

Энтропия

«Жизнь – это борьба с энтропией» (Э. Шредингер)

Первый закон термодинамики не говорит ничего о направленности термодинамических процессов. О ней ведется речь во **втором законе (начале) термодинамики**: *Процесс передачи тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой невозможен.* Для объяснения этого закона Р. Клаузиус (1865) ввел в термодинамику понятие **энтропии**, как некой приведенной теплоты

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

В изолированной системе для необратимых изменений состояния $dS > 0$ (неравенство Клаузиуса)

а для состояния равновесия $dS = 0$, а $S = \max$.

Энтропия – величина экстенсивная. Молярной единицей энтропии является **кал/моль/К (Дж/моль/К)**, или энтропийная единица (э.е.).

Энтропия – функция состояния

Из первого закона термодинамики (для идеального газа)

$$\delta Q = dU + \delta A = c_v dT + pdV = c_v dT + \frac{RT}{V} dV$$

Поделив это выражение на T , получим

$$\frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Взяв интеграл от состояния 1 до состояния 2, увидим

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Интеграл полностью определен при T_1, V_1 и T_2, V_2 и имеет одно и то же значение вне зависимости от пути перехода из 1 в 2. Таким образом величина

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Запишем соотношение

$$\frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{в виде} \quad dS = c_v d \ln T + R d \ln V$$

и возьмем перекрестные дифференциалы

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_V = 0$$

т.к. теплоемкость идеального газа не зависит от объема газа (U идеального газа не зависит от давления, з-н. Джоуля), а R — константа. Равенство перекрестных дифференциалов указывает на то, что, хотя δQ не является полным дифференциалом, величина **приведенной теплоты**

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

является полным дифференциалом, что характерно для **функций состояния**.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

соотношения Максвелла

(связывают производные экстенсивных параметров, S и V, с соответствующими интенсивными параметрами в различных комбинациях, исключая производные этих экстенсивных параметров по их собственным интенсивным параметрам)

Пример. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для 1 моля)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

Интегрируя это равенство по объему, находим зависимость энтропии от объема:

