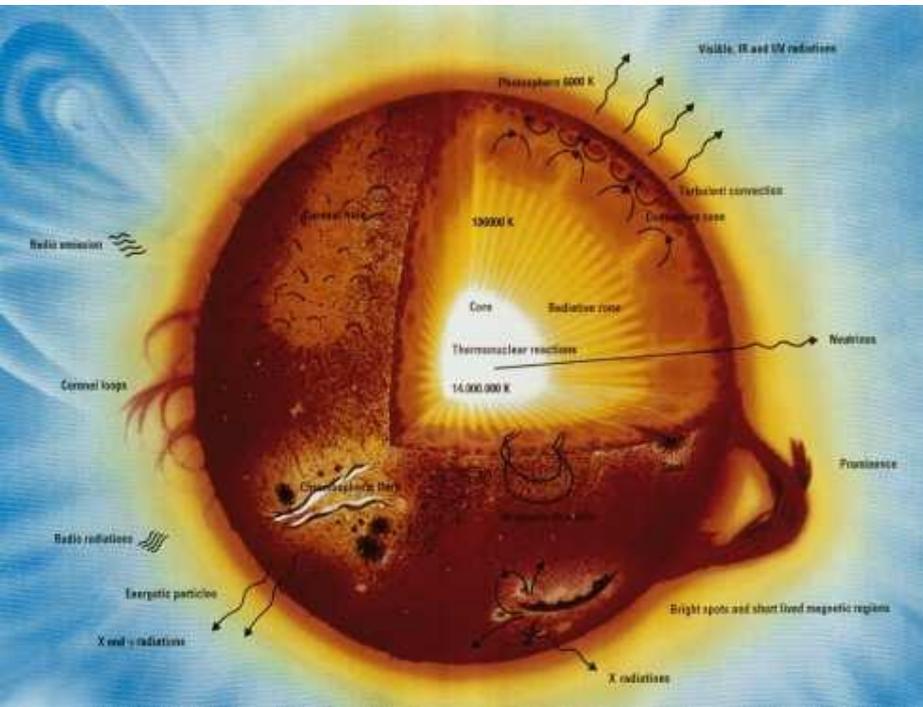




МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ТЕРМОДИНАМИКА



4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, *энтропия* – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит эта передача.

$$S = \int dQ_{\text{обр}} / T$$

Энтропия – величина аддитивная, т.е. она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

Обратимый цикл Карно

Мы знаем, что, в тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (газ).

Изменение энтропии газа

так как газ возвращается в исходное состояние.

$$dS_{\text{газа}} = 0,$$

Изменение энтропии нагревателя:

$$dS_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad (4.1)$$

Для холодильника:

$$dS_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (4.2)$$

А т.к.

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

то

$$dS_{\text{ц.К.}} = dS_{\text{нагр}} - dS_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

т.е.

$$dS_{\text{ц.К.}} = 0$$

ИЛИ

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0, \quad (4.3')$$

т.е. ***S – константа.***

Это выражение называют ***равенство Клаузиуса.***

Необратимый цикл

Мы знаем, что $\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$, т.е.,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.4)$$

Отсюда $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$, тогда

$$dS_{\text{необр}} = dS_{\text{нагр}} + dS_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Таким образом

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0$$

или

$$dS_{\text{необр}} > 0 \quad (4.5)$$

Это **неравенство Клаузиуса**.

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает $(dS > 0)$.

