



**ЗДРАВСТВУЙТЕ!**

# Лекция 17. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Понятия приведенная теплота, энтропия.
2. Изменение энтропии.
3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния.
4. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах.
5. Второе начало термодинамики.
6. Свободная и связанная энергии.
7. Статистический смысл энтропии.
8. Третье начало термодинамики.

# 1. Понятия приведенная теплота, энтропия

Из рассмотренного цикла Карно видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы:

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|} \quad \text{– в изотермическом процессе (17.1)}$$

Отношение теплоты  $Q_1$ , в изотермическом процессе, к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой  $Q^*$** .

$$Q^* = \frac{Q}{T} \quad (17.2)$$

Для подсчета приведенной теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где  $T$  можно считать константой.

Приведенная теплота на участке -  $d'Q/dT$ . Суммируем приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q^*_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (17.3)$$

Тогда в обратимом цикле Карно имеем:

$$Q^*_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T} \quad (17.4)$$

$$Q^*_{\text{Карно}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B d'Q + \frac{1}{T_2} \int_C^D d'Q = \frac{Q_1}{T_1} + \left( -\frac{Q_2}{T_2} \right) = 0 \quad (17.5)$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (17.6)$$

Из равенства нулю интеграла взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение  $\frac{dQ}{T}$ , есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Таким образом 
$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (17.7)$$

Функция состояния, дифференциал которой  $\frac{dQ}{T}$ , называется – **энтропией**. Энтропия обозначается  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре при которой произошла эта отдача. Понятие энтропии было впервые введено Рудольфом Клаузиусом в 1865 г.

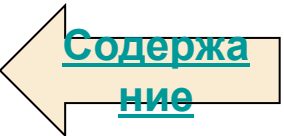
Для обратимых процессов изменение энтропии, как мы уже говорили

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \text{ т.к. } \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (17.8)$$

это выражение называется **равенством Клаузиуса**.

Рудольф Юниус Эмануэль Клаузиус – произвел много открытий в термодинамике, но так же допустил много ошибок (тепловая смерть Вселенной).

Клаузиус считал Вселенную, как замкнутую систему и применял к ней второе начало термодинамики, он считал, что через некоторое время энтропия вселенной достигнет своего максимума, т.е. все формы движения перейдут в тепловую, посредством перехода теплоты от горячих тел к холодным, таким образом теплота всех тел сравняется, т.е. все процессы во Вселенной прекратятся – наступит тепловая смерть. Ошибочность его выводов в том, что Вселенная незамкнутая система, она безгранична.



## 2. Изменение энтропии в изопроцессах

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}, \quad (17.9)$$

где подынтегральное выражение и пределы интегрирования надо выразить через величины, характеризующие исследуемый процесс. Последняя формула определяет энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. **начало энтропии произвольно**. Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.



Так как

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad (17.10)$$

а

$$dA = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV, \quad (17.11)$$

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV \quad (17.12)$$

или

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (17.13)$$

т.е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .

Так для изохорического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (17.14)$$

так как  $V_1 = V_2$ ,

изобарического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (17.15)$$

так как  $p_1 = p_2$ ,

изотермического процесса:

$$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (17.16)$$

так как  $T_1 = T_2$ ,

адиабатного процесса:  $dQ = 0$ , то  $\Delta S = 0$  (17.17)

Следовательно,  $S = \text{const}$ , адиабатный процесс по

другому называют – **ИЗОЭНТРОПИЙНЫМ ПРОЦЕССОМ.**

## Второе начало термодинамики.

Сформулированное выше первое начало термодинамики определяет соотношение между количеством подводимой к телу теплоты, совершаемой при этом механической работой и изменением внутренней энергии тела. При этом первое начало термодинамики не ограничивает возможность протекания термодинамического процесса в любом направлении. В частности, оно **допускает** как **процесс самопроизвольной передачи теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, так и обратный процесс самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему.** Но из повседневного опыта нам известно, что при соединении двух тел с разными температурами происходит охлаждение горячего и нагрев холодного. Обратный процесс в природе самопроизвольно не наблюдается и для его организации требуется создание специальных холодильных машин, работающих с использованием внешних источников энергии.

Указанное обстоятельство, впервые отмеченное Карно в 1824 году, привело в 1850 - 1851 годах к формулировке второго начала термодинамики, дающего ограничение на направление протекания термодинамических процессов. Первая формулировка второго начала термодинамики была дана в 1850 году Рудольфом Юлиусом Эмануэль Клаузиусом (1822 - 1888) в следующем виде: "Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu". Несколько иная формулировка второго начала термодинамики была предложена в 1851 году Томсоном (лордом Кельвином): "В природе не возможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара"

Можно показать, что приведенные выше формулировки второго начала термодинамики эквивалентны между собой. Действительно, если предположить, что в нарушение постулата Клаузиуса возможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого теплового резервуара к более нагретому телу, приводящий к нагреву горячего тела и охлаждению резервуара, то, используя это тело в качестве нагревателя, а резервуар в качестве холодильника тепловой машины можно было бы получать механическую работу. При этом указанная работа совершалась бы за счет отвода теплоты от теплового резервуара. Но возможность протекания такого процесса противоречит постулату Томсона.

С другой стороны, если предположить, что может быть реализован нарушающий постулат Томсона круговой процесс, при котором от менее нагретого теплового резервуара отнимается теплота и полностью преобразуется в механическую работу, то эту работу далее, например за счет трения, можно использовать для нагрева более нагретого тела. Тогда становится возможен процесс передачи теплоты от холодного тела к горячему. Но такой процесс запрещен постулатом Клаузиуса. Таким образом, отказ от одного постулата неминуемо влечет невыполнение второго, что указывает на их эквивалентность.

Отметим общую особенность приведенных выше формулировок второго начала термодинамики. Как в постулате Клаузиуса, так и в постулате Томсона при ограничении возможности протекания процессов отмечается, что запрет распространяется только на процессы, *единственным конечным результатом* которых являлся бы или переход теплоты *"от более холодного тела к более теплему"*, или *"механическая работа, совершаемая за счет отвод теплоты от теплового резервуара"*. Таким образом, указанные процессы не запрещены в принципе, а только ограничены невозможностью их протекания без каких-либо изменений в окружающей среде и в самой термодинамической системе.

Действительно, можно организовать процесс передачи теплоты от менее нагретого тела к более горячему за счет совершения работы, как это сделано в холодильной машине. Но если в термодинамическую систему включить устройство, совершающее эту работу, то постулат Клаузиуса для расширенной системы выполнится. Можно совершить механическую работу за счет охлаждения газа при его истечении из сопла ракетного двигателя. Однако при включении в термодинамическую систему некоторого дополнительного устройства, переводящего газ в исходное состояние, постулат Томсона для этой расширенной системы будет справедлив.

Из второго начала термодинамики вытекает невозможность создания вечного двигателя второго рода, принцип действия которого основан на полном преобразовании теплоты в работу. Идея такого источника полезной работы или энергии заключается в использовании внутренней энергии, содержащейся в природных телах (воздухе, воде, почве и т.д.), для совершения механической работы. Далее, после совершения полезной работы и перехода ее в теплоту за счет тех или иных диссипативных процессов, внутренняя энергия природных тел восстанавливается, и термодинамический цикл замыкается. Возможность функционирования вечного двигателя второго рода не противоречит закону сохранения энергии (первому началу термодинамики), но запрещается вторым началом термодинамики.

Примером технического устройства, использующего для совершения полезной работы внутреннюю энергию природных тел, может служить гидроэлектростанция. Для получения полезной работы в данном случае используется естественный процесс испарения воды с поверхности Земли и последующей её конденсации в атмосфере. Хотя этот природный процесс кругооборота воды и происходит непрерывно, для его поддержания необходим постоянный приток энергии от Солнца. Поэтому, если в термодинамическую систему кроме гидроэлектростанции и атмосферы Земли включить ещё и Солнце, то для такой расширенной термодинамической системы второе начало термодинамики будет выполняться.