$$S(V) = \int \frac{R}{V - b} dV = R \ln(V - b) + const$$

Связь энтропии с теплоемкостью

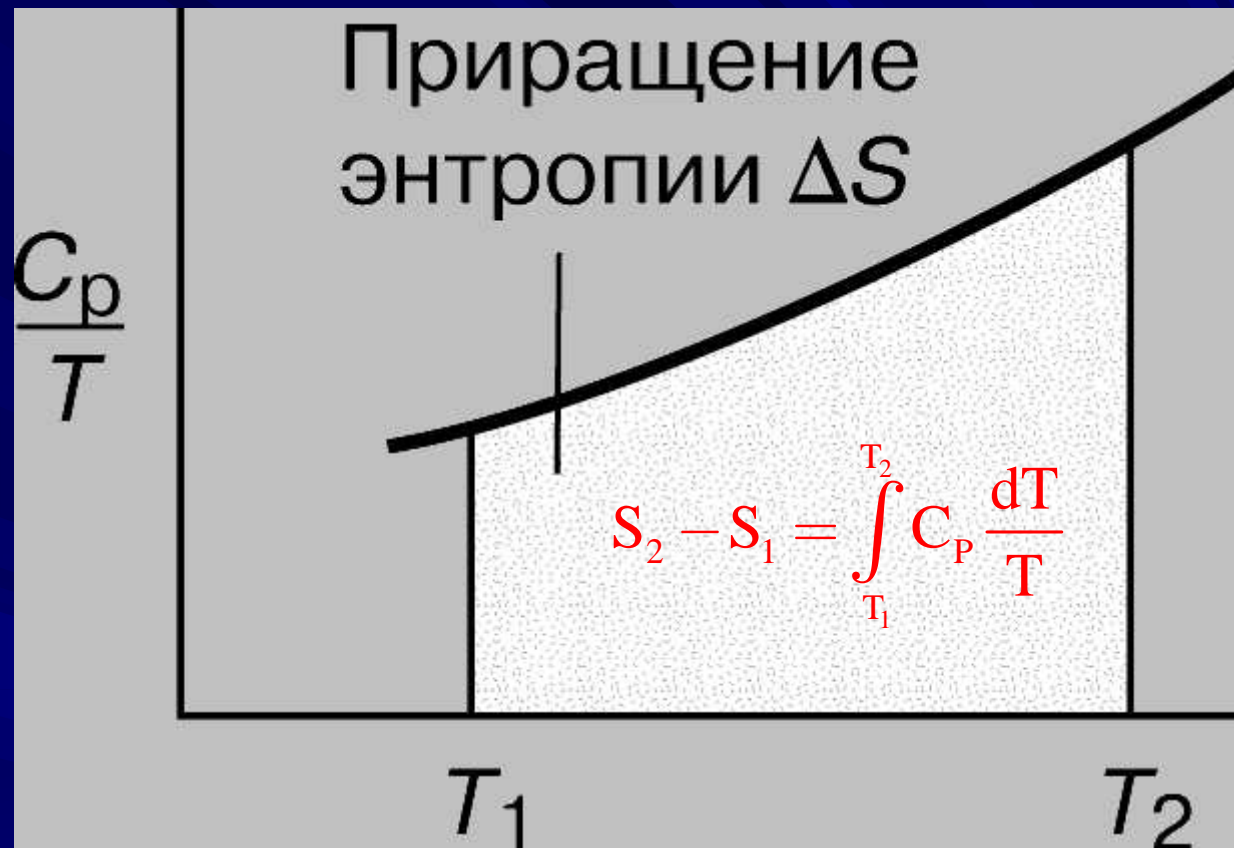
Из определения энтропии следует, что

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} dT$$

Однако, $dQ = C_p dT$ (при $P = \text{const}$) или $dQ = C_v dT$ (при $V = \text{const}$).
Поэтому

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad \text{или} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT$$

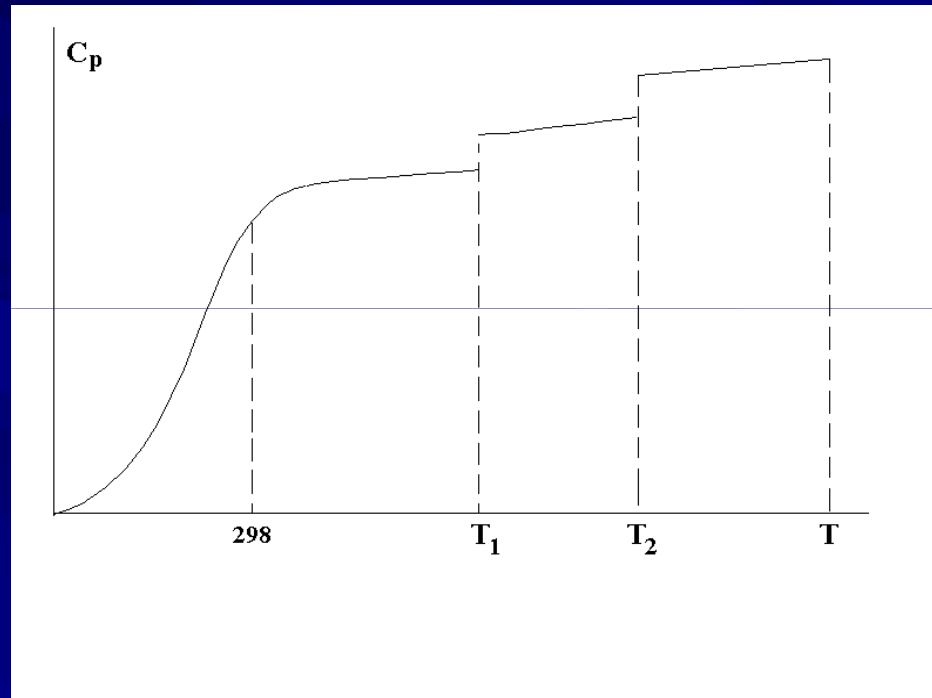
Энтропия системы при повышении температуры возрастает на величину, определяемую этими интегралами.



Напишите формулу расчета энтропии некоторого вещества при $T=1000^\circ\text{C}$, если при 25°C энтропия этого вещества равна S_{298} , а в интервале $25-1000^\circ\text{C}$ теплоемкость этого вещества имеет следующую зависимость от температуры

$$C_p = a + bT + c/T^2 + d/T^{1/2} + eT^2.$$

Напишите формулу расчета энтропии некоторого вещества при температуре T и $P=1$ бара, если известна его энтропия при стандартных условиях $S_{298 \text{ К}, 1 \text{ бар}}$ и зависимость C_p этого вещества от температуры в интервале $298 \text{ К} - T$ (см. рисунок).



