

Історія і сьогодення



Ентропія

- Всі самодовільні процеси перебігають із зростанням розупорядковування систем, кількісною мірою якої є **ентропія**.
- Для визначення можливості і напрямку самодовільних процесів існують **два методи**, перший – **метод факторів інтенсивності**. Інтенсивними факторами можуть бути тиск, температура тощо. За цим методом самодовільні процеси можуть проходити в напрямку вирівнювання певного фактора інтенсивності. Рівновазі відповідає однакове значення цього фактора у всіх частинах системи. Однак метод факторів інтенсивності є обмеженим, не придатним для визначення напрямку процесів в однорідних системах, де фактори інтенсивності однакові, наприклад, в хімічних реакціях.

Ентропія

- Більш загальним є **метод термодинамічних функцій**, який полягає в тому, що для конкретних умов існування термодинамічної системи підбирається термодинамічна функція стану системи, яка при протіканні самодовільного процесу збільшується (або зменшується) і в стані рівноваги досягає екстремального значення. **Рудольф Клаузіус** в 1865 р. запровадив нову термодинамічну функцію – **ентропію (S)** і показав, що для **ізольованих** систем вона і є саме такою функцією (термін «**ентропія**» утворений від грецького слова *τροπή* - «зміна» - зміна, перетворення). В 1909 р. професор **П. Ауербах** назвав царицею всіх функцій **внутрішню енергію**, а **S** – лише **тінню** цієї цариці. **Ентропія** – міра невідповідності системи.

Ентропія системи – це екстенсивна функція стану системи, диференціал якої (dS) для елементарного рівноважного (оборотного) процесу дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), поглинутої системою, до абсолютної температури системи

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

Аналітичне формулювання II закону термодинаміки

- Систему можна перевести із стану I у стан II двома шляхами - рівноважним (1) та нерівноважним (2):

$$I \rightarrow II$$

$$\text{Для обох шляхів: } \delta Q_{об} = dU_{об} + \delta A_{об}$$

$$\delta Q_{необ} = dU_{необ} + \delta A_{необ};$$

$$\delta Q_{об} - \delta Q_{необ} = (dU_{об} - dU_{необ}) + (\delta A_{об} - \delta A_{необ})$$
$$= 0 \qquad \qquad \qquad > 0$$

Оскільки робота оборотного процесу є максимальною, то :

$$\delta Q_{об} > \delta Q_{необ},$$

$$TdS > \delta Q_{необ},$$

$$\rightarrow dS > \delta Q/T .$$

II закон термодинаміки: ізольована система

В *ізольованій системі*, де відсутній обмін теплотою з навколишнім середовищем $\delta Q = 0$, запишемо :

(1- оборотний) $dS=0, \Delta S=0$

(2- необоротний) $dS>0, \Delta S>0$

В ізольованій системі при протіканні рівноважного оборотного процесу ентропія системи не змінюється, а при протіканні необоротного самодовільного процесу ентропія зростає ($\Delta S>0$). Таким чином для ізольованої системи ентропія є критерієм спрямованості процесу – якщо ентропія зростає, то процес перебігає самодовільно, а якщо зменшується – то в даних умовах процес перебігати не може.

Ентропія – функція стану системи і dS є повним диференціалом ентропії, тому можна сформулювати **правило визначення напрямку процесів**:

- якщо $\Delta S > 0$ (ентропія зростає), то процес протікає самодовільно;
- якщо $\Delta S < 0$ (ентропія зменшується), то прямий процес самодовільно не проходить, самодовільно протікає зворотний процес.
- якщо $\Delta S = 0$, то система знаходиться у стані рівноваги

Статистичний сенс II закону термодинаміки

- У 1877 р. **Людвіг Больцман** надав зв'язок між ентропією системи та кількістю можливих «мікростанів» (мікроскопічних станів), якими може реалізуватись макроскопічний стан із напередзаданими властивостями.
- Макроскопічний стан системи є сукупністю мікростанів, в яких беруть участь молекули з різними ознаками. Імовірність кожного макростану пропорційна числу мікростанів, через які він здійснюється. Це число носить назву **термодинамічна імовірність (W)**.



Людвіг Больцман
(1844-1906)

Статистичний сенс II закону термодинаміки : принцип Больцмана

- Якщо будь-який процес перебігає з імовірністю W_1 , а інший – W_2 , то згідно законам статистики

$$W=W_1 \cdot W_2, \quad \ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Больцман надав визначення **ентропії**, як **термодинамічної імовірності**

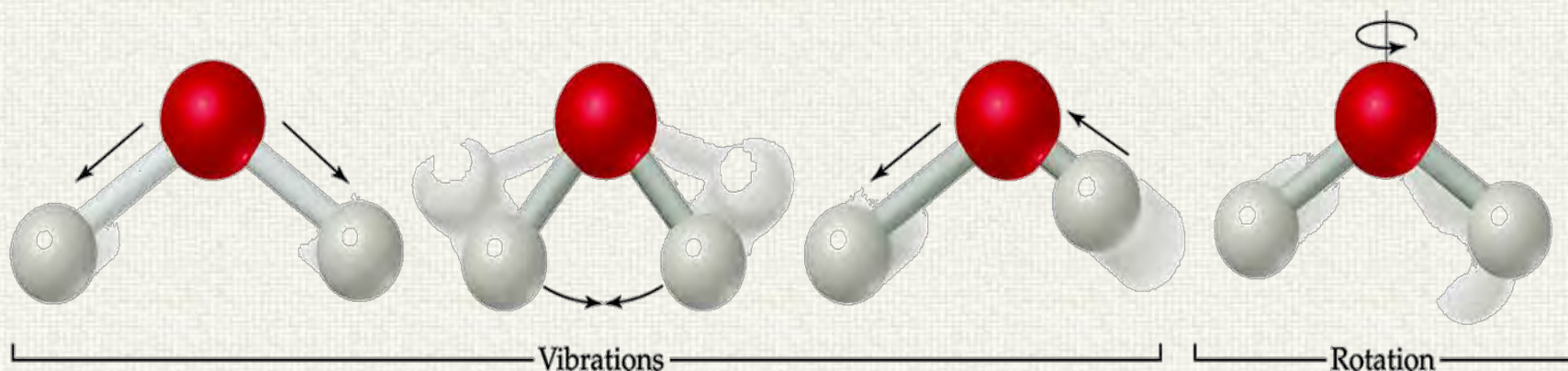
$$S=k \cdot \ln W$$

де k – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ К/Дж), ($k = R/N_A$)

Таким чином, статистичний метод показує, що ентропія є мірою ймовірності стану системи і висновки про зростання ентропії застосовні лише для систем, що складаються з великої кількості частинок.

Ентропія молекулярних систем

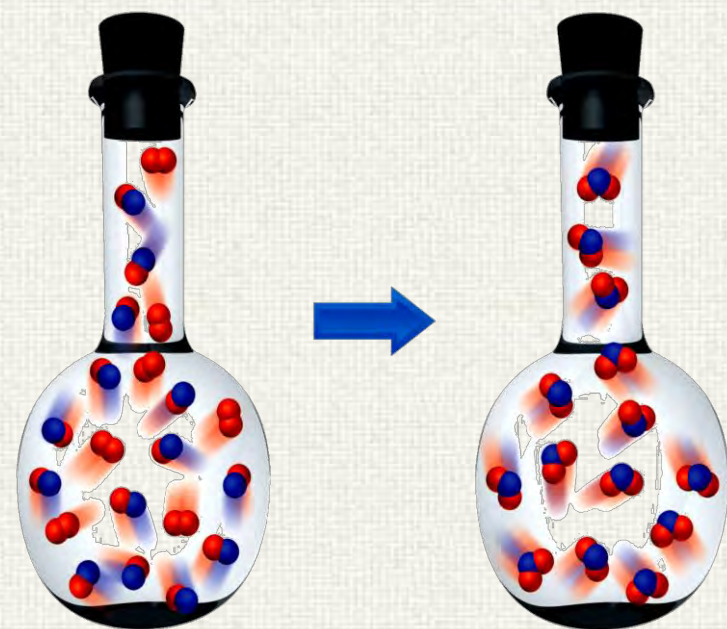
- Будь-який термодинамічний стан має специфічну кількість мікростанів, W , пов'язаних з ним.
- Зокрема, молекули виявляють декілька типів руху:
 - Трансляційний: переміщення всієї молекули з одного місця на друге.
 - Вібратійний: періодичний рух атомів у молекулі.
 - Ротаційний: обертання молекули навколо вісі або навколо σ -зв'язків.



Змінення ентропії

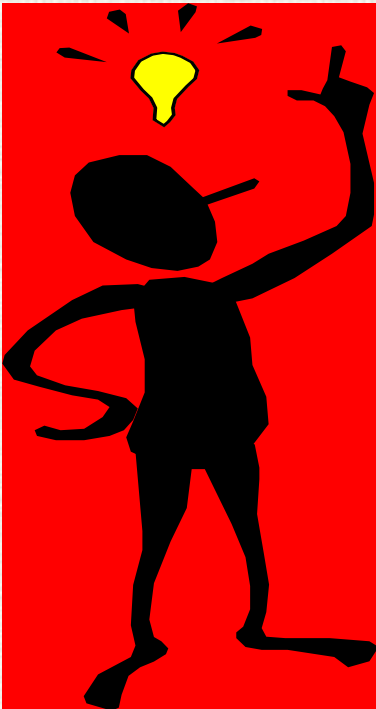
В загальному випадку ентропія **зростає**, якщо:

- Гази утворюються із рідин або твердих тіл.
- Рідини або розчини утворюються з твердих тіл.
- Зростає кількість молекул газу.
- Зростає кількість молів речовини.



Ентропія молекулярних систем

Висновки:



- більше частинок → більше станів → вище ентропія
- вище T → вище енергетичний стан → вище ентропія
- нижче впорядкованість структури (газ vs тверде) → більше станів → вище ентропія



нижче впорядкованість структури → **більше станів** → вище ентропія