

11.10 Энтропия. 2-е начало термодинамики

Рассмотрим соотношение (11.9.2), полученное для цикла Карно

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

где T_1 – температура нагревателя, Q_1 – тепло, полученное газом от нагревателя, T_2 – температура холодильника, Q_2' – тепло, отданное газом холодильнику, $T_1 > T_2$.

Перепишем это соотношение в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2'}{T_2} = 0 \quad (11.10.1)$$

Формулу (11.10.1) можно рассматривать как интеграл по замкнутому циклу Карно

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0$$

(11.10.2)

Отношение $\frac{d'Q}{T}$ называется

приведенным количеством теплоты.

Следовательно, *приведенное количество теплоты в цикле Карно равно нулю.*

Любой круговой процесс можно рассматривать как комбинацию циклов **Карно**.

Поэтому интеграл **(11.10.2)** равен нулю для любого замкнутого контура и не зависит от пути интегрирования.

Отсюда следует, что приведенное количество теплоты

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

является полным дифференциалом некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от способа, которым система пришла в это состояние.

Обозначим его как

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

(11.10.3)

где функция S называется энтропией.

Понятие энтропии ввел Клаузиус в 1865 г.

Энтропия есть функция состояния, приращение которой в ходе обратимого процесса равно отношению количества полученной системой теплоты к температуре теплоотдающего тела.

Формула (11.10.3) справедлива только для обратимых процессов.

Выражение dS является полным дифференциалом, тогда как его числитель - переданная теплота $d'Q$ не является полным дифференциалом, она становится им лишь после деления на температуру T .

Энтропия обладает свойством аддитивности: то есть энтропия системы тел равна сумме энтропий этих тел.

Если процесс не замкнутый, то при переходе из начального состояния **1** в конечное состояние **2** энтропия системы изменяется на величину

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

Данное изменение энтропии не зависит от вида процесса, с помощью которого система перешла из состояния **1** в состояние **2**, а зависит лишь от начального и конечного состояний.

Поэтому *энтропия определена лишь с точностью до произвольной постоянной и физический смысл имеет не сама энтропия, а ее изменение.*

Произвольную постоянную принято полагать равной нулю.

Для изолированной (замкнутой) системы, не
обменивающейся теплом с окружающими телами

$$d'Q = 0$$

Если при этом процесс, совершаемый замкнутой системой *обратимый*, то к нему можно применить формулу (11.10.3), из которой следует

$$dS = