НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 4

КПД идеальной тепловой машины. Второй закон термодинамики. Энтропия как критерий направления процесса

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: сформулировать второй закон термодинамики, ввести энтропию и научить определять по ней направление процессов.

РО 1. ИД 1.1 — формулирует второй закон (Клаузиус, Томсон, Оствальд, Каратеодори); ИД 1.2 — объясняет понятия: самопроизвольный процесс, цикл Карно, энтропия, равновесие.

РО 2. ИД 2.1 — рассчитывает ΔS фазовых переходов, нагревания, смешения газов и реакций; ИД 2.2 — определяет направление процессов в изолированных системах по знаку ΔS.

РО 4. ИД 4.1, 4.3 — делает выводы о направлении процессов по справочным значениям $S°$.

План

1. Самопроизвольные процессы
2. Формулировки второго закона
3. Тепловая машина и цикл Карно
4. Энтропия и её смысл
5. Энтропийный критерий
6. Расчёт ΔS в разных процессах

1. Самопроизвольные процессы

Первый закон позволяет рассчитать теплоту и работу, но **не указывает направление** процесса и его предел.

Самопроизвольный процесс протекает без затраты работы извне; обратный ему процесс сам по себе не идёт.

Теплопередача

теплота переходит от горячего тела к холодному до выравнивания T

Расширение газа

газ заполняет вакуум до выравнивания p

Диффузия

вещество распределяется по объёму до выравнивания концентрации

Предел самопроизвольного процесса — выравнивание интенсивных параметров. Для химических реакций в однородной системе такого признака нет, поэтому нужна новая функция состояния — **энтропия *S*** (Р. Клаузиус, 1865).

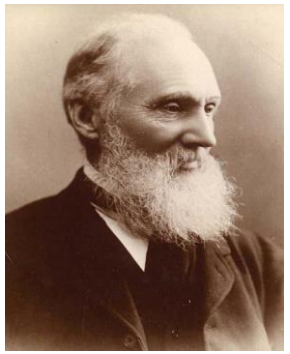
2. Формулировки второго закона

- **Клаузиус (1850):** теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему.
- **У. Томсон (лорд Кельвин, 1851):** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты нагревателя в работу.
- **Оствальд:** невозможен вечный двигатель второго рода — машина, превращающая в работу всю теплоту без передачи её части холодильнику.
- **Каратеодори (1909):** вблизи любого состояния системы существуют состояния, недостижимые из него адиабатическим путём.

Все формулировки эквивалентны. Закон имеет статистический характер: он выполняется для систем из очень большого числа частиц.



Р. Клаузиус (1822–1888), немецкий физик



У. Томсон, лорд Кельвин (1824–1907), британский физик



В. Оствальд (1853–1932), немецкий физикохимик

Вечный двигатель **первого** рода нарушает первый закон, **второго** рода — второй закон.

3. Тепловая машина и цикл Карно

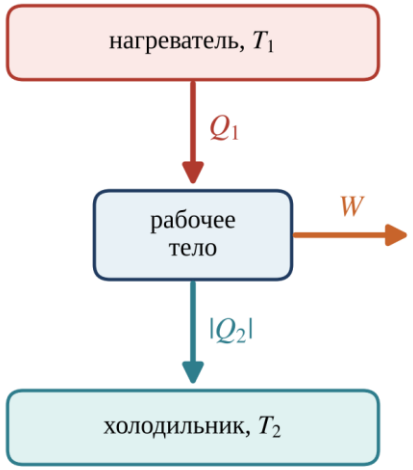


Рис. 1. Схема тепловой машины

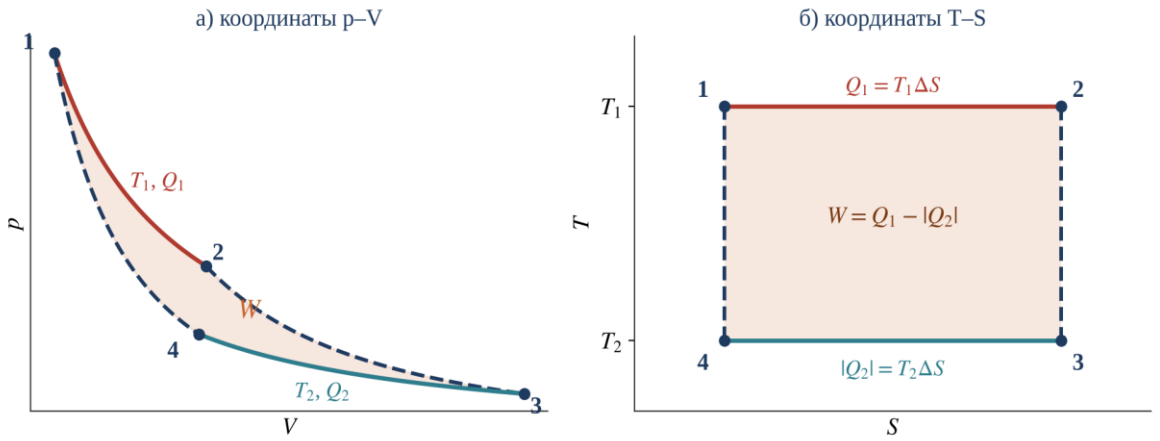


Рис. 2. Цикл Карно: 1–2, 3–4 — изотермы; 2–3, 4–1 — адиабаты

КПД:

$\eta = W/Q_1 = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1$

Цикл Карно:

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1$$

- **Теорема Карно:** КПД обратимого цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и максимален среди всех машин с теми же T_1 и T_2; $\eta < 1$, так как $T_2 > 0$.
- **Пример:** $T_1 = 500$ К, $T_2 = 300$ К $\rightarrow \eta = 200/500 = 0{,}40$: даже идеальная машина превращает в работу лишь 40 % теплоты.

4. Энтропия

Для обратимого цикла Карно сумма приведённых теплот равна нулю: $Q_1/T_1 - |Q_2|/T_2 = 0$.

Любой обратимый цикл можно разбить на циклы Карно, поэтому $\oint \delta Q_{обр}/T = 0$, а значит, $\delta Q_{обр}/T$ — полный дифференциал функции состояния.

Термодинамическое определение (Клаузиус):

$$dS = \delta Q_{обр}/T, \quad \Delta S = \int \delta Q_{обр}/T$$

Статистическое определение (Больцман):

$$\boldsymbol{S = k \ln W}$$

- S — экстенсивная функция состояния, Дж/К (молярная — Дж/(моль·К)).
- W — термодинамическая вероятность: число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние; $k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.
- Рост S означает переход к более вероятному, менее упорядоченному состоянию.
- Величину TS в классической трактовке называют связанной энергией: её нельзя превратить в работу при T = const.

Математическое выражение второго закона

$$dS \geq \delta Q/T$$

«=» — обратимый процесс, «>» — необратимый процесс

Условия	Запись второго закона
любой процесс	$\Delta S \geq \int \delta Q/T$
T = const	$\Delta S \geq Q/T$, или $T\Delta S \geq Q$
объединённое уравнение I и II законов	$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + \delta W$
только работа расширения	$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$

Неравенство Клаузиуса: в необратимом процессе энтропия растёт больше, чем $\Sigma\delta Q/T$, — часть её «производится» внутри системы.

5. Энтропийный критерий направления процесса

Изолированная система (U = const, V = const): $\delta Q = 0$, поэтому

$$\mathbf{dS \geq 0}$$

$dS > 0$ — самопроизвольный процесс

$dS = 0$, $S = S_{max}$ — равновесие

- Критерий строгий только для изолированных систем.
- Для неизолированной системы учитывают и окружающую среду: $\Delta S_{сист} + \Delta S_{среды} \geq 0$.
- Поэтому $\Delta S_{сист} < 0$ не запрещает процесс (пример — на слайде 13). При p, T = const удобнее энергия Гиббса (лекция 5).

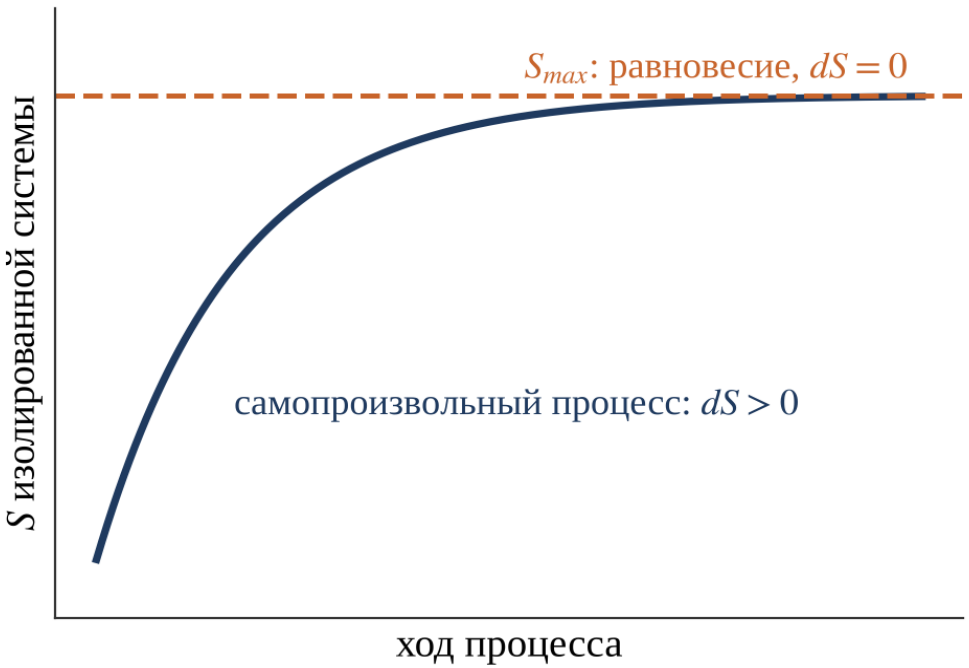


Рис. 3. Энтропия изолированной системы растёт до максимума в состоянии равновесия

6. Энтропия и молекулярный беспорядок

Энтропия, как правило, **возрастает** при:

- переходах тв → ж → г;
- нагревании;
- усложнении молекул (при одинаковом агрегатном состоянии);
- смешении веществ и растворении (бывают исключения из-за гидратации ионов);
- увеличении числа моль газов в реакции.

Третий закон (постулат Планка): энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю. Поэтому для веществ определяют **абсолютные** энтропии $S°_{298}$ (справочные величины).

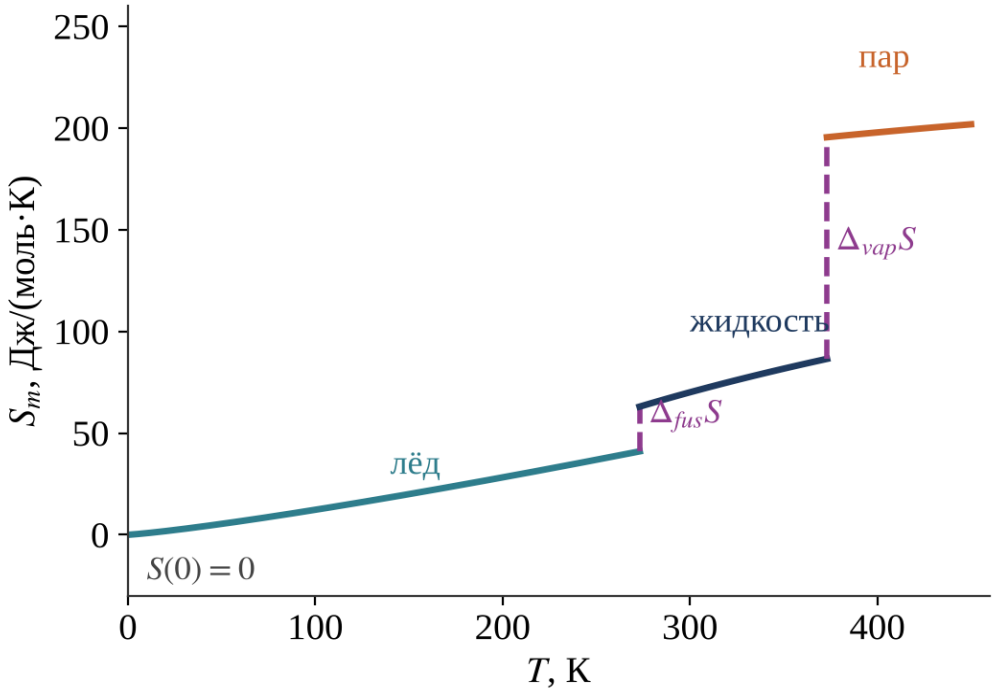


Рис. 4. Энтропия воды при нагревании от 0 К: плавный рост и скачки при фазовых переходах (схема)

Расчёт ΔS: фазовые переходы и нагревание

1. Фазовый переход (T, p = const, равновесный процесс):

$$\Delta_{trs} S = \Delta_{trs} H / T_{trs}$$

2. Нагревание при p = const (без фазовых переходов):

$$\Delta S = \int (nC_p/T)\, dT$$

при C_p = const: $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1)$

При V = const вместо C_p используют C_V.

Процесс (1 моль H_2O)	Расчёт	ΔS, Дж/К
плавление льда, 273,15 К	6010 / 273,15	22,0
испарение, 373,15 К	40 660 / 373,15	109,0
нагревание жидкости 298 → 373 К	75,3·ln(373,15/298,15)	16,9

$\Delta_{vap} S \gg \Delta_{fus} S$: при испарении беспорядок растёт гораздо сильнее, чем при плавлении.

Расчёт ΔS: смешение идеальных газов

3. Смешение идеальных газов при p, T = const: каждый газ расширяется на весь объём смеси.

$$\Delta_{mix}S = -R\,\Sigma n_i \ln x_i = -nR\,\Sigma x_i \ln x_i$$

- $x_i < 1$, поэтому $\ln x_i < 0$ и $\Delta_{mix}S > 0$ — смешение идеальных газов всегда самопроизвольно.
- На 1 моль смеси: $\Delta_{mix}S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$; максимум при $x_1 = 0{,}5$.

Пример. 1 моль N_2 + 1 моль O_2: $\Delta_{mix}S = -2 \cdot 8{,}314 \cdot (0{,}5 \ln 0{,}5 + 0{,}5 \ln 0{,}5) = 2 \cdot 8{,}314 \cdot \ln 2 =$ **11,5 Дж/К**

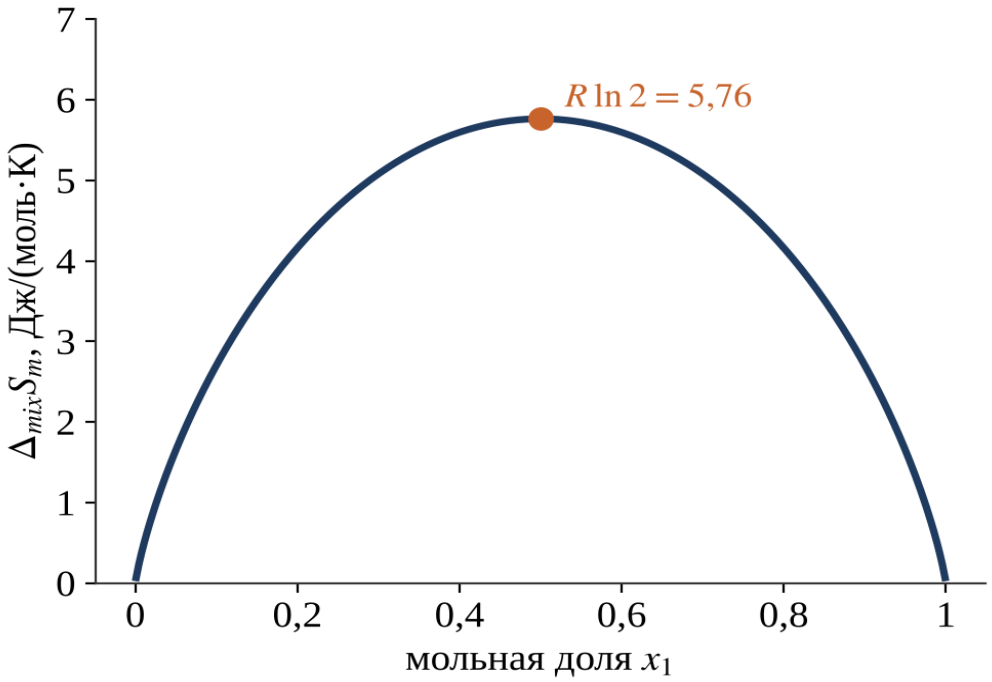


Рис. 5. Молярная энтропия смешения идеальных газов в зависимости от состава

Расчёт ΔS: химические реакции

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \Sigma \nu_j S^\circ_{298}(\text{прод}) - \Sigma \nu_i S^\circ_{298}(\text{исх})$$

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta_r C_p / T)\, \mathrm{d}T$$

В отличие от $\Delta_f H^\circ$, энтропии простых веществ **не равны нулю**: S° — абсолютные величины (третий закон).

Приближение	$\Delta_r C_p$	$\Delta_r S^\circ_T - \Delta_r S^\circ_{298}$
1-е	$\Delta_r C^\circ_{p,298} = \text{const}$	$\Delta_r C^\circ_{p,298} \ln(T/298)$
2-е	$\Delta a + \Delta b T$	$\Delta a \ln(T/298) + \Delta b (T - 298)$
3-е	$\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}$	$\Delta a \ln(T/298) + \Delta b (T - 298) + (\Delta c/2)(T^2 - 298^2) - (\Delta c'/2)(1/T^2 - 1/298^2)$

Пример: энтропия синтеза аммиака

Задача. Рассчитайте $\Delta_r S^\circ$ реакции $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$ при 298,15 и 800 К (S° — NIST-JANAF; Δa, Δb, $\Delta c'$ — из лекции 3).

Вещество	S°_{298}, Дж/(моль·К)
$N_2(г)$	191,61
$H_2(г)$	130,68
$NH_3(г)$	192,77

$\Delta_r S^\circ_{298} = 2\cdot192{,}77 - 191{,}61 - 3\cdot130{,}68 = \mathbf{-198{,}1\ Дж/К}$

1-е: $-198{,}1 + (-45{,}29)\cdot\ln(800/298{,}15) = \mathbf{-242{,}8\ Дж/К}$

3-е: $-198{,}1 - 50{,}12\cdot0{,}987 + 0{,}03691\cdot501{,}85 - 2{,}3 = \mathbf{-231{,}4\ Дж/К}$

NIST-JANAF: −230,7 Дж/К

Выводы. $\Delta_r S < 0$, так как число моль газов уменьшается (4 → 2). Но система не изолирована: реакция при 298 К идёт, потому что выделяемая теплота увеличивает энтропию окружающей среды. Строгий критерий для p, T = const — энергия Гиббса (лекция 5).

Заключение

Второй закон	Определяет направление самопроизвольных процессов; все его формулировки эквивалентны.
$\eta = (T_1 - T_2)/T_1$	КПД обратимого цикла Карно — предел для любой тепловой машины.
$dS \geq \delta Q/T$	Энтропия — функция состояния; в изолированной системе она растёт до максимума при равновесии.
Расчёт ΔS	Фазовые переходы, нагревание, смешение газов и реакции; далее — энергии Гиббса и Гельмгольца.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Почему первого закона недостаточно для определения направления процесса? В чём статистический характер второго закона?
2. Приведите формулировки второго закона по Клаузиусу, Томсону (Кельвину), Оствальду и Каратеодори.
3. От чего зависит КПД цикла Карно? Почему он всегда меньше единицы?
4. Дайте термодинамическое и статистическое определения энтропии.
5. Почему энтропийный критерий строгий только для изолированных систем?
6. **Задача.** Рассчитайте ΔS при нагревании 2 моль N_2 от 300 до 600 К при p = const ($C_{p,\mathrm{m}}$ = 29,1 Дж/(моль·К)).
7. **Задача.** Найдите $\Delta_{\mathrm{mix}} S$ при смешении 1 моль Ar и 3 моль He.
8. **Задача.** КПД идеальной машины 30 %, T_2 = 290 К. Найдите T_1.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Fermi E. Thermodynamics. – New York: Dover, 1956. – 160 p.
8. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. – 4th ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. – 1998. – URL: https://janaf.nist.gov
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. – 12-е изд. – М.: Альянс, 2020. – 240 с.
13. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. – URL: https://webbook.nist.gov