

Конспект лекции №3.

План

- 1) Второй закон термодинамики. Энтропия
- 2) Критерии самопроизвольности процессов в изолированной системе
- 3) Третий закон термодинамики. Постулат Планка.
- 4) Расчет изменения энтропии при различных процессах.

Первый закон термодинамики ограничивает круг возможных процессов, т.е. таких процессов, при осуществлении которых сохраняется энергия. Но первый закон ничего не говорит о направлении протекания процессов, и это ограничивает возможность его практического использования. В химии гораздо большее значение играет второй закон, который утверждает, что

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы, называемая энтропией. При протекании в адиабатически изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при необратимых – увеличивается.

Попробуем выяснить количественную меру этой величины. Так как энтропия является свойством термодинамической системы, т.е. ее внутренней переменной, то, согласно постулатам термодинамики, при равновесии она является функцией температуры (или внутренней энергии) и внешних переменных. Признаком изолированности системы является постоянство ее внутренней энергии, объема и количества веществ, поэтому $S = S(U, V, n)$. Так как, по определению, энтропия – функция состояния, можно записать ее полный дифференциал:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_i \neq n_j} dn_i \quad (3.1)$$

С точки зрения требований, принятых в физике, для того, чтобы новая функция «энтропия» была введена, необходимо выразить ее через величины, имеющие физический смысл, и указать способ ее измерения. Начнем с выяснения физического смысла частных производных, входящих в это уравнение.

В термодинамике при рассмотрении изолированных и закрытых систем широко используют следующий прием: систему разбивают на несколько подсистем, открытых по отношению друг к другу. Эти подсистемы могут обмениваться энергией и веществом, но оболочка, ограничивающая систему в целом — несжимаемая и адиабатическая. Такие условия равносильны тому, что возможны вариации энергии подсистем, но невозможны вариации внутренней энергии в целом. В эти подсистемы вносят некоторые виртуальные¹ возмущения, а затем смотрят, как происходит процесс релаксации. Можно показать, что если рассматриваемая нами система состоит из m равновесных подсистем, то из условия возрастания энтропии в изолированной системе следует, что все частные производные

$$\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V,n}, \quad \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \right)_{U,n} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U,n}, \quad \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial n_i^{(k)}} \right)_{U',V',n_i \neq n_j} = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U'',V'',n_i \neq n_j},$$

$k = 2, \dots, m$

во всех равновесных подсистемах равны.

Покажем это, ограничиваясь двумя частями системы (двумя подсистемами) – (1) и (2). Распространить это доказательство на все m остальных подсистем не составит труда. Поскольку внутренняя энергия и энтропия системы – функции аддитивные, то, очевидно, что

¹ Виртуальные изменения – произвольные, но возможные, т.е. допустимые условиями задачи, изменения состояния

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} \text{ и } U = U^{(1)} + U^{(2)}.$$

Следовательно,

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} \text{ и } dU = dU^{(1)} + dU^{(2)}.$$

Рассмотрим возможные изменения состояния нашей системы. Учитывая выражение (3.1), получаем

$$\begin{aligned} dS &= dS^{(1)} + dS^{(2)} = \\ &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} dV^{(1)} + \sum_i \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}, n_i^{(1)} \neq n_j^{(1)}} dn_i^{(1)} + \\ &\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} dV^{(2)} + \sum_i \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}, n_i^{(2)} \neq n_j^{(2)}} dn_i^{(2)} \end{aligned}$$

В изолированной системе U – величина постоянная, $dU = 0$, следовательно,

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)}, dV^{(1)} = -dV^{(2)}, dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} dS &= dS^{(1)} + dS^{(2)} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \\ &\quad + \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} \right] dV^{(1)} + \\ &\quad + \sum_i \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}, n^{(1)}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}, n^{(2)}} \right] dn_i^{(1)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

При равновесии энтропия системы становится максимальной, т.е. $dS = 0$. В силу независимости переменных U, V, n_i при равновесии должны стать равными нулю каждое из слагаемых. Сомножители $dU^{(1)}, dV^{(1)}, dn_i^{(1)}$ не могут быть равными нулю одновременно, так как это означало бы отсутствие процесса релаксации. Следовательно, при равновесии должны стать равными нулю сомножители, стоящие в квадратных скобках:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}} \\ \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} \\ \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}, n^{(1)}} &= \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}, n^{(2)}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Если предположить, что стенки, разделяющие подсистемы, жесткие и непроницаемые для вещества

$$dV^{(1)} = 0, dn_i^{(1)} = 0,$$

то остается возможным только тепловой контакт. В этом случае из трех равенств (3.3) остается только одно