Таким образом, для *произвольного процесса*,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T}, \quad (4.6)$$

где, *знак равенства – для обратимого процесса; знак больше – для необратимого.*

Тогда для *замкнутой системы*

$$dS \geq 0 \quad (4.7)$$

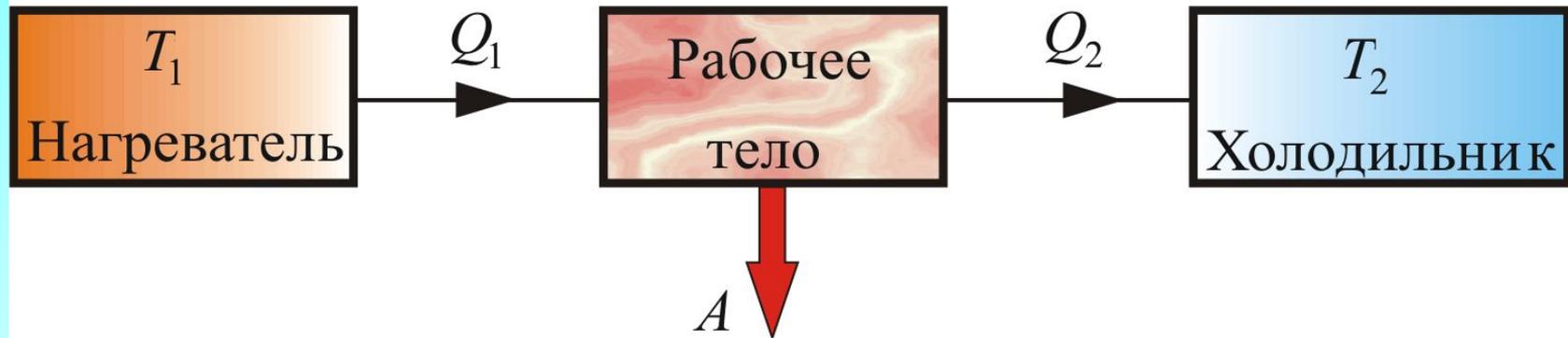
– математическая запись второго начала термодинамики.

5. Второе начало термодинамики

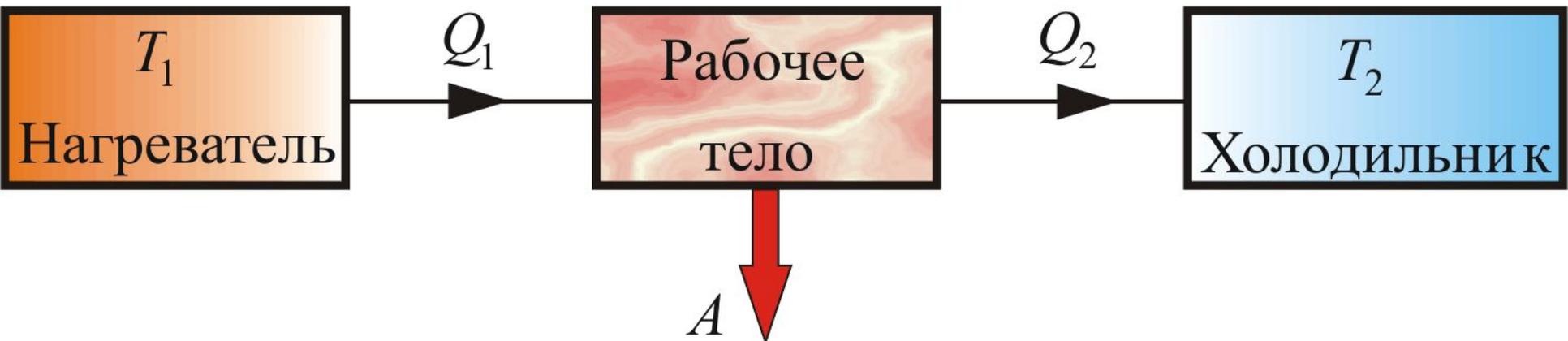
Термодинамика, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, **первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.**

Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

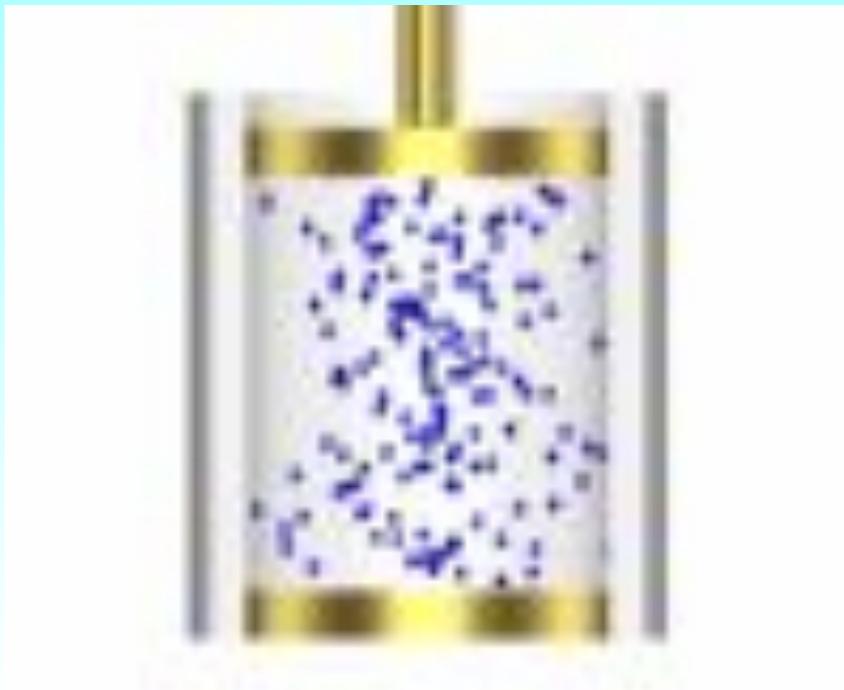
Рассмотрим схему теплового двигателя.



От термостата с более высокой температурой T_1 , называемого *нагревателем* за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому *холодильником* за цикл передается количество теплоты Q_2 и совершается работа $A = Q_1 - Q_2$.



$$A = Q_1 - Q_2.$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был $\eta = 1$, должно быть выполнено условие $Q_2 = 0$ т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это *невозможно*.

Н. Карно в 1824 г. доказал, что *для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты* с различными температурами.

Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение **всей теплоты**, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина)

2. Невозможен **вечный двигатель второго рода** (формулировка Томпсона-Планка).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии **от холодного тела к горячему** (формулировка Клаузиуса¹³).

Математической формулировкой второго начала является выражение

$$dS \geq 0$$

Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).

При обратимом процессе

$$dQ = TdS \quad (5.1)$$

При необратимом процессе, как доказал
Клаузиус

$$dS > dQ / T \quad (5.2)$$

– изменение энтропии больше приведенной
теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно
объединить:

$$dQ \leq TdS \quad (5.3)$$

*Первое и второе начала термодинамики
в объединенной форме имеют вид:*

$$T dS \geq dU + dA. \quad (5.4)$$

6. Свободная и связанная энергии

Как следует *из первого и второго начала термодинамики в объединенной форме* в обратимом процессе:

$$d' A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$d' A = -d(U - TS) - SdT.$$

Обозначим, $U - TS = F$ где F – разность двух функций состояний, поэтому сама является также функцией состояния. Ее называли *свободной энергией*.

Тогда
$$d'A = -(dF + SdT) \quad (6.1)$$

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то $dT = 0$

$$d'A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_2 - F_1,$$

$$A_{\text{ИЗОТ}} = F_1 - F_2$$

следовательно **свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе** **или,**
свободная энергия – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы U равна сумме свободной (F) и связанной энергии (TS):

$$U = F + TS$$

Связанная энергия – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – **это обесцененная часть внутренней энергии.**

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

Таким образом, **энтропия системы есть мера обесцененности ее энергии** (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

В термодинамике есть еще понятие –
*энергетическая потеря в
изолированной системе*

$$\Pi = T_{\text{МИН}} dS \quad (6.3)$$

При любом необратимом процессе **энтропия увеличивается** до того, пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет $F = 0$.

Это произойдет, при достижении **замкнутой системы** равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы (P , T) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.

На основании этих рассуждений **Клаузиус** в 1867 г. **выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.**

7. Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны.

