

Втори принцип на термодинамиката. Ентропия

Б. Толев

Спонтанни и неспонтанни процеси

- Примери за изолирани системи
- Друг критерий?

Ентропия

- Дефиниране на ентропията при спонтанни, обратими и неспонтанни процеси
- Математически извод на втория термодинамичен принцип
- Формулировка на втория ТД принцип

Изменения на ентропията при изохорен и изобарен равновесен процес

- Молен топлинен капацитет
- Ентропия при абсолютната нула?

Трети принцип на термодинамиката

- Постулат на Планк
- Математически израз
- Стандартна ентропия при стандартни условия

Физичен смисъл на ентропията

- Пример – идеален кристал
- Хаос в системата – Ω
- Степен на безпорядък

Термодинамична вероятност

- Макросъстояние и микросъстояния – пример
- Термодинамична вероятност – пример, изчисляване

Връзка между ентропията и ТД вероятност

- Уравнение на Болцман
- Константа на Болцман

Ентропия и природа на веществата

- Ентропията нараства при фазови преходи
- Ентропията нараства при разтваряне на твърди или течни вещества
- Ентропията намалява при разтваряне на газове
- Ентропията зависи от атомната маса
- Веществата с по-сложни молекули имат по-голяма ентропия

Изменение на ентропията при химичните реакции

- Ентропия – функция на състоянието
- Основна зависимост
- Критерии за изменение на ентропията – ΔV

Задачи (1)

1. Ако две тела с температура T_A и T_B ($T_A > T_B$) се поставят в контакт, между тях се извършва топлообмен. Да се докаже, че този процес е необратим.
2. Да се изчисли изменението на ентропията при стапяне на 54 грама сребро, ако температурата на топене на среброто е 960°C и ΔH_T е 2500 cal/mol .

Отг. $4,235 \text{ J/K}$

Задачи (2)

3. Да се изчисли изменението на ентропията при нагряване на 10 грама азот от 0 до 100°C, като се приеме c_p на азота за константа, равна на $7/2 R$ при:

А) постоянно налягане;

Б) постоянен обем

Отг. а) 3,24 J/K; б) 2,34 J/K

4. Да се определи ентропията на 1 mol идеален газ

Задачи (3)

5. Да се определи ΔS при превръщане на 100 грама вода, взета при 0°C , в пари при 120°C . Молната енталпия на изпарение на водата при 100°C е $40,59 \text{ kJ/mol}$. Молният топлинен капацитет на течната вода приеме за постоянен и равен на $75,31 \text{ J/mol}$. Молният топлинен капацитет на $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ е $34,43 \text{ J/mol}$.

Отг. – $390,21 \text{ J/K}$

Задачи

1.31. В кой от приведените случаи при нагряване от 0 до 500 °C изменението на ентропията е най-малко: а) H_2 ; б) HI ; в) $\text{H}_2 - \text{I}_2$?

1.32. Без да правите изчисления, определете знака на ΔS^0 при следните процеси:

- 1) $S(\text{тв}) \rightarrow S(\text{т}) \rightarrow S_{\text{s}}(\text{г}) \rightarrow S_2(\text{г}) \rightarrow S(\text{г})$;
- 2) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{тв}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{т}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH p-p}$;
- 3) $4\text{P}(\text{тв}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{тв})$;
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{тв}) = \text{N}_2(\text{г}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$.

1.33. Изчислете изменението на стандартната ентропия при 25 °C за следните реакции:

- 1) $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{т})$;
- 2) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{тв})$;
- 3) $\text{HS}^-(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$,

ако $S_{\text{OH}^-}^0 = -10,54$; $S_{\text{Ag}^+}^0 = 73,93$; $S_{\text{Cl}^-}^0 = 55,10$; $S_{\text{HS}^-}^0 = 61,09$;
 $S_{\text{S}^{2-}}^0 = 22,18$; $S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 70,08$; $S_{\text{AgCl}}^0 = 96,23 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1.34. Изчислете ΔS^0 при преминаването на едни мол азот от нормални условия към 200 °C и обем $50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ($c_v = 5/2R$).

Отг. $18,05 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1.35. Изчислете изменението на ентропията на 0,5 mol CO_2 при преминаването му от нормални условия към $t = 100^\circ\text{C}$ и $p = 3 \text{ atm}$, ако се приеме CO_2 за идеален газ с $c_p = 7/2R$.

Отг. $-0,025 \text{ J.K}^{-1}$.

1.36. Да се определи изменението на ентропията при топене на 1 kg Cu. Специфичната топлина на топене на медта е $174,05 \text{ J g}^{-1}$, температурата на топене е 1083°C .

Отг. 130 J.K^{-1} .

преминаването му от нормално състояние
ако се приеме CO_2 за идеален газ с $c_p = 7/2R$.

Отг. $-0,025 \text{ J.K}^{-1}$.

1.36. Да се определи изменението на ентропията при топене на 1 kg Cu . Специфичната топлина на топене на медта е $174,05 \text{ J g}^{-1}$, температурата на топене е 1083°C .

Отг. 130 J.K^{-1} .

1.37. При 27°C и $p = 1 \text{ atm}$ 1 l азот е смесен с 2 l кислород. Определете изменението на ентропията, като приемете азота и кислорода за идеални газове.

Отг. $0,647 \text{ J.K}^{-1}$.

1.38. Молният топлинен капацитет на CO се изразява с уравнението

$$c_p = 26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} T.$$

Изчислете молната ентропия на CO при 596 K и 2 atm , ако $S_{298, \text{CO}}^0 = 197,91 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Отг. $212,83 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

1.39. Кои от изброените вещества имат $S_0 > 0$ в твърдо състояние при 0 K : O_2 , CO , IBr ?

1.40. Обяснете защо експериментално определената ентропия на N_2O при 0 K в твърдо състояние ($S_0 = 4,77$) се отличава от теоретично изчислената ($S_0 = 577 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).