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} = \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}},$$

которое характеризует тепловое равновесие в системе. Свойство, характеризующие тепловое равновесие - температура. Поэтому можно принять, что

$$\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \right)_b = \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

Примечание: почему частная производная имеет такой вид (обратная температура), можно показать, сравнивая эти производные в неравновесном состоянии системы. Из второго закона следует, что $dS \geq 0$. Если $dU^{(1)} > 0$, то есть в процессе релаксации теплота переходит из подсистемы (2) к (1), увеличивая внутреннюю энергию (1). При $dV^{(1)} = 0$, $dn_i^{(1)} = 0$ из (3.2) следует, что для возрастания энтропии необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, n^{(1)}} > \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, n^{(2)}}$$

т.е. $1/T_1 > 1/T_2$ и $T_2 > T_1$.

Введенная таким образом температура не связана с каким-либо веществом, с помощью которого фиксируют тепловое равновесие (т.е. термометром), она получила название *абсолютной*, т.е. не зависящей от свойств вещества, температурой. Абсолютную температуру считают всегда положительной. С точностью до постоянной она совпадает с эмпирической температурой, которую можно измерять газовым термометром с предельно разреженным газом.

Чтобы выяснить физический смысл остальных частных производных, перепишем уравнение (3.1) для любой (например, первой) подсистемы в форме

$$dS^{(1)}_{\text{обр}} = \frac{1}{T} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U, n} dV^{(1)} + \sum_i \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U, V, n_i^{(1)} \neq n_j^{(1)}} dn_i^{(1)}$$

и сравним его с дифференциальной формой записи первого начала термодинамики

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i$$

Из сравнения слагаемых при дифференциалах каждой из независимых переменных следует, что

$$dS^{(1)}_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad p^{(1)} = T \left(\frac{\partial S^{(1)}_{\text{обр}}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, n^{(1)}} \quad \mu_i^{(1)} = -T \left(\frac{\partial S^{(1)}_{\text{обр}}}{\partial n_i^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, V^{(1)}, n_i^{(1)} \neq n_j^{(1)}} \quad (3.5a)$$

Аналогично, для второй подсистемы

$$dS^{(2)}_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad p^{(2)} = T \left(\frac{\partial S^{(2)}_{\text{обр}}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, n^{(2)}} \quad \mu_i^{(2)} = -T \left(\frac{\partial S^{(2)}_{\text{обр}}}{\partial n_i^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, V^{(2)}, n_i^{(2)} \neq n_j^{(2)}} \quad (3.5b)$$

Таким образом, уравнение (3.1) с учетом (3.4) и (3.5) приобретает вид

$$dS_{\text{обр}} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.6)$$

$$dU = TdS_{\text{обр}} - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Так как при равновесии в соответствии с (3.3) все частные производные равны, получаем условие равновесия в изолированной системе из m подсистем:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(m)}, p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(m)}, \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)} \quad (3.7)$$

Из первого уравнения (3.5) следует размерность энтропии [энергия / температура = Дж / К]. Так как энтропия – функция экстенсивная, то в справочных изданиях приводятся мольные величины энтропии, размерность которых [Дж / моль / К].

В изолированной системе хотя количества компонентов и постоянны, но они могут по-разному распределяться между составляющими веществами или фазами, поэтому чтобы описывать химические реакции и фазовые превращения процессов внутри системы, следует в качестве дополнительных переменных выбрать количества составляющих веществ. Смысл определения равновесного состава смеси и заключается в нахождении этого распределения.

Рассмотрим систему, в которой химические превращения заторможены (реакция не происходит из-за отсутствия катализатора или присутствия ингибитора). Так как внешние переменные (количества компонентов n_i) являются однородными функциями первой степени² количеств составляющих веществ (N_j), то можно записать:

$$n_i = \sum_j^k \alpha_{ij} N_j, \quad (3.8)$$

где i – текущий индекс одного из K компонентов, j – текущий индекс одного из k составляющих веществ, α_{ij} – число молей i -го компонента в j -ом составляющем, или проще — стехиометрический коэффициент при i -ом компоненте в формуле j -го составляющего вещества ($A_{\alpha_{A_j}} B_{\alpha_{B_j}} \dots C_{\alpha_{C_j}}$).

Пример: в системе Н-О компонентами являются водород и кислород, а составляющими газовой фазы, например, $H_2O(g)$, $H_2(g)$, $O_2(g)$. Тогда $K = 2$, $k = 3$, $i = 1, 2$

$$i = 1: \quad n_O = 1 \cdot N_{H_2O} + 0 \cdot N_{H_2} + 2 \cdot N_{O_2},$$

$$i = 2: \quad n_H = 2 \cdot N_{H_2O} + 2 \cdot N_{H_2} + 0 \cdot N_{O_2}$$

Уравнение (3.8) отражает материальный баланс в системе. При решении конкретных задач расчета равновесного состава можно использовать уравнение (3.6) с линейными ограничениями в виде (3.8), либо провести замену

$$\sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \sum_j \alpha_{ij} dN_j = \sum_j \left(\sum_i \alpha_{ij} \mu_i \right) dN_j = \sum_j \mu_j^* dN_j, \quad (3.9)$$

где $\mu_j^* = \sum_i \alpha_{ij} \mu_i$ – химические потенциалы составляющих веществ.

Для рассмотренного выше примера это приведет к следующему выражению

$$\begin{aligned} \mu_H dn_H + \mu_O dn_O &= \mu_O (dN_{H_2O} + 2dN_{O_2}) + \mu_H (2dN_{H_2O} + 2dN_{H_2}) = \\ &= (2\mu_H + \mu_O) dN_{H_2O} + 2\mu_O dN_{O_2} + 2\mu_H dN_{H_2} = \\ &= \mu_{H_2O}^* dN_{H_2O} + \mu_{O_2}^* dN_{O_2} + \mu_{H_2}^* dN_{H_2} \end{aligned}$$

Для изолированной системы ($U, V, n = \text{const}$) в случае обратимого протекания химической реакции из (3.6) и (3.9) следует, что

$$\sum_j \mu_j^* dN_j = 0$$

Если процесс протекает необратимо, то энтропия должна возрасти и можно ожидать, что:

$$\sum_j \mu_j^* dN_j \leq 0 \quad (3.10)$$

где знак равенства относится к обратимым, а неравенства – к необратимым процессам.

² Однородными называются функции, удовлетворяющие условию $y(\alpha x_1, \alpha x_2, \alpha x_3) = \alpha y(x_1, x_2, x_3)$, где α – положительное число.

Количества составляющих, в отличие от количества компонентов, являются зависимыми переменными. Согласно закону кратных отношений количеств реагентов, изменения количества составляющих в реакции должны быть пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Коэффициент пропорциональности ξ называют *химической переменной*. Например, для реакции

$$v_A A + v_B B = v_C C$$

$$d\xi = \frac{dN_A}{-v_A} = \frac{dN_B}{-v_B} = \frac{dN_C}{v_C} > 0,$$

где dN_j – изменение числа молей j -го составляющего вещества. С учетом химической переменной (3.10) записывается

$$\sum_j \mu_j^* v_j d\xi \leq 0$$

Произведение

$$-\sum_j \mu_j^* v_j = A$$

получило название *химического сродства*.

Таким образом, возрастание энтропии как условие самопроизвольного протекания химической реакции в изолированной системе эквивалентно:

$$\begin{aligned} &\text{неотрицательному значению химического сродства } A \geq 0 \\ &\text{неположительному значению } \sum_j \mu_j v_j \leq 0, \end{aligned} \quad (3.11)$$

Использование этих неравенств, как будет показано в дальнейшем, более удобно для термодинамических расчетов, чем использование *неравенства Клаузиуса*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

являющегося одной из формулировок второго начала термодинамики:

Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста

Энтропия, как и внутренняя энергия, известна с точностью до постоянной интегрирования S_0 в уравнении

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0 \quad (3.12)$$

Значение этой постоянной может быть определено с помощью *третьего закона термодинамики*:

При нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одинаковое значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В изотермических процессах, происходящих при $T = 0$, энтропия не зависит ни от обобщенных сил, ни от обобщенных координат.

Если при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то в этом случае конкретное значение S_0 несущественно, и его можно условно принять равным 0 (*постулат Планка*). Однако, вывод о постоянстве S_0 относится лишь к полностью равновесным при 0 К системам. На самом деле, при понижении температуры уменьшаются скорости релаксационных процессов и в веществе «замораживается» некоторая неучтенная остаточная энтропия. Кажущийся произвол в выборе постоянной интегрирования в уравнении (3.7) можно устранить, если обратиться к статистическому толкованию понятия «энтропия».

Статистическое обоснование второго начала термодинамики, приведенное в работах Больцмана и Смолуховского, связывало увеличение энтропии при реальных

физических процессах с так называемой вероятностью состояния термодинамической системы W :

$$S = k \ln W.$$

То, что в классической термодинамике мы называем самопроизвольным процессом, является не чем иным, как переходом системы из менее вероятного в более вероятное состояние. С этой точки зрения необратимые физические процессы - это процессы, вероятность обращения которых очень мала (но все-таки отлична от 0). Термодинамическая вероятность W какого-либо состояния равняется числу всех возможных сочетаний (например, перегруппировок молекул), посредством которых может быть реализовано данное состояние. С увеличением числа молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры и разупорядоченности системы ее энтропия возрастает. Соответственно, верно и обратное. Например, когда вещество кристаллизуется из насыщенного раствора, то увеличение упорядоченности непосредственно связано с образованием кристаллической решетки, причем это уменьшение энтропии частично или полностью (в зависимости от характера процесса) компенсируется возрастанием энтропии окружения за счет выделения теплоты кристаллизации. К сожалению, в случае биологических систем эти выводы не столь однозначны, потому что далеко не все изменения упорядоченности системы имеют термодинамическую природу. Так, при рассмотрении биологических систем нельзя исключать информационную составляющую энтропии, эта величина формально аналогична энтропии и характеризуется аналогичными уравнениями (Шеннон). Эти вопросы мы будем рассматривать более подробно в следующем семестре в курсе статистической термодинамики.

Для решения конкретных задач, связанных с применением энтропии, необходимо установить взаимосвязь между S и другими термодинамическими величинами, измеримыми в опыте.

Изменение энтропии при изменении температуры

Зависимость энтропии от температуры может быть установлена, исходя из определения S (см. рис.3.1). Следует обратить внимание на то факт, что изменение энтропии в процессе нагревания при постоянстве разных переменных (V или p) будет различным, даже если начальная и конечная температуры одинаковы.