T_1 - температура фазового перехода с энтропийным эффектом ΔS_t
 T_2 - температура плавления с энтропийным эффектом ΔS_m

Определите энтропию расплава анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (S^{1700}) при температуре 1700°C , если температура плавления анортита $T_m = 1550^\circ\text{C}$, а энтропийный эффект плавления анортита $\Delta S_m = 16.1$ кал/моль. Энтропия анортита при стандартных условиях (298.15 К и 1 бар) составляет $S^\circ = 200.0$ Дж/моль. Коэффициенты уравнения теплоемкости $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{1/2}$ для фаз приведены в таблице.

фаза	a кДж/моль	b (10^5) кДж/моль	c кДж/моль	d кДж/моль
анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	0.3716	1.2615	-4110.2	-2.0384
расплав $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.4175	0	0	0

Как оценить энтропию...

Рассмотрение теплоемкости при абсолютном нуле температуры, где прекращается всякое тепловое движение в веществах и не может быть беспорядочного расположения атомов, вызванных колебаниями решетки, приводит к **третьему закону термодинамики** или **тепловой теореме Нернста-Планка (1911)**: При температуре абсолютного нуля изменение энтропии стремится к нулю при любом изотермическом изменении состояния системы, находящейся в равновесии.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Планк дополнил тепловую теорему Нернста положением: **Энтропия чистых кристаллов при абсолютном нуле температуры равна нулю** (постулат Планка). Однако, энтропия кристаллов может равняться нулю при 0 К, если они состоят из одного компонента и имеют идеальное строение. Пример отклонения от третьего закона – твердые растворы, вещества с несимметричными молекулами (CO, NO, H₂O).

Ни одна система не может обладать отрицательной энтропией.

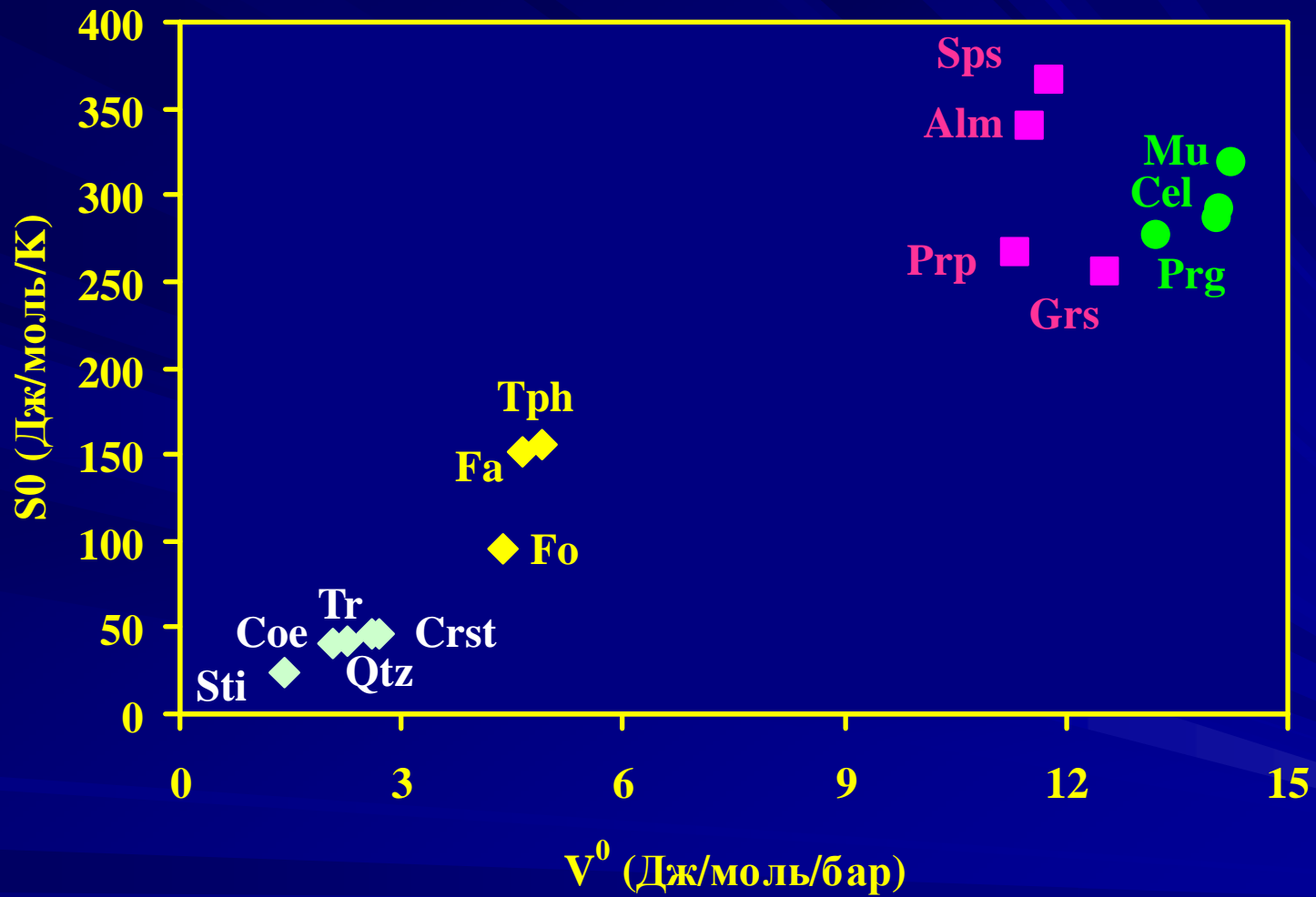
Энтропия возрастает с увеличением степени ионности связей в солях одного типа (хлориды, фториды, метасиликаты, ортосиликаты).

