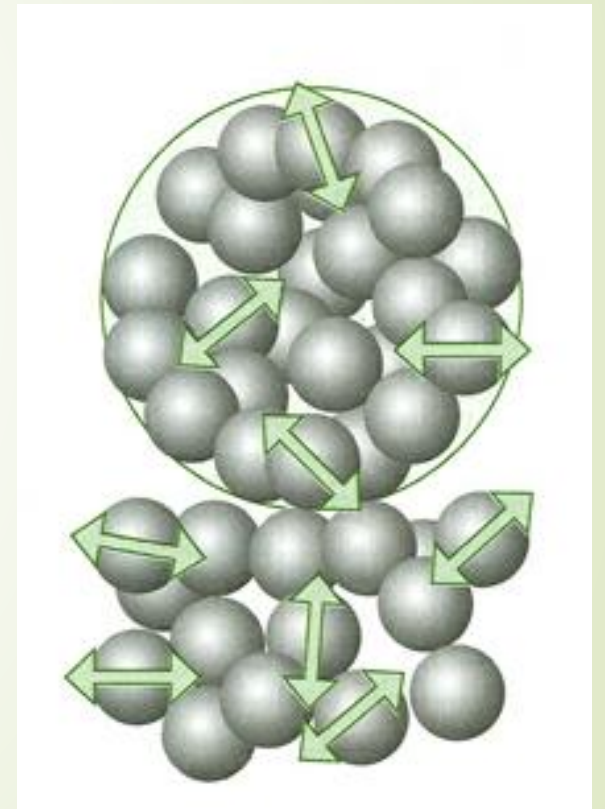


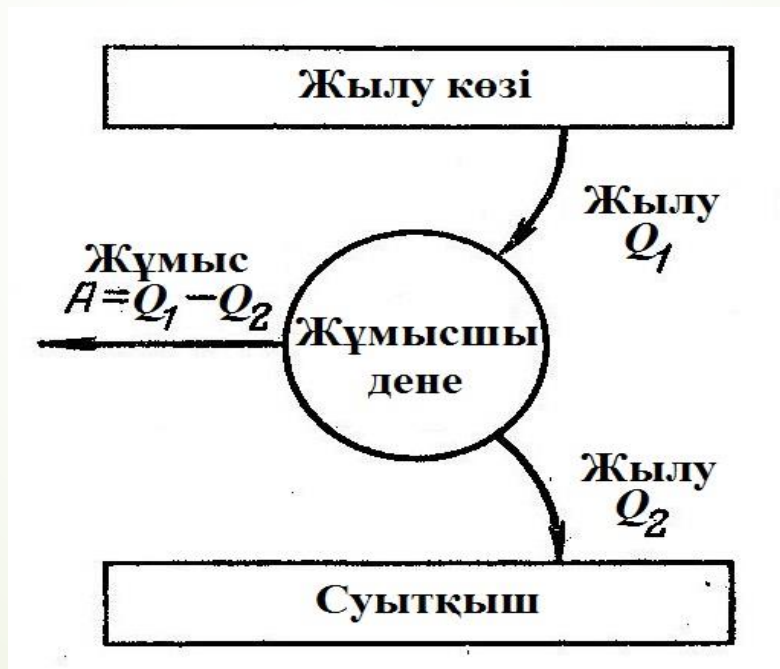
Дәрістің тақырыбы
Термодинамиканың II заңы.
Энтропия.

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.



Термодинамиканың екінші заңы

Ыстық денеден салқын денеге жылу көшкенде жұмыс алуға болады, себебі бұл процесс өздігінен жүреді. Бұл кез келген жылу машинасында іске асатын процесс. Бірақ жылудың бәрі (q_1) (жұмысқа айналмайды, оның тек бір бөлігі ғана айналады: $A = q_1 - q_2$. Қалған бөлігі q_2 төменгі температуралы (T_2) денеге көшеді (жылуалғыш немесе суытқыш). T_1 - қыздырғыштың температурасы.



Термодинамиканың екінші заңы

Сөйтіп мұндай машинаның жұмысы тек қана жылу алып және жұмыс атқару емес, сонымен қатар жылудың кейбір мөлшерін q_2 төменгі температуралы жылу алғыш денеге беріп отыру болып табылады (Карно циклін қараңыз).