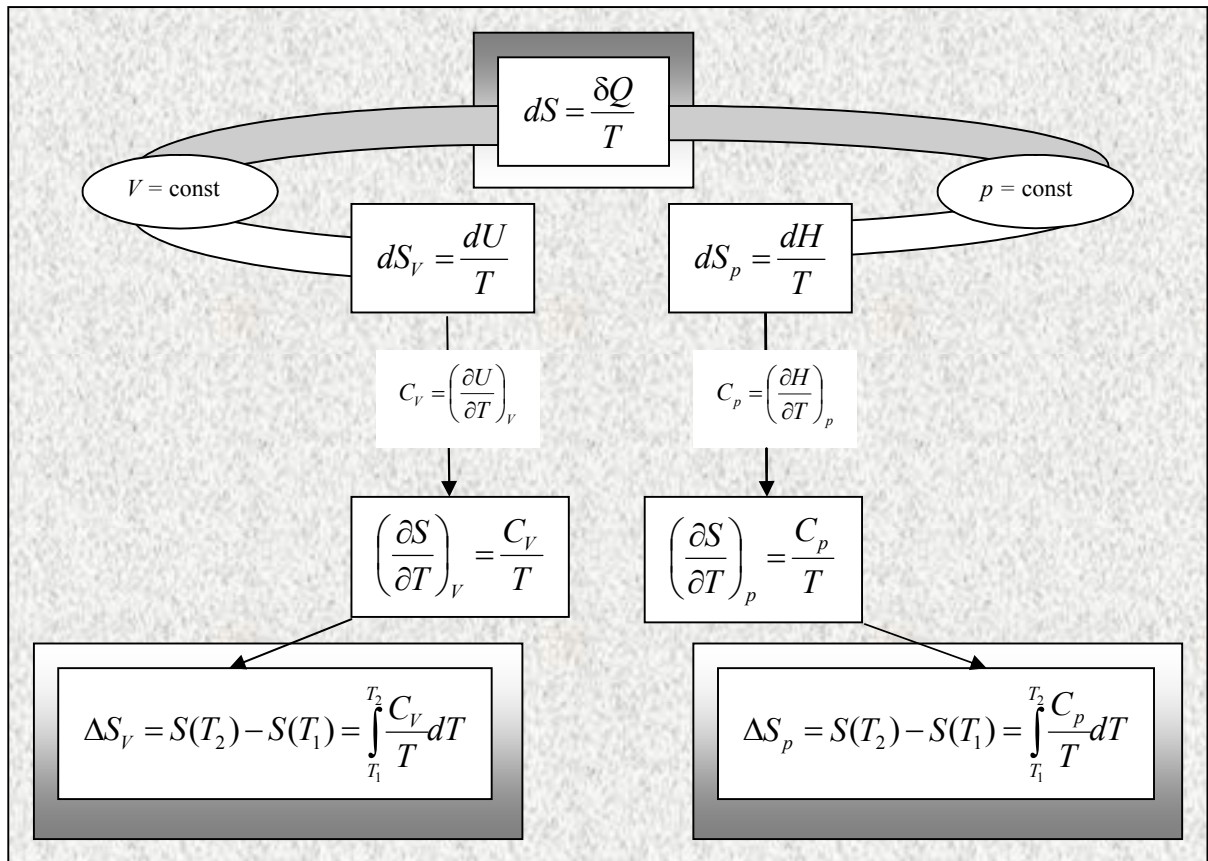


Рис.3.1. Энтальпия как функция температуры

Изменение энтропии при изотермических процессах

а) Изменение энтропии при изменении давления или объема

Для описания зависимости энтропии от p и V можно воспользоваться объединенным уравнением 1-го и второго законов термодинамики для обратимых процессов в закрытой системе при отсутствии иных видов работы, кроме работы расширения:

$$dU = TdS - pdV,$$

аналогичное уравнение для энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp$$

И внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния. Используя теорему Коши (равенство смешанных производных), можно записать:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (3.8)$$

Применим

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

к функции $f(T, V, S) = 0$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -1 \quad (3.9)$$

Комбинируя уравнения (3.8) и (3.9), можно получить выражения, описывающие изменения энтропии при изменении давления или объема:

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

Интегрирование этих выражений приводит к следующим зависимостям энтропии от переменных p и V при фиксированной температуре (рис.3.2):

