

ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Приведенная теплота. Энтродпия
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. Приведенная теплота. Энтропия

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

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

Отношение теплоты Q в изотермическом процессе к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой** Q'

$$Q' = \frac{Q}{T}$$

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

Приведенная теплота на таком участке будет равна

$$d'Q / dT.$$

Суммируя приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q'_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

Тогда **в обратимом цикле Карно** имеем:

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

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

Таким образом, для процесса, происходящего по замкнутому циклу

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0.$$

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.

Это позволяет ввести новую функцию состояния S :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Функция состояния, полный дифференциал

которой равен $\frac{dQ}{T}$, называется энтропией.

Энтропия S – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс.

Понятие **энтропии** было впервые введено **Рудольфом Клаузиусом** в 1865 г.

Для обратимых процессов изменение энтропии:

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

- это выражение называется **равенство**

Клаузиуса.

2. Изменение энтропии в изопроцессах

Энтропия системы является функцией ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

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

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

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

Таким образом, по этой формуле можно определить энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. **начало энтропии произвольно.**

Физический смысл имеет лишь разность энтропий.

Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как,
$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а
$$dA = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

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

или
$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии в изопроцессах:

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

Изохорический процесс:	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $V_1 = V_2$
Изобарический процесс:	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $P_1 = P_2$
Изотермический процесс:	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$	т.к. $T_1 = T_2$
Адиабатический процесс:	$dQ = 0,$ изоэнтропийный процесс	то $\Delta S = 0,$

3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния

Рассмотрим **три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное** и **два перехода к ним.**

Фазовый переход «твердое тело – жидкость»

1. Переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавлением**, а обратный – **кристаллизация**
2. При плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.
3. В процессе плавления температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится эта температура называется **температурой плавления.**
4. Закон плавления: количество тепла ∂Q , которое необходимо для плавления вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\partial Q = \lambda dm.$$

Коэффициент пропорциональности λ - удельная теплота плавления.

Изменение энтропии в процессе этого фазового перехода можно найти просто, если считать процесс равновесным.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$$

$$\Delta S = \pm \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T}$$

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{пл}}$$

При плавлении энтропия возрастает, а при кристаллизации уменьшается

Фазовый переход «жидкость – газ»

1: переход вещества из жидкости в газовую фазу называется **испарением**, а обратный переход – **конденсацией**.

2: при **испарении** система поглощает тепло, при **конденсации** – теряет.

3: процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре T_k , которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя.

В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

4: закон испарения: количество тепла ∂Q , необходимое для испарения вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\partial Q = r dm$$

Коэффициент пропорции r - **удельной теплотой испарения**.

Изменение энтропии в этом процессе можно найти просто, считая процесс равновесным. Тогда изменение энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \partial Q / T = \pm \int_1^2 r dm = \pm rm / T_k$$

при испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается

4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

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

$$S = \sum S_i$$

В тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (газ).

Изменение энтропии газа $\Delta S_{\text{газа}} = 0$,

так как газ возвращается в исходное состояние.

Изменение энтропии нагревателя:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1}$$

Изменение энтропии холодильника:

$$\Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

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

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0,$$

-равенство Клаузиуса

Необратимый цикл

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}},$$

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

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает

для произвольного процесса,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T},$$

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

Тогда для **замкнутой системы**

$$dS \geq 0$$

– математическая запись второго начала термодинамики.

Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать

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.**

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

Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был равен 1, должно быть выполнено условие $Q_2 = 0$

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 Клаузиуса).

При обратимом процессе $dQ = TdS$

При необратимом процессе $dS > dQ / T$

$$dQ \leq TdS$$

Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид

$$TdS \geq dU + dA.$$

6. Свободная и связанная энергии

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

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

$$U - TS = F \text{ свободная энергия}$$

$$d'A = -(dF + SdT)$$

При изотермическом процессе $dT = 0$

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

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

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

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

Макросостояние – это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами.

Состояние же системы, характеризующее состоянием 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.

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 :

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

Больцман предложил, что $S = k \ln W,$

где k – коэффициент Больцмана.

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

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

наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание

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.

Согласно Нернсту, изменение энтропии ΔS стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю ($\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$).

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

Третье начало термодинамики иногда формулируют следующим образом:

При абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии:

$$\Delta S_{T=0} = 0, \quad S_{T=0} = \text{const} \quad S_{T=0} = 0.$$

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