А.А.Маракушев (1969) нашел эмпирическую формулу:

$$\left(C_{298}^0\right) = \frac{x}{N} - \frac{y}{N^2 \left(S_{298}^0\right)_P}$$

где N - число атомов в формуле минералов, x и y - эмпирические коэффициенты, значения которых табулированы.

Однако большинство методов оценки энтропии основаны на зависимости этой величины от мольного объема веществ.



Метод С. Саксены

$$S^0 = \frac{(A + B \cdot nV^0)}{n}$$

Где A и B – константы для разных групп силикатов, n – структурный параметр, V^0 – мольный объем.

Для ортосиликатов Be, Mg, Ca, Zn и гроссуляра $A = -97.5412$, $B = 4.3367$, n – величина, обратная количеству ионов в тетраэдрической координации.

Для метасиликатов Ca, Mg, Na-Al: $A = -4.8149$, $B = 2.2752$.

Для метасиликатов Fe и Mn: $A = -86.8272$, $B = 5.3848$.

Для полевых шпатов и фельдшпатоидов: $A = 8.8721$, $B = 1.7121$.

Для силикатов, включающих группу OH: $A = 11.4926$, $B = 1.8175$.

Метод В. М. Латимера

В.М. Латимер предложил метод расчета энтропии твердых веществ, основанный на аддитивности энтропий составляющих элементов:

$$S^0 = \sum n_i S_i^0$$

Для определения S^0 каждого элемента, входящего в состав твердого соединения автором предложено уравнение:

$$S^0 = \frac{3}{2} R \ln(M) - 0.94$$

где M – атомный вес. «Энтропия твердого тела зависит от атомных весов составляющих его атомов и сил, действующих между атомами»

Оксид	$S_{298}^{\text{эксп}}$	$S_{298}^{\text{расч}}$
TiO	34.79	43.1
Ti ₂ O ₃	77.37	88.3
TiO ₂ (рутил)	50.37	49.4
TiO ₂ (анатаз)	49.95	49.4

Метод У. Файфа $S^0 = \sum \nu_i S_{ox}^0 + 2.5(V^0 - \sum \nu_i V_{ox}^0)$

где S^0 – стандартная энтропия соединения, ΔS_{ox} – сумма энтропий окислов, составляющих соединение, V^0 – мольный объем соединения (см³/моль), $\Delta V_{обм}$ – сумма мольных объемов окислов, составляющих соединение.