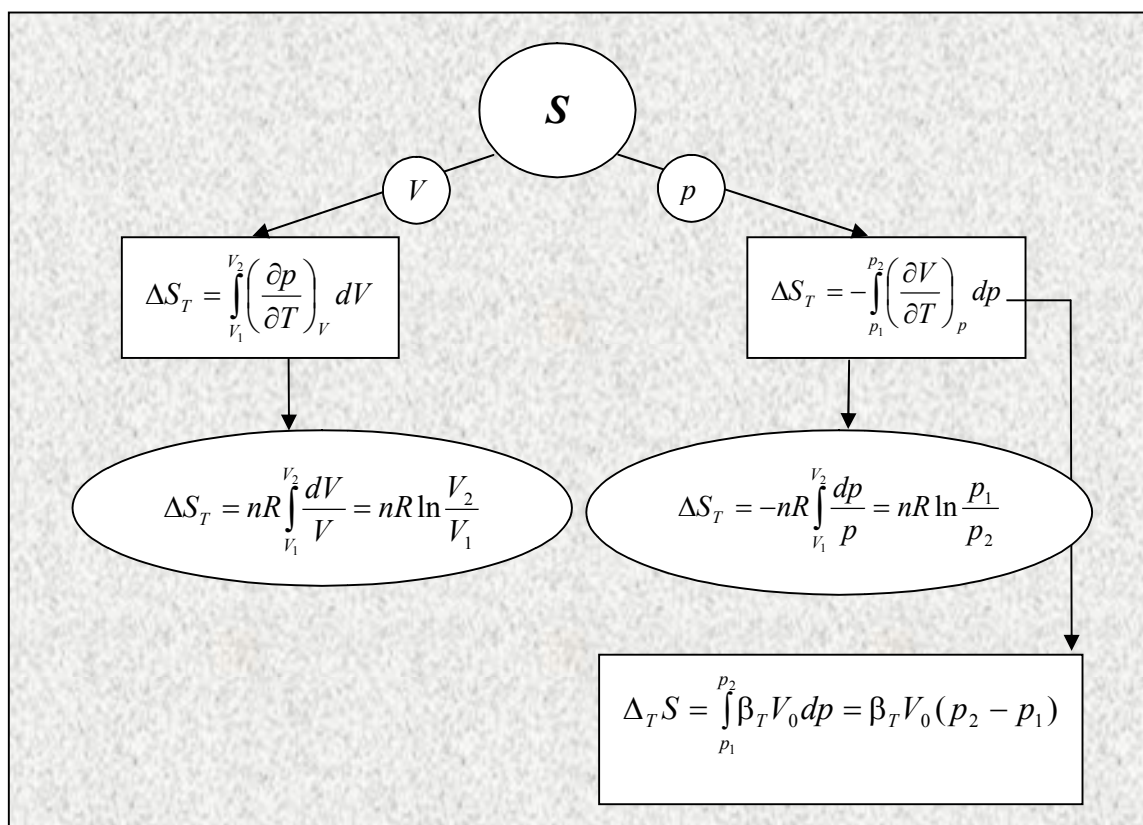


Рис.3.2. Изменение энтропии при изотермических процессах

б) Изменение энтропии при химической реакции

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется *стандартной энтропией реакции*. Для реакции

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

$$\Delta_r S^\circ(T, p^\circ = 1) = \sum_j \nu_j S_j^\circ(T, p^\circ = 1), \quad (3.9)$$

где стехиометрические коэффициенты продуктов положительны, а исходных веществ – отрицательны.

Пример: для реакции $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$

$$\Delta_r S^\circ = \nu_D S_D^\circ + \nu_C S_C^\circ - \nu_A S_A^\circ - \nu_B S_B^\circ$$

Если реагенты или продукты находятся не в стандартном состоянии, то

$$\Delta_r S(T, p) = \sum_j \nu_j S_j(T, p), \quad S_j(T, p) = S_j^\circ(T, p^\circ = 1) - \int_{p^\circ=1}^p \left(\frac{\partial V_j}{\partial T} \right)_p dp$$

в) Изменение энтропии при фазовых превращениях

Фазовое превращение вещества – переход из одного фазового состояния в индивидуальном веществе в другое при неизменном составе. Равновесный фазовый переход происходит при постоянной температуре и

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{фаз.пер.}}} \quad (3.10)$$

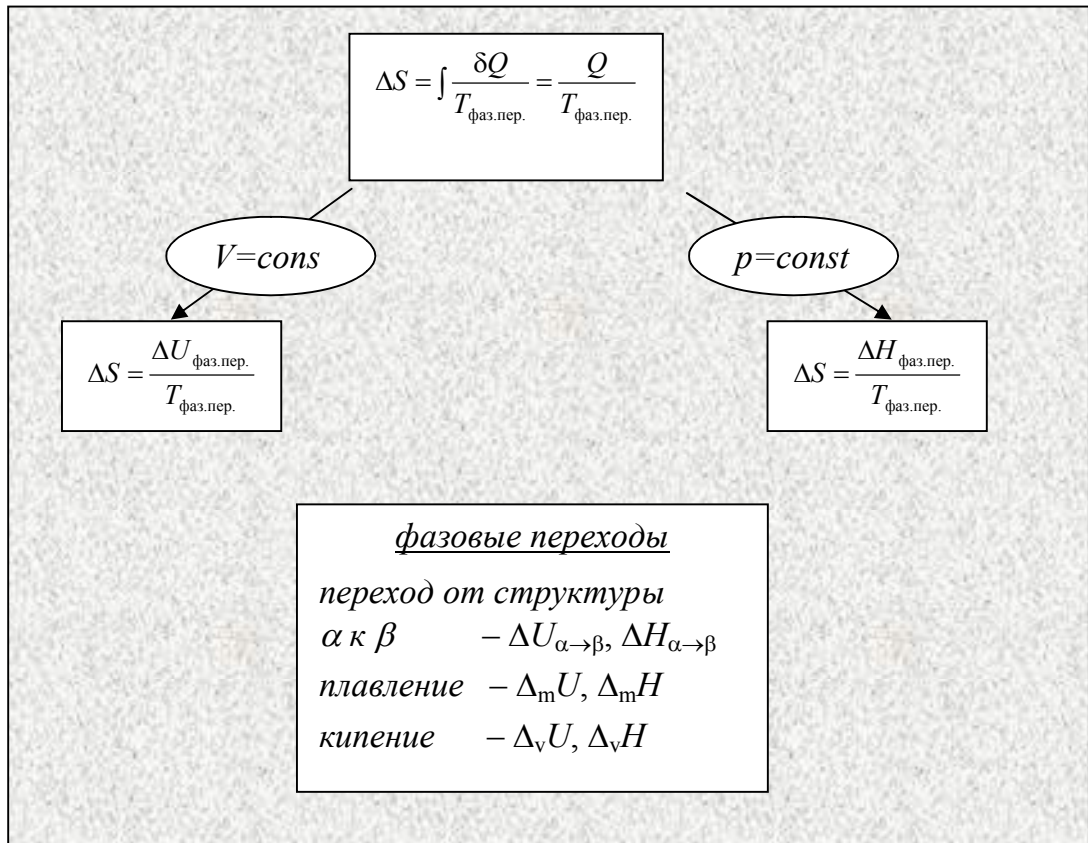
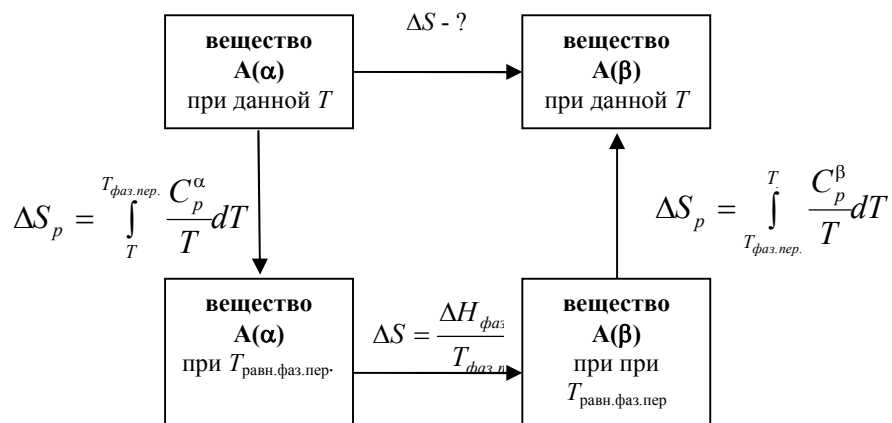