Бұл кезде $T_1 > T_2$ болуы шарт, егер $T_1 = T_2$ болса жылу жұмысқа айнамайды; істелінген жұмыстың алған жылуға қатынасы η (ПӘК) – машинаның пайдалы әсер коэффициенті.

$$\eta = \frac{A}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \quad (2.1)$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Термодинамиканың екінші заңы

Жылу машинасының ең үлкен пайдалы әсер коэффициенті машинаның жұмысына қатысушы заттар мен денелердің түрлеріне немесе табиғатына тәуелді емес, ол тек қана қыздырғыш пен суытқыштың температураларына тәуелді (Карно-Клаузиус теоремасы).

$$1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{немесе} \quad \begin{array}{l} q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0 \\ \text{немесе} \quad \sum q/T = 0 \end{array}$$

Жылу көзінен алынған жылу q_1 оң, ал суытқышқа кеткен жылу q_2 теріс таңбалы деп есептеледі.

$\frac{q}{T}$ - процестің келтірілген жылуы деп аталады.

Өздігінен жүретін процестердің мүмкіншілігі және бағыты. Энтропия

Табиғатта өз еркімен жүретін процестерді *өздігінен жүретін немесе табиғи процестер* деп атайды. Жүруі үшін энергия жұмсалуды талап ететін процестерді *өздігінен жүрмейтін процестер дейді*.

Кез келген термодинамикалық система үшін оның тұрған жағдайында термодинамикалық процестердің бағытын және өздігінен жүруінің шегін сипаттайтын жалпы критерийі болуы қажет.

Мысалы, *оқшауланған система үшін мұндай критерий ретінде энтропия деп аталатын термодинамикалық функцияны атайды*.

Энтропия

Энтропия - экстенсивтік термодинамикалық шама, ол заттың мөлшеріне тәуелді.

S –таңбасымен белгіленеді және мына қасиеттерімен ерекшеленеді: Системаның шексіз аз қайтымды өзгерістері үшін:

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

және шексіз аз өздігінен жүретін қайтымсыз өзгерістері үшін:

$$dS > \frac{\delta q}{T} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T}$$

Энтропия күй функциясы болғандықтан өзгерісі өту жолына тәуелді емес

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{q_{\kappa}}{T}$$

q – қайтымды процесте сіңірілген жылу.

Энтропия

Термодинамиканың 2-заңының анықтамасы: оқшауланған системаларда оның энтропиясын жоғарылататын процестер ғана өздігінен жүре алады және ондай процестер берілген жағдайларда энтропияның мәні максимальдық болатын күйге жеткенше ғана жүре алады ($\Delta S > 0$).

$$dS > \frac{\delta q}{T} \qquad \Delta S > \frac{q}{T}$$

Қайтымды және қайтымсыз процестер үшін теңдеулерді біріктіріп жазсақ:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \qquad \Delta S \geq \frac{q}{T}$$

Термодинамиканың екінші заңы

Термодинамиканың 2-заңының тұжырымдары.

- *«Нәтижесінде жылу толығымен жұмысқа айналатын процесті іске асыру мүмкін емес» (Макс-Планк, Кельвин).*
- *«Идеал жылу машинасының пайдалы әсер коэффициенті қыздырғыш пен суытқыштың температурасымен анықталады» (Саді Карно).*
- *«Барлық әрекеті жылу көзін салқындату арқылы жұмыс өндіруге ғана бейімделген машина жасау мүмкін емес (2-текті мәңгілік двигатель)» (Оствальд).* Мысалы: мұхиттардың энергиясының шексіз қорын толық пайдалану мүмкін емес.
- Мұхиттардың жылуын пайдалану оның температурасы қоршаған ортадан төмен бола бастаған кезде салқын денеден ыстық денеге жылу берілетін процесс жүргізуге итерер еді, бірақ ол өздігінен жүруі мүмкін емес.
- *«Температурасы төменірек денеден температурасы жоғарырақ денеге жылу өздігінен берілмейді».*

Термодинамиканың 1-, 2- заңдары

Термодинамиканың 1- және 2-заңдарының біріккен теңдеулерін қорытындылап алу үшін термодинамиканың 1-заңының теңдеуіне жұмыс $\delta A = p dV$ және термодинамиканың 2-заңынан жылудың мәндерін δq қояйық:

Термодинамиканың 1- заңы:

$$dU = \delta q + \delta A$$

Термодинамиканың 2-заңы:

$$\delta q = T dS$$

Сонда алынатын термодинамиканың 1- және 2-заңдарының біріккен теңдеулері төмендегідей:

$$dU = T dS + p dV$$

*қайтымды процесс
процесс*

$$dU < T dS + p dV$$

қайтымсыз процесс

$$dU \leq T dS + p dV$$

кез келген

Энтропия және ықтималдық

Белгілі макроскопиялық күйге микроскопиялық күйлердің өте үлкен саны сәйкес келеді. Бұл *микроскопиялық күйлердің саны термодинамикалық ықтималдықты көрсетеді.*

Энтропия системаның термодинамикалық ықтималдығының **W** функциясы:

$$S = k \ln W$$

Демек, системаның энтропиясы оның күйінің термодинамикалық ықтималдығының логарифміне пропорционал. Мұндағы k – Больцман тұрақтысы.

Термодинамиканың 2-заңын енді былай айтуға болады: *Оқшауланған система микроскопиялық күйлерінің саны ең көп болатын ықтималдық күйіне жетуге тырысады.*

Термодинамиканың 3-заңы

Абсолюттік нөл температурада идеал кристалл түріндегі таза заттың энтропиясы нөлге тең.

Бұл 0 К температурада толық реттілік орын алатынын көрсетеді. Белгілі макроқүй тек қана жалғыз микроқүй $W = 1$ арқылы іске асады:



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

бұл теңдеу – **термодинамиканың 3-заңы**

Термодинамиканың 3-заңы барлық таза заттардың абсолюттік энтропиясын кез келген температурада анықтауға мүмкіндік береді.

Осы жағдайда анықталған энтропияны S_{298}^0 деп белгілеп *стандарттық энтропия деп атайды*, өлшем бірлігі – Дж/К моль.

Энтропия өзгерісін есептеу

1) *Қайтымды изотермиялық процестер* (балқу, булану т.б. фазалық өзгерістер) үшін энтропия өзгерісі:

$$\Delta S = q/T = \Delta H/T.$$

мұндағы ΔH – фазалық өзгеріс жылуы, T – фазалық өзгеріс температурасы (К).

2) *Идеал газдың изотермиялық ұлғаюы*

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln$$

$S = k \ln W$ – 1 молекула үшін; $K = R/N$; 1 моль газ үшін энтропияны есептегенде теңдіктің екі жағын Авагадро тұрақтысына көбейтеміз: $S \cdot N = K \cdot N \cdot \ln W$. $K \cdot N = R$ болғандықтан, мольдік энтропияны есептеу үшін теңдікті $S = R \ln W$ түрінде қолданамыз.

Энтропия өзгерісін есептеу

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{немесе} \quad \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Идеалдық газдың энтропиясы тұрақты температурада көлемі үлкейген сайын өседі, қысымы артқан сайын кемиді.

3) Температура өзгергенде таза заттың энтропиясының өзгеруі

➤ P- const;

➤

➤

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{кайт.}}}{T} \quad C_P = \frac{\delta q_P}{dT} \quad (\quad ; \quad \delta q_p = C_p dT)$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Энтропия өзгерісін есептеу

$$V = \text{const}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4) Химиялық реакциялардың энтропия өзгерісін есептеу



$$\Delta S_T = [cS_T(C) + dS_T(D)] - [aS_T(A) + bS_T(B)]$$

$$\Delta S_T = \sum S_T(\text{өнім}) - \sum S_T(\text{баст.})$$

Стандарттық жағдай үшін:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{өнім}) - \sum S_{298}^0(\text{баст.})$$

Энтропия

Термодинамиканың 2-заңының анықтамасы: *оқшауланған системаларда оның энтропиясын жоғарылататын процестер ғана өздігінен жүре алады және ондай процестер берілген жағдайларда энтропияның мәні максимальдық болатын күйге жеткенше ғана жүре алады ($\Delta S > 0$).*

Мысал: 1 моль темірдің кристалдық күйден сұйық күйге айналғанда энтропия өзгерісін есептеңіз. Балқу жылуы $\Delta H^0_{\text{балқу}} = 13765$ Дж/моль, балқу температурасы 1536°C (1809 K).

Шешуі: энтропия өзгерісі тұрақты қысымда жүретін қайтымды процесс үшін (77) - теңдеу бойынша есептеледі:

$$\Delta S = S_{\text{Fe(сұйық)}} - S_{\text{Fe(қатты)}} = \Delta H^0_{\text{балқу}} / T_{\text{балқу}} = 13765 / 1809 = 7,61 \text{ Дж/ моль} \cdot \text{K}.$$