Метод Г. Хелгесона

$$S^0 = \frac{\Delta S_{обм} (\Delta V_{обм} + V^0)}{2\Delta V_{обм}}$$

где S^0 – стандартная энтропия соединения, $\Delta S_{обм}$ – сумма энтропий окислов и известной энтропии близкого по структуре соединения, V^0 – мольный объем соединения (см³/моль), $\Delta V_{обм}$ – сумма мольных объемов окислов и известного мольного объема близкого по структуре соединения.

Например: $MgSiO_3 + CaO = CaSiO_3 + MgO$

$$\Delta S_{обм} = S^0_{CaSiO_3} + S^0_{MgO} - S^0_{CaO}; \Delta V_{обм} = V^0_{CaSiO_3} + V^0_{MgO} - V^0_{CaO}$$

Значение стандартной энтропии можно также оценить из этих обменных реакций, если принять, что $\Delta S_{обм} = 0$.

- 1. В настоящее время отсутствуют математические модели расчета энтропии кристаллических веществ.**
- 2. Сравнительные методы расчета дают большой разброс результатов в зависимости от выбранного «эталона».**
- 3. Эмпирические зависимости, предлагаемые в справочных изданиях, содержат коэффициенты, не имеющие физического смысла.**
- 4. Существующие приближенные методы расчета не учитывают внутреннее строение вещества, не позволяют достоверно оценить энтропию нестехиометрических соединений.**
- 5. В силу отсутствия теоретической базы все рассмотренные методики не универсальны и дают лишь избирательную согласованность с экспериментом.**

Статистическое толкование энтропии

Микросостояние системы определено, если заданы скорости и положение каждой структурной единицы вещества в любой момент времени. Если же заданы температура, давление и количество вещества, то задано **макросостояние** системы. Каждая макросостояние характеризуется некоторым набором большого числа микросостояний, различающихся распределением в пространстве и по энергиям. Но все микросостояния **равновероятны**. **Общее число микросостояний, соответствующих одному макросостоянию, называется термодинамической вероятностью (W)**. По определению $W \geq 1$. N частиц можно распределить $N!$ способами, но из них $N_i!$ относится к данному микросостоянию, характеризующемуся энергией e_i . Из статистики следует

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

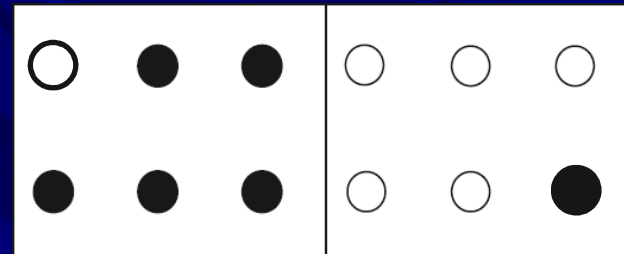
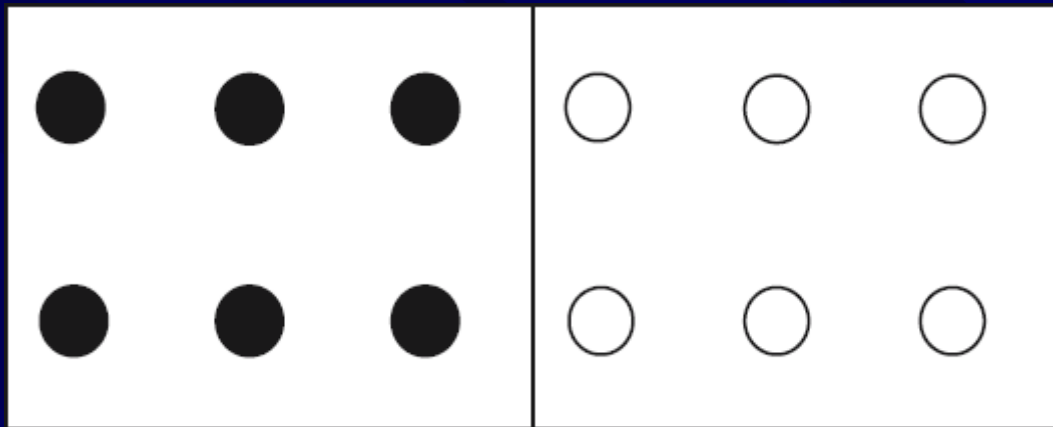
Если в системе есть две подсистемы 1 и 2, тогда число микросостояний в этой системе равно $W_{12} = W_1 W_2$, т.к. каждая комбинация микросостояний системы 1 с любым микросостоянием системы 2 представляет собой микросостояние общей системы. Равновесному состоянию отвечает максимум вероятности. Этому состоянию соответствует и максимум энтропии (S). Энтропия является же экстенсивной величиной $S_{12} = S_1(W_1) + S_2(W_2)$. Единственная монотонная зависимость между W и S имеет вид