Рис.3.3. Изменение энтропии при фазовых переходах

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры равновесного фазового перехода, то использовать формулу (3.10) нельзя, так как согласно второму началу термодинамики при необратимых процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{фаз.пер.}}}$$

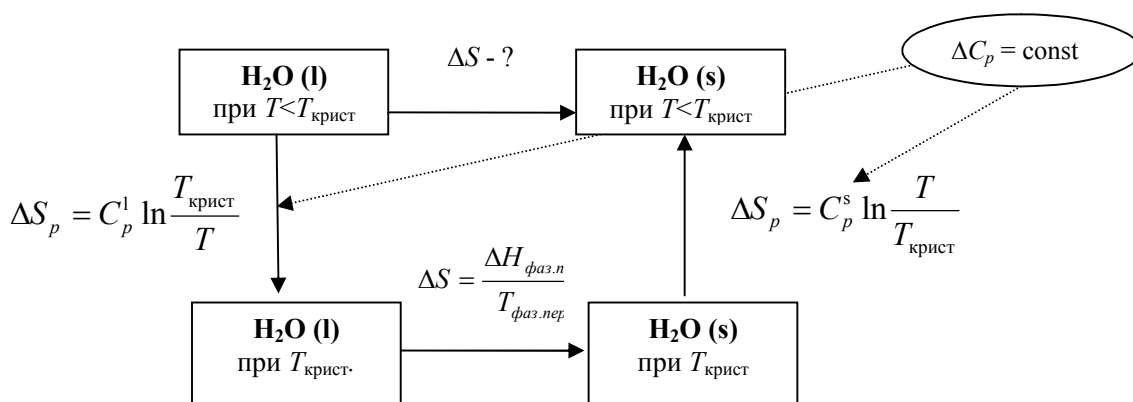
В таких случаях для расчета энтропии используют ее свойства как функции состояния, рассматривают цикл:



Этот же прием используют и при расчете изменения энтропии при варьировании нескольких переменных. Сложный процесс разбивается на простые стадии, где варьируется только одна переменная, и рассчитывается изменение энтропии сложного процесса суммированием изменения энтропий на каждой его стадии.