Макросостояние — это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами.

Состояние же системы, характеризующее состояние каждой входящей в систему молекулы, называют микросостоянием.

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим W — число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило $W \gg 1$).

Термодинамической вероятностью или *статистическим весом* макросостояния W — называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

Термодинамическая вероятность W — максимальна, когда система находится в равновесном состоянии.

В состоянии равновесия в термодинамике и вероятность максимальна и энтропия максимальна.

Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь. **Но!!!**

Энтропия S – аддитивная величина:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i, \text{ т.е. она равна сумме}$$

энтропий тел, входящих в систему.

А вероятность сложного события, есть произведение вероятностей

$$W = W_1 W_2$$

где W_1 – первое состояние; W_2 – второе состояние.

Аддитивной величиной является логарифм W :

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 = \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$$

термодинамическая вероятность или статистический вес.

Больцман предложил, что

$$S = k \ln W, \quad (7.1)$$

где k – коэффициент Больцмана.

С этой точки зрения **энтропия** **выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.**

Например, в ящике черные и белые шары. Они порознь, есть порядок и W невелика. После встряхивания – шары перемещаются и W – увеличивается и энтропия.

И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда черные шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.

Связь между S и W позволяет
несколько иначе сформулировать
второе начало
термодинамики:

наиболее вероятным
изменением энтропии является
ее возрастание.

Энтропия – вероятностная статистическая величина.

Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность.

Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

До этих рассуждений *Клаузиус* в 1867 г. *выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной* (о ней сказано ранее).

Л. Больцман один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что закон возрастания энтропии – статистический закон, т.е. *возможны отклонения.*

Российские физики Я.Б. Зельдович и И.Д. Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Р. Клаузиус не учел, что Вселенная не стационарна и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она эволюционирует, остается не статичной.

Энтропия системы – максимальна, при достижении замкнутой системой равновесного состояния.

8. Третье начало термодинамики

Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле $T = 0^\circ \text{K}$.

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его в 1906 г. Нернст и называется он третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.



Нернст Вальтер Фридрих Герман (1864 – 1941) –

немецкий физик и физико-
ИК,

один из основоположников
физической химии. Работы в

области термодинамики, физики низких температур, физической химии. Высказал утверждение, что энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле равна нулю (теорема Нернста). Предсказал эффект «вырождения» газа.

Согласно Нернсту, *изменение энтропии ΔS стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю*

$$(\Delta S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0).$$

Нернст сформулировал теорему для изолированных систем, а затем М. Планк распространил ее на случай любых систем, находящихся в термодинамическом равновесии.

Как первое и второе начала термодинамики, **теорема Нернста** может рассматриваться как результат обобщения опытных фактов, поэтому ее часто называют ***третьим началом термодинамики:***

энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю.

Отсюда следует, что при $T \rightarrow 0$ интеграл

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение $S(0) = \text{const}$ или $S(0) = 0$, причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.

При $T = 0$, внутренняя энергия и тепловая функция системы прекращают зависеть от температуры, кроме того, используя метод термодинамических функций, можно показать, что при $T = 0$, от температуры независит коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления и другие параметры системы.

Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле, возможно непрерывное множество микросостояний системы.

Объяснение теоремы Нернста можно дать только на основании квантовомеханических представлений.

Третье начало термодинамики
иногда формулируют следующим образом:

при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии: $dS_{T=0} = 0,$

т.е. $S_{T=0} = \text{const}$

или

$$S_{T=0} = 0.$$

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что **при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна** (но не равна нулю).

Тогда можно считать, что **при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние:**

$$S_{T=0} = 0,$$

$S = k \ln W$, а $W = 1$, то

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

значит термодинамическая вероятность W при $T = 0^\circ$ должна быть равна единице, что *недостижимо*

(*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*⁴⁰)

Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*).

Иначе был бы возможен вечный двигатель II рода (какой это двигатель?)