$$S = k \ln W$$

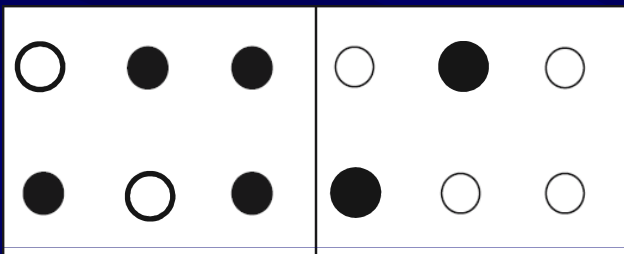
которая называется **уравнением Больцмана-Планка** (1872 г.). k – постоянная Больцмана ($R/N_A = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Таким образом, энтропия характеризует разупорядоченность системы или фазы. Для одной частицы понятие энтропии теряет смысл!

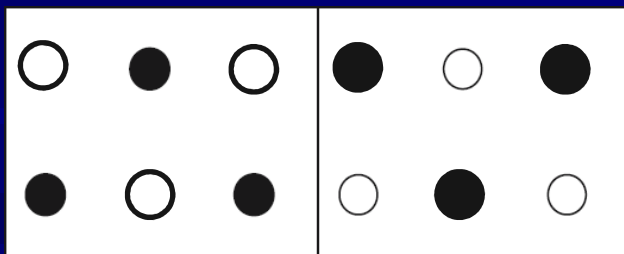




$$W = \left(\frac{6!}{1!5!} \right)^2 = 36$$

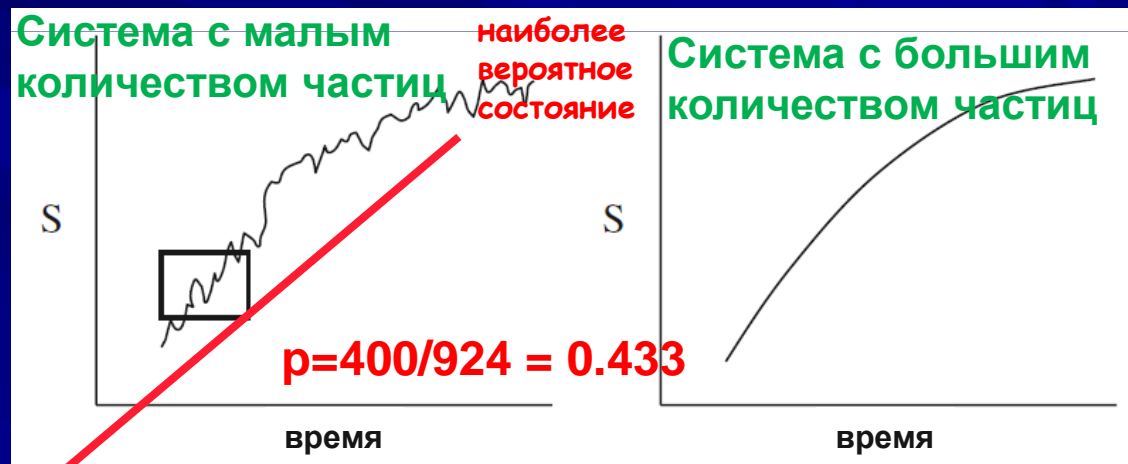


$$W = \left(\frac{6!}{2!4!} \right)^2 = 225$$



$$W = \left(\frac{6!}{3!3!} \right)^2 = 400$$

Общее количество конфигураций - 924



Энтропия испытывает флуктуации (мгновенные случайные отклонения системы от равновесного состояния) во времени, но средняя величина энтропии возрастает. В системах с огромным числом частиц эти флуктуации малы.

Редакция второго закона термодинамики: «...в большей части явлений природы, обнимающих огромное число материальных точек, всякое изменение системы, которое может произойти само собой, есть переход от менее вероятного состояния к более вероятному. Второе начало термодинамики оказывается, таким образом, **вероятностным законом**» (Л. Больцман).