Энтропия системы и окружения

Итак, мы рассмотрели все возможные случаи расчета изменения энтропии для различных процессов. Но этого недостаточно, чтобы, пользуясь вторым началом термодинамики, предсказывать направление процесса. Дело в том, что этот закон сформулирован только для изолированных систем. Поэтому судить о направлении процесса по величине и знаку изменения энтропии можно только тогда, когда рассматривается изолированная система. Например, если бы мы рассчитали изменение энтропии системы при кристаллизации переохлажденной жидкости, то оказалось бы, что $\Delta S < 0$. Однако здравый смысл подсказывает нам, что такой процесс должен идти самопроизвольно. Оказывается, дело в том, что при кристаллизации выделяется теплота, которая передается окружению, тем самым увеличивая его энтропию. При этом суммарное изменение энтропии «расширенной» изолированной системы в итоге окажется **положительным**. Рассмотрим это более подробно на примере кристаллизации переохлажденной воды.



В соответствии с приведенной схемой общее изменение энтропии системы будет складываться из изменений энтропии при

- нагревании переохлажденной воды от T до $T_{\text{крист}}$,
- равновесной кристаллизации воды при $T_{\text{крист}}$
- охлаждении льда от $T_{\text{крист}}$ до T

$$\Delta S_p^{\text{сист}} = nC_{pm}^l \ln \frac{T_{\text{крист}}}{T} + \frac{n\Delta H_{m \text{ крист}}}{T_{\text{крист}}} + nC_{pm}^s \ln \frac{T}{T_{\text{крист}}}$$

Особенность окружения состоит в том, что это резервуар, имеющий интенсивные свойства, не зависящие от взаимодействия с системой, т.е. оно всегда находится в равновесии и любые процессы в нем обратимы. Следовательно, $\Delta S^{\text{окр}} = Q/T$, где Q – количество теплоты, которым система обменивается с окружением. В рассматриваемом случае количество теплоты, отданное и полученное окружением с точностью до знака равно количеству теплоты, полученному и отданному системой.

При нагревании переохлажденной жидкости

$$Q_1^{\text{окр}} = -nC_{pm}^l (T_{\text{крист}} - T),$$

при кристаллизации

$$Q_2^{\text{окр}} = n\Delta H_{m \text{ плавл}},$$

охлаждении льда

$$Q_3^{\text{окр}} = -nC_{pm}^1 (T - T_{\text{крист}}).$$

Изменение энтропии окружения:

$$\begin{aligned} \Delta S_p^{\text{окр}} &= \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{T} = \\ &= -nC_{pm}^1 \frac{T_{\text{плав}} - T}{T} + \frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T} - nC_p^s \frac{T - T_{\text{плав}}}{T} = \frac{T_{\text{плав}} - T}{T} n(C_{pm}^s - C_{pm}^1) + \frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T} \end{aligned}$$

Изменение энтропии системы³:

$$\begin{aligned} \Delta S_p^{\text{сист}} &= \\ &= nC_{pm}^1 \ln \frac{T_{\text{плав}}}{T} - \frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T_{\text{плав}}} + nC_{pm}^s \ln \frac{T}{T_{\text{плав}}} = n(C_{pm}^1 - C_{pm}^s) \ln \frac{T_{\text{плав}}}{T} - \frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T_{\text{плав}}} \cong \\ &\cong n(C_{pm}^1 - C_{pm}^s) \frac{T_{\text{плав}} - T}{T} - \frac{n\Delta H_{m_{\text{крист}}}}{T_{\text{плав}}} \end{aligned}$$

Тогда суммарное изменение энтропии системы и окружения составит:

$$\Delta S = \Delta S_p^{\text{сист}} + \Delta S_p^{\text{окр}} = \left[\frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T} - \frac{n\Delta H_{m_{\text{плав}}}}{T_{\text{плав}}} \right] = n\Delta H_{m_{\text{плав}}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{плав}}} \right) > 0$$

Так как $\Delta H_{m_{\text{плав}}} > 0$, а $T_{\text{плав}} > T$, то $\Delta S > 0$, следовательно процесс кристаллизации переохлажденной жидкости должен идти самопроизвольно.

³ выполнено преобразование $\ln \frac{T_{\text{плав}}}{T} = \ln \left(1 - \left(1 - \frac{T_{\text{плав}}}{T} \right) \right) \cong - \left(1 - \frac{T_{\text{плав}}}{T} \right) = \frac{T_{\text{плав}} - T}{T}$ при условии, что

$T_{\text{плав}} \approx T$