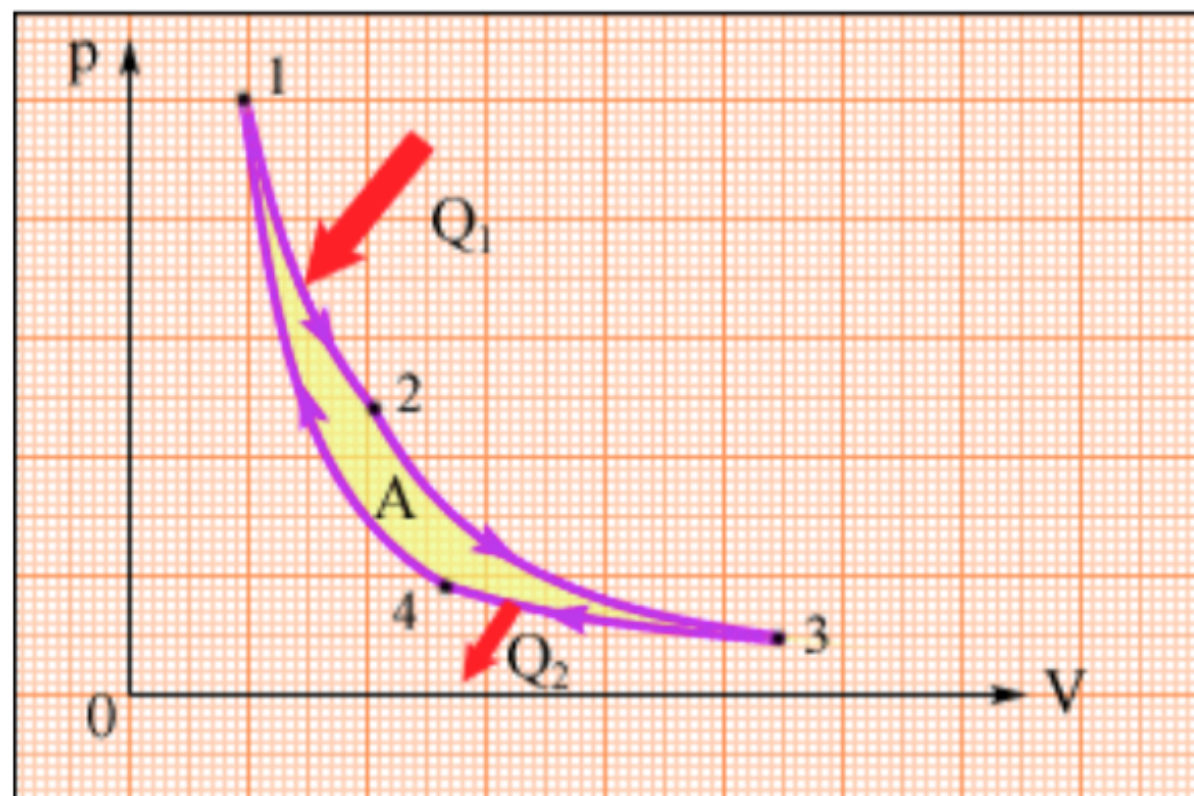


Карбюраторный д.в.с.

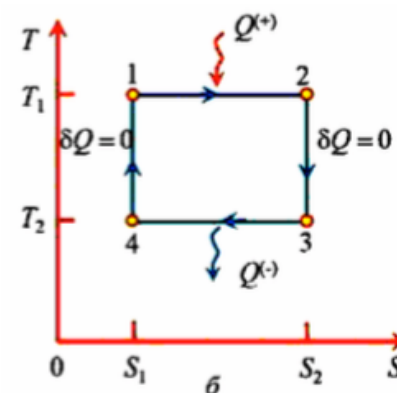
Дизель



«Идеальный» 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)

Двигатель Стирлинга

Двигатель Стирлинга – тепловая машина, разновидность двигателя «внешнего» сгорания, в котором рабочее тело в виде газа или жидкости движется в замкнутом объёме и не расходуется. Его работа основана на периодическом внешнем нагреве и охлаждении рабочего тела с извлечением энергии из возникающего при этом изменения объёма рабочего тела. Этот двигатель был изобретен и запатентован в 1816 г. Робертом Стирлингом, министром по делам церкви Шотландии, который долгие годы активно занимался разработкой этих двигателей, как альтернативой паровым машинам.

Лабораторный практикум по общей физике (молекулярная физика)

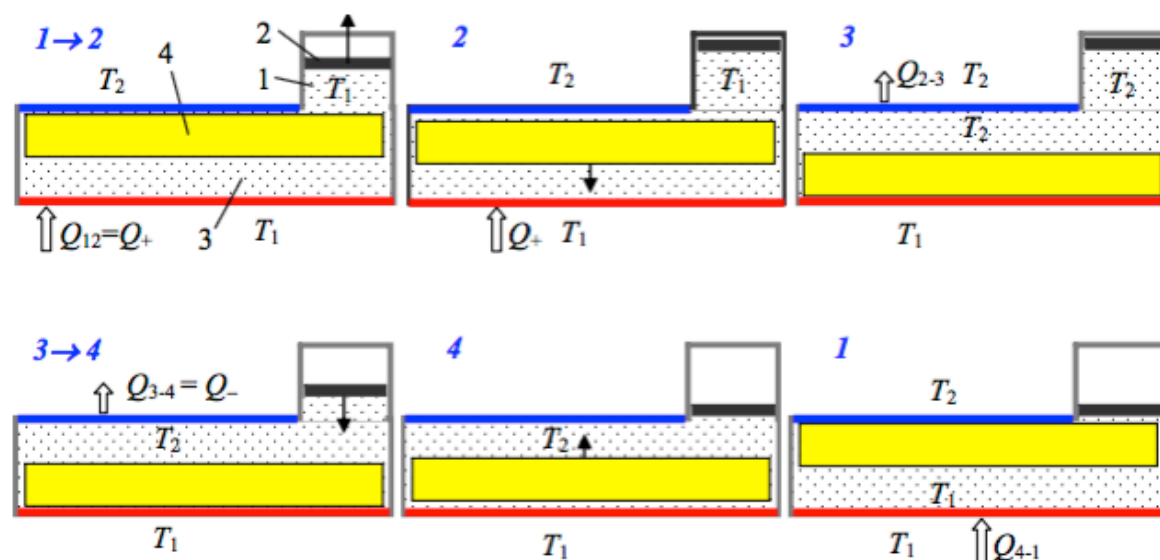
С.А.Киров, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий

Машина Стирлинга

Учебное пособие – М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2024, 27 с.

Двигатель Стирлинга

Конструкция двигателя и фазы его работы показаны на рис.3. В данном варианте двигатель состоит из двух сообщающихся цилиндров 1 и 3, в которых могут перемещаться поршни 2 и 4 соответственно. Нижнее основание цилиндра 3 постоянно нагревается от внешнего источника тепла (T_1), верхнее – охлаждается за счет теплообмена с окружающей средой (T_2). Поршень 2 в цилиндре 1 – силовой, от него отбирается произведенная газом работа. Особенностью двигателей Стирлинга является наличие легкого поршня-вытеснителя 4 с большим собственным объемом, составляющим около половины объема цилиндра 3. Он не совершает работу и приводится в движение внешним приводом от силового поршня 2. Его задачей является периодическое вытеснение рабочего газа из «горячей» области внизу цилиндра 3 в верхнюю «холодную» область и обратно.

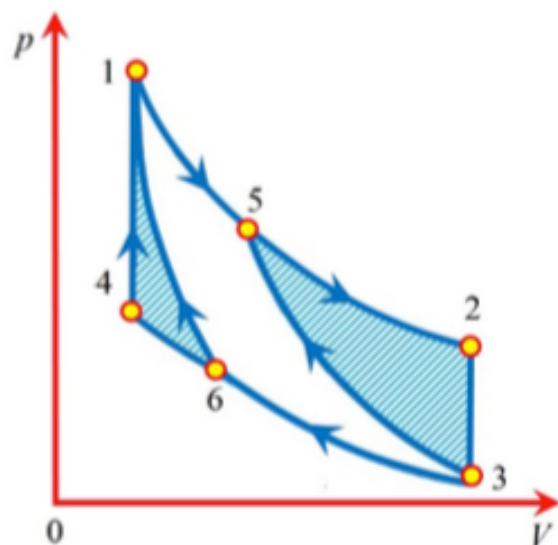


Этапы работы двигателя Стирлинга

Цикл Стирлинга

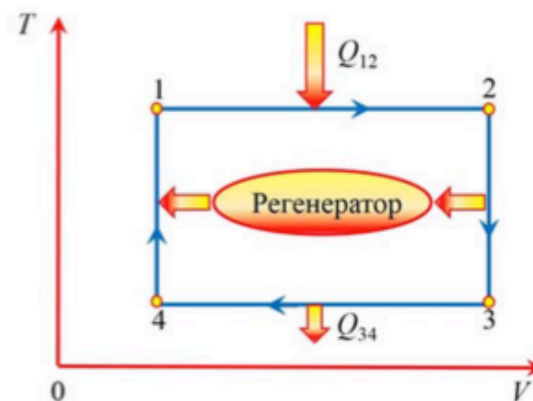


Идеализированный цикл
Стирлинга



Цикл Стирлинга 1234 и цикл Карно 1536 при одинаковых интервалах температур, объемов и давлений.

Цикл Стирлинга обладает одной интересной особенностью, позволяющей увеличить его КПД. Как видно из вышеприведенных формул, количество теплоты, отдаваемое на участке изохорного охлаждения (2-3), равно по модулю теплоте, требуемой на участке изохорного нагрева (4-1): $Q_{41} = -Q_{23}$. Охлаждение и нагрев газа на этих участках цикла происходит в процессе физического вытеснения газа из горячей части цилиндра в холодную и обратно. Поэтому можно придумать конструкцию двигателя такую, чтобы на пути газа стоял регенератор, то есть устройство, аккумулирующее тепло проходящего через него горячего газа на участке 2-3, и отдающее потом это тепло холодному газу на обратном переходе на участке 4-1 (рис.5). В этом случае суммарный теплообмен цикла с внешними источниками будет происходить только на изотермических участках. Полученное за цикл тепло станет равно

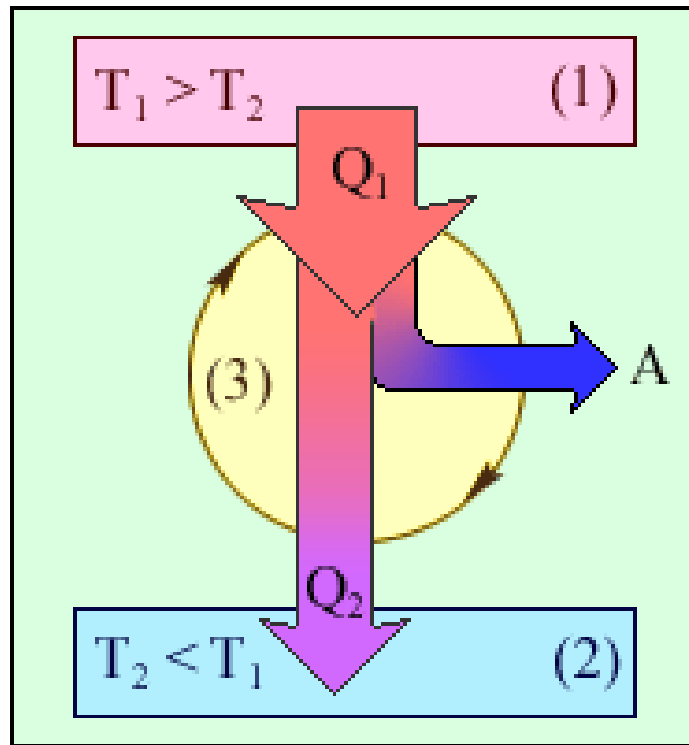


Идеализированный цикл Стирлинга с регенератором

$Q_+ = Q_{12} = RT_1 \ln(n)$, а КПД станет равным $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_k$, то есть формально сравнивается с равновесным циклом Карно.

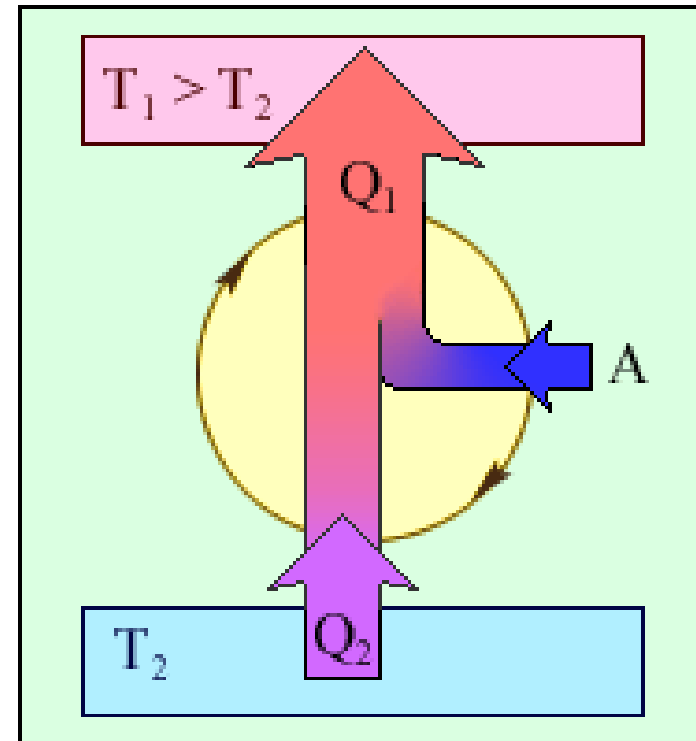
Тепловые машины рассматривают для вывода 2 з.т. обычно потому, что так **исторически** сложилось. Это далеко не единственный способ объяснения, что такое 2 з.т., однако достаточно правильный путь, поскольку тепловая машина – это устройство, оперирующее и теплотой («**микро**скопическим», микрофизическим способом передачи энергии) и работой («**макро**скопическим» способом обмена энергией между системами). Тем самым, они фактически (и на практике) показывают (принципиальную!) разницу между теплотой и работой, оставаясь в рамках 1 з.т. При этом тепловая машина обычно реализует **самопроизвольный** процесс для совершения полезной работы и изменения внутренней энергии системы.

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?

Грустный ответ — холодильник лучше работает зимой, потому что лучше охлаждается радиатор холодильника. Он больше греет окружающее пространство, чем охлаждает себя внутри.

Аналогично, невозможно купить, как бы ни хотелось (а ведь рекламируют 😊!) кондиционер без «сплит - системы» или шланга, отводящего горячий воздух. Если кондиционер поставить в центр комнаты без такого шланга, то он будет больше греть ее, а не охлаждать.

Обе эти системы не работают без включения в розетку, то есть они фактически за счет совершения работы (внешней электрической энергии) разделяют маленький поток желательного холодного воздуха и бОльший поток нежелательного нагретого воздуха.

Формулировки II з.т.



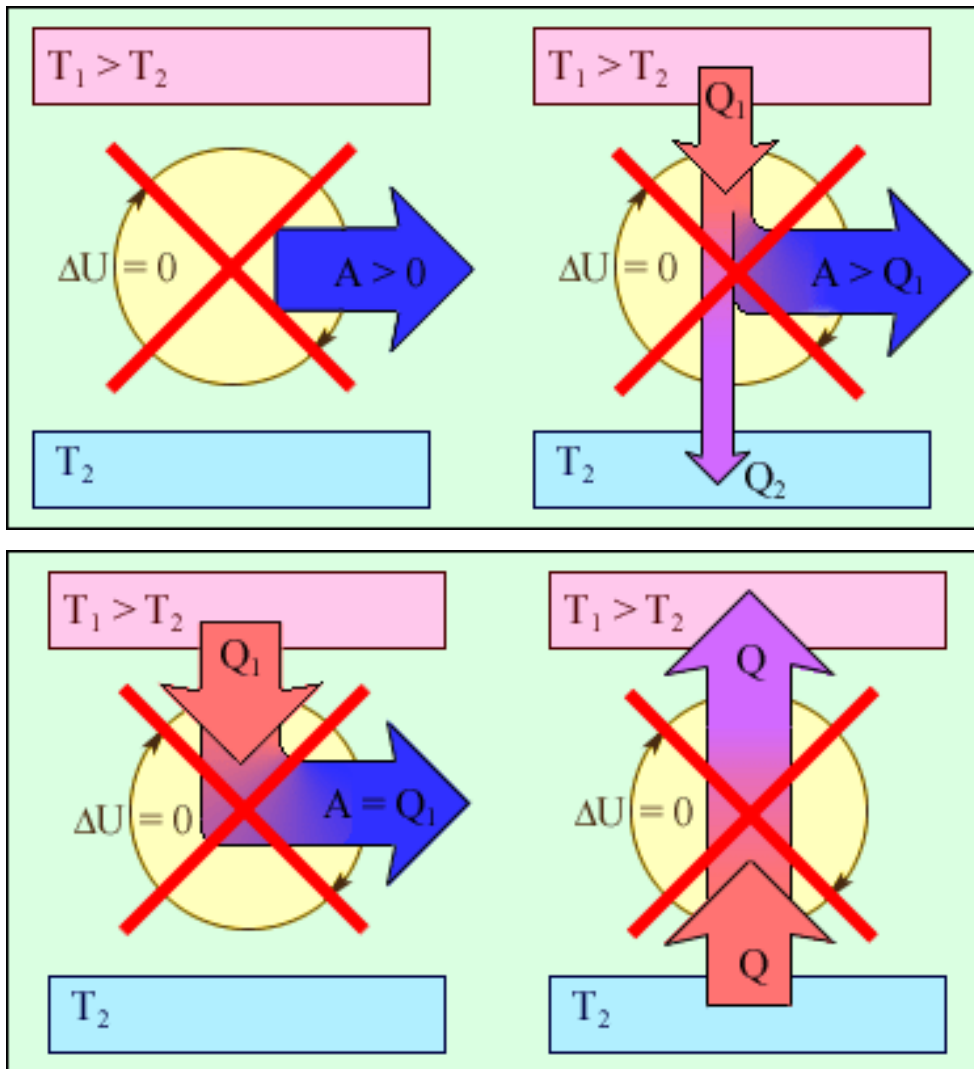
В **циклически** действующей тепловой машине **невозможен** процесс, **единственным** результатом которого было бы преобразование в механическую работу **всего количества теплоты**, полученного от единственного теплового резервуара (Кельвин)

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»)



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

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

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

$\Delta Q_i / T_i$ – «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)»

d, δ - «малое изменение»

Не путать: $C = \delta Q / \Delta T$

Отношение разностей

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)

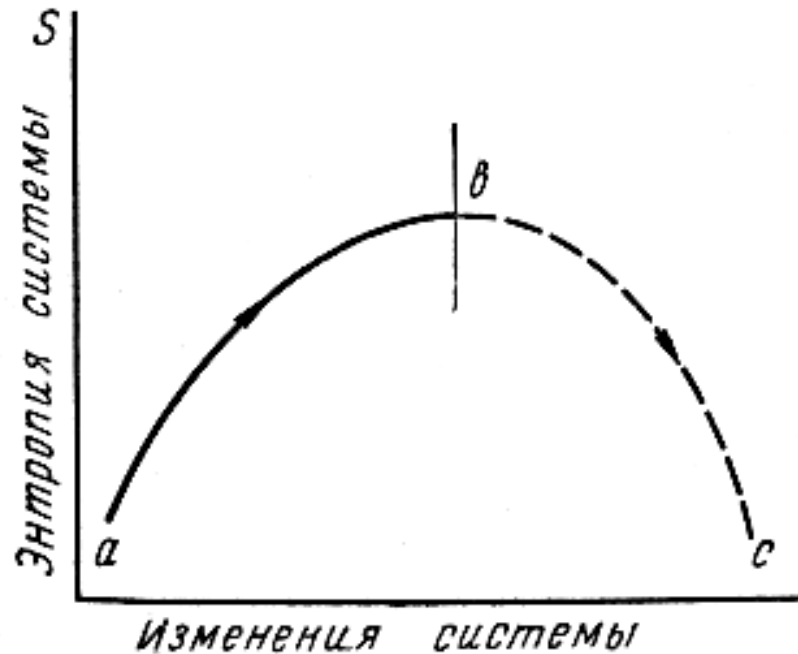
$\Delta S < 0$ (несамопроизвольный процесс)»

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

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

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

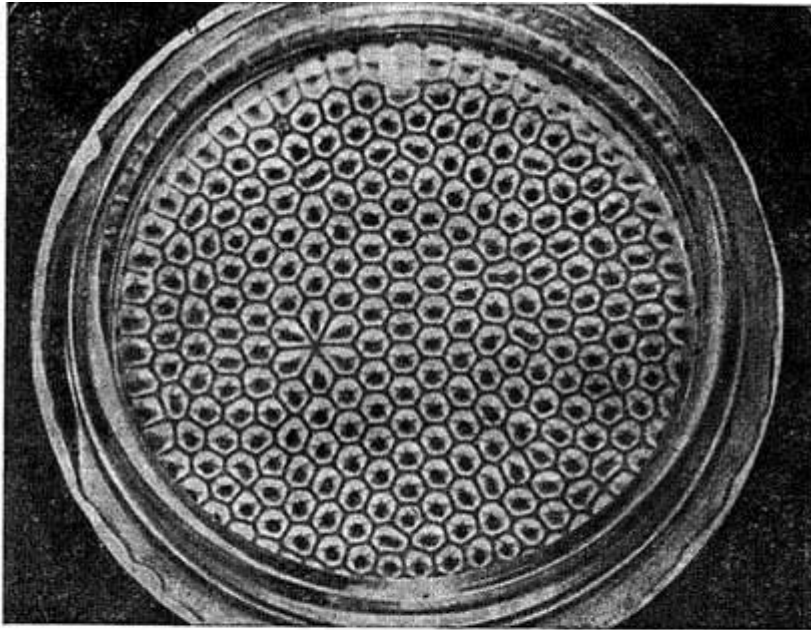
Закон возрастания энтропии



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

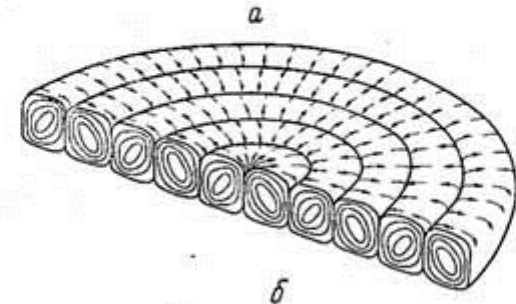
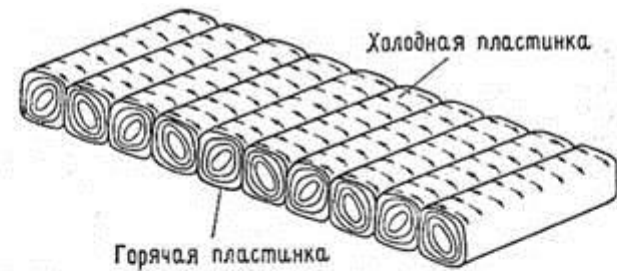
Открытые системы

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).

Вид сверху

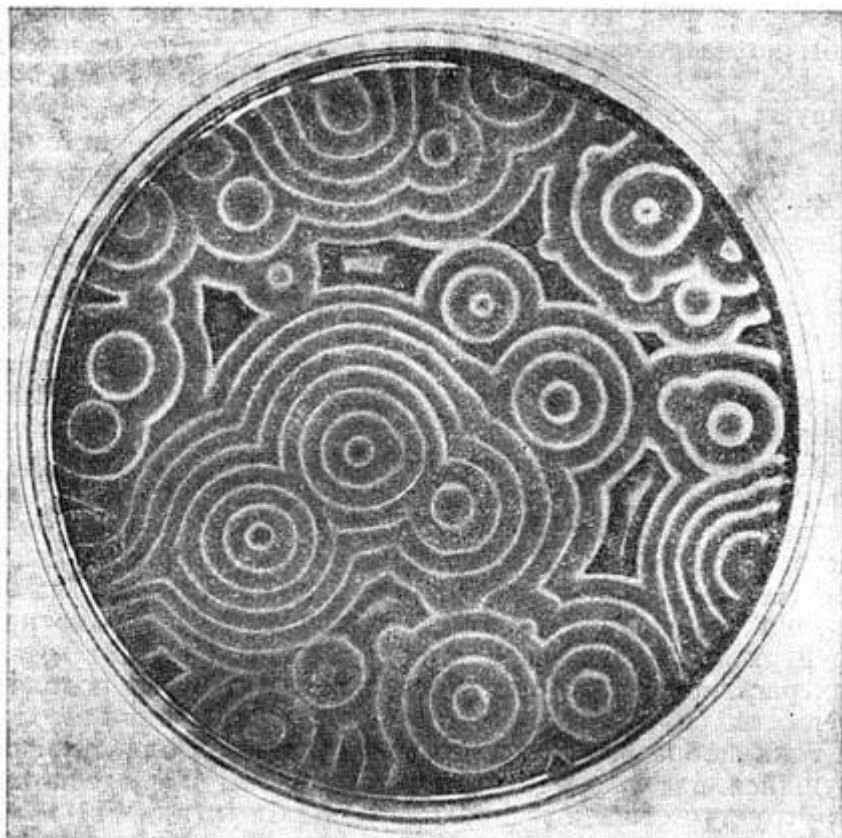


Слой жидкости находится между двумя горизонтальными пластинками с разной температурой (холодная и горячая пластинки). При пороговом значении разности температур ΔT_1 появляются устойчивые конвективные ячейки, имеющие форму роликов. Соседние «ролики» вращаются в противоположных направлениях (по Velarde M. G., Normand C., 1980, с разрешения Scientific American).

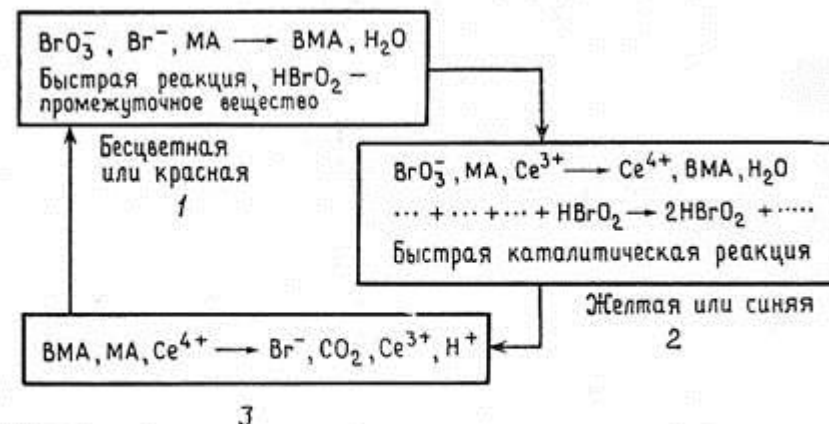
Строение

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

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

Хаос и беспорядок



Погода (осень)



Предсказание погоды на долгий срок невозможно. Формирование погодных явлений — реализация исчезающе малой вероятности конкретного события в длинной цепи последовательных и тоже вероятностных событий. Иногда это называют «детерминистским хаосом», иногда «эффектом бабочки» - раздавленная в эпоху динозавтров бабочка могла бы привести к изменению социального строя Земли в будущем (фильм по известной новелле фантаста Рея Бредбери).

P.S. Певица Зиверт во фразе «это бабочки эффект» полностью искажает смысл исходного термина 😊

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.

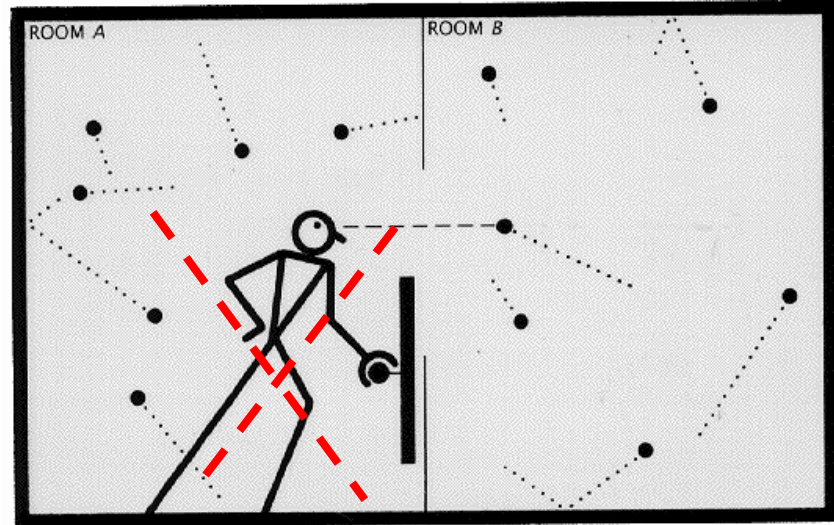
Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния (**Больцман**).

Вычисление энтропии



$$S = k \ln W,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
(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.

Похожую формулу можно использовать для выражения того, что такое есть **информация по Шеннону**.

Клод Шеннон предложил, что прирост информации равен утраченной неопределенности, фактически это математическое ожидание «количества информации», содержащейся в источнике информации.

Ценность информации в том, что это одно (часто неожиданное) событие среди огромного количества ожидаемых вариантов.

Следствие: *слухи не являются информацией* 😊

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"**

Важно отметить, что с точки зрения введенных определений сам термин «энтропия» **бессмысленен** по отношению к **малому** количеству атомов или молекул (например, некорректно пытаться считать, а иногда пытаются, энтропию одиночного объекта, объектов для этого должно быть много, лучше очень много).

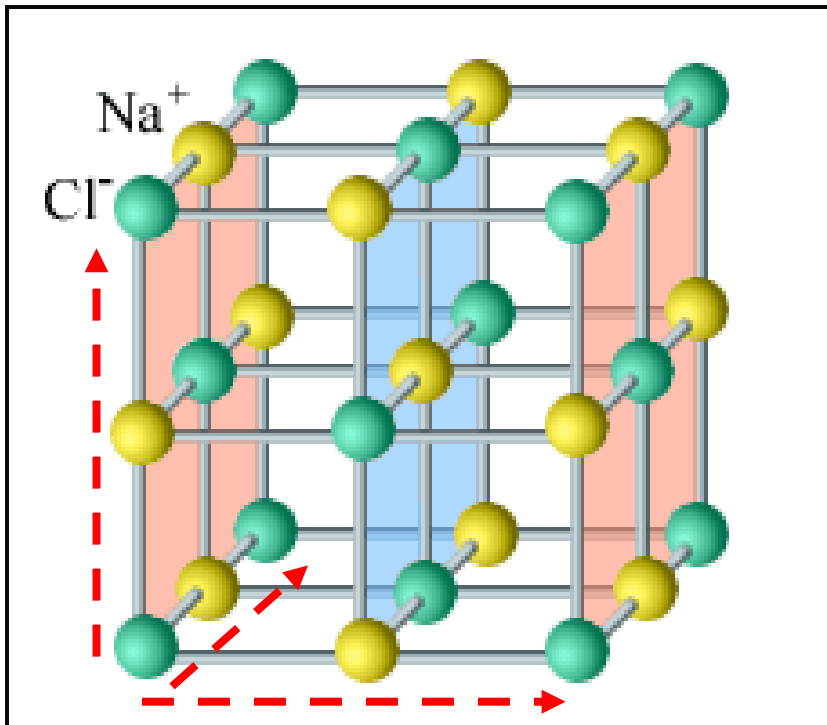
Энтропия-это...



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">1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ - самая благоприятная ситуация2. $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ - самая <u>не</u>благоприятная ситуация3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ - процесс может протекать при $\Delta H < T\Delta S$4. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ - процесс может протекать при $\Delta H > T\Delta S$ |
|--|

Постулат Планка («III 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”

Постулат Планка **слишком** прост и идеален, чтобы в реальности работать на практике.

Теорема Нернста сложнее и неопределеннее, но описывает **очень распространенное** поведение практически всех известных систем в области сверхнизких температур. И эта зависимость носит совершенно фундаментальный характер.

Энтропия фазовых переходов



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

$$dS = \delta Q_T / T \text{ (равнов.!)},$$

$$Q_p = \Delta H,$$

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T_{\text{ф.п.}} \text{ (} T=\text{const}, p=\text{const} \text{)}$$

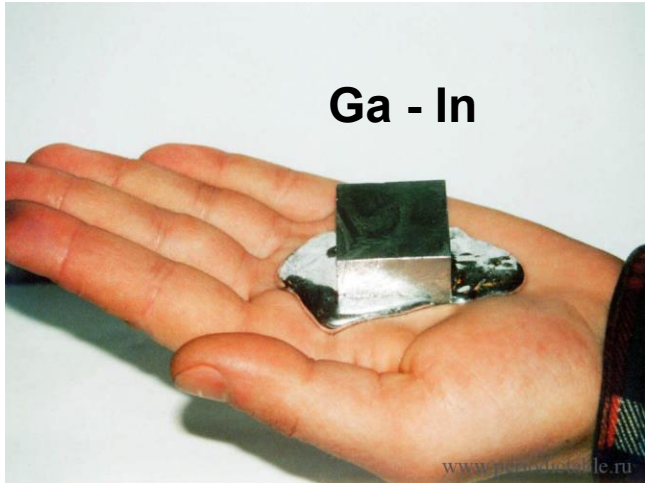
★ При плавлении, испарении, возгонке теплота поглощается, все они связаны с увеличением энтропии

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

Cl_2 (20.34), C_2H_6 (19.6), He (4.7), H_2O (26)

Оловянная чума

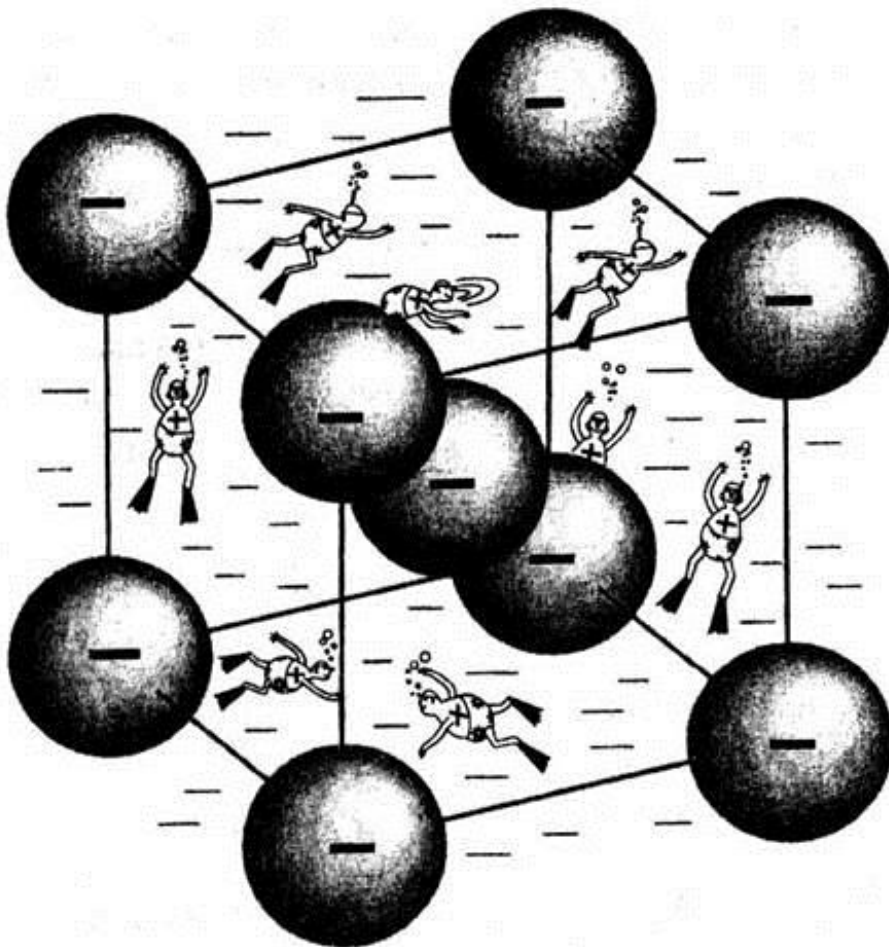
Ga - In



Sn (охлаждение!)

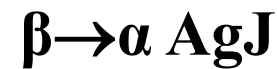


Дефектообразование



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

$$\Delta S_{\text{пл.}}(\text{NaCl}) = 24 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} \sim$$



(14.5 Дж/моль $\cdot$ K)

(«плавление» подрешетки серебра, **ионная проводимость**)

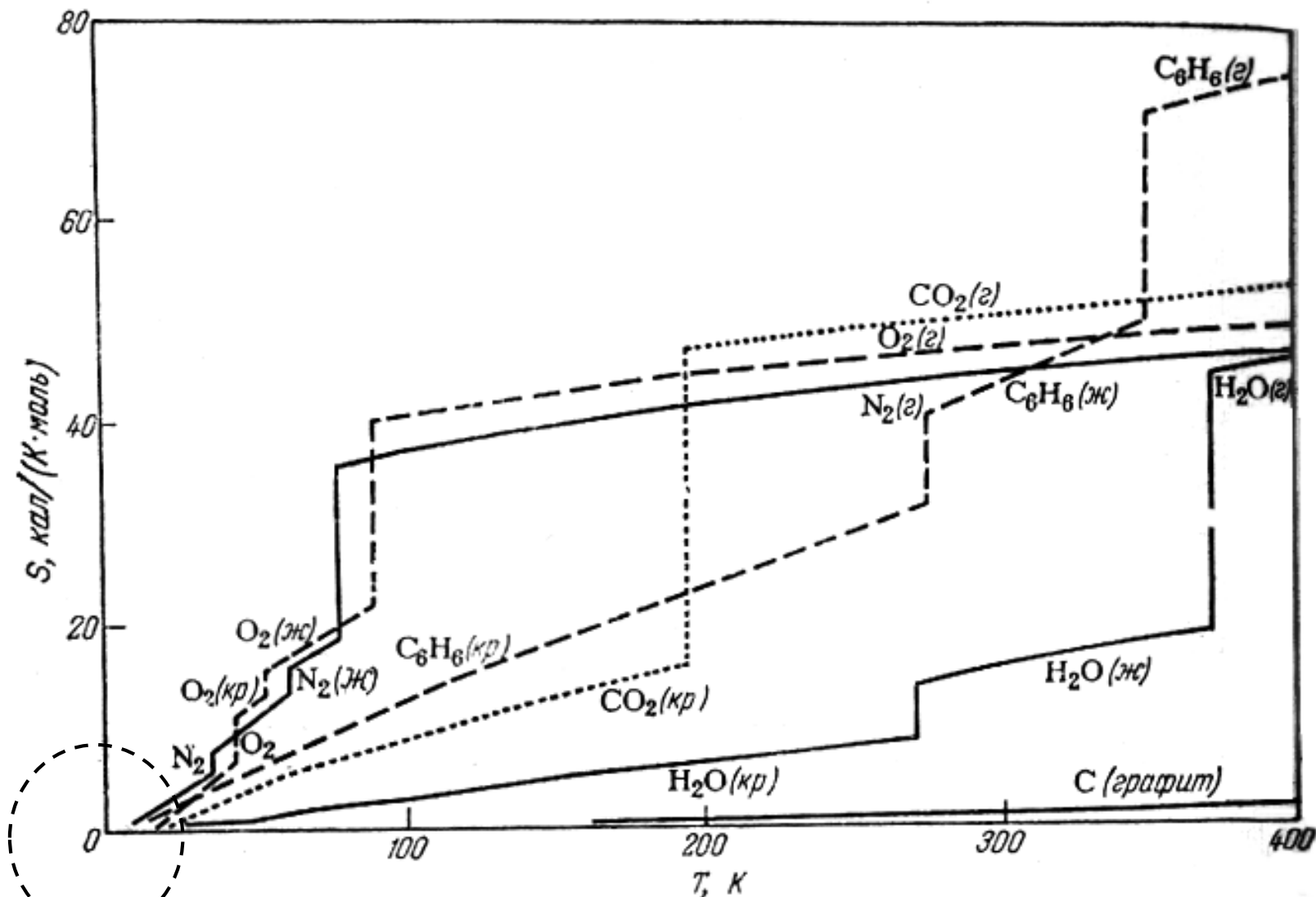
+



(11.3 Дж/моль $\cdot$ K)

(разупорядочение J⁻)

Температурная зависимость



III 3.Т.

Формула Кирхгоффа

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



реакция $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu_1' B_1 + \nu_2' B_2 + \dots$

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

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

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

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

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



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

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

$$dS = \delta Q/T$$

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

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 0K)

$C=0$ (при 0K, III з.т.)

Заблуждения и парадоксы



- **Согласно второму началу термодинамики не могут протекать** процессы, ведущие к организации и усложнению систем. – **в открытых системах реализуется**
- **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». – **сам термин «система» является некорректным по отношению ко всей Вселенной**
- **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. – **по формуле Больцмана все в порядке, то есть основной вопрос – как правильно считать молекулы газов (и как правильно их различать)**