Реальные процессы необратимы. Поэтому все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии (**принцип возрастания энтропии**), от менее вероятных состояний к более вероятным, пока вероятность состояния не станет максимальной.

Для реальных физико-химических систем важно как частицы в макроскопической системе не просто распространены в пространстве, но как они распределены по энергиям (функции распределения по энергиям Максвелла-Больцмана, Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака).

Виды энтропии

1. Термическая энтропия (S^T), обусловленная движением атомов в веществах

2. Конфигурационная энтропия (S^{conf}), обусловленная взаимным распределением атомов в структуре кристаллов и их распределением по позициям, а также процессами упорядочения

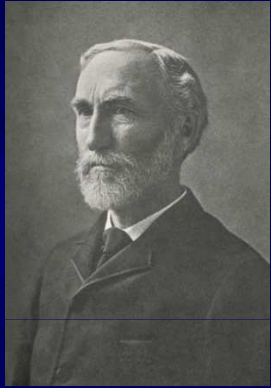
3. Энтропия смешения (S^{mix}), обусловленная смешением атомов разного вида в структуре

Поскольку энтропия – экстенсивная величина, то общая энтропия будет равна

$$S = S^T + S^{conf} + S^{mix} + \dots$$

Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца

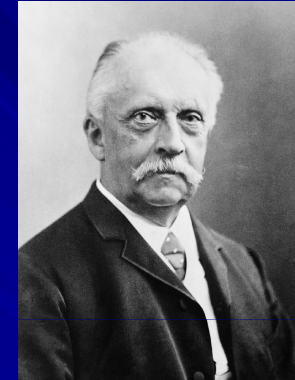
Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца определяются соотношениями



Дж. Гиббс

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$F = U - TS$$



Г. Гельмгольц

Произведение TS называют «**связанной**» энергией
Взяв (на примере G) частные производные, определим бесконечно малое изменение свободной энергии

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Поскольку $dU = TdS - pdV$, получим

$$dG = Vdp - SdT$$

Задание: запишите выражение для dF

Из этого соотношения следуют две частные производные

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Это – **термодинамические определения энтропии и объема**, как частных производных свободной энергии по температуре и давлению, соответственно.

По величине dG можно судить, протекает ли процесс самопроизвольно. Для самопроизвольных равновесных процессов

$$dG \leq 0$$

Из соотношения

$$G = H - TS$$

← min
max →

для условий равновесия в системе следует, что **необходимым и достаточным условием равновесия** любой термодинамической системы является минимум ее термодинамического потенциала (свободной энергии).

$$G = \min$$

При этом **изменение свободной энергии в каждом элементарном процессе в состоянии равновесия равно нулю.**

$$\Delta G = 0$$

Для $T = \text{const}$ следует, что для конечных изотермических изменений состояния

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Это уравнение определяет свободную энергию Гиббса для какой-нибудь температуры T . Если отсчет идет от некой стандартной температуры T_0 (т.е. 298.15 К), то свободная энергия Гиббса при температуре отличной от стандартной при давлении $p_0 = 1$ бар будет равна

$$G = H_0 - TS_0 + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

где H_0 и S_0 – значения энтальпии и энтропии при стандартных условиях (298.15 К и 1 бар)

Определите энтропию расплава SiO_2 (S_f^{1800}) при температуре 1800°C , если температура плавления кварца $T^m = 1610^\circ\text{C}$, а энтальпийный эффект плавления кварца $\Delta H^m = 2.04$ кал/моль. Энтропия кварца при стандартных условиях (298.15 К и 1 бар) составляет $S_f^0 = 41.5$ Дж/моль. Коэффициенты уравнения теплоемкости $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-1/2}$ для фаз приведены в таблице.

фаза	a кДж/моль	b (10^5) кДж/моль	c кДж/моль	d кДж/моль
кварц (SiO_2)	0.1107	-0.5189	0	-1.1283
расплав SiO_2	0.0865	0	0	0

Задание на компьютере

По данным о коэффициентах в полиноме $C_p(T)$

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^{1/2}} + eT^2$$

построить зависимости $C_p(T)$, $H(T)$, $S(T)$ и $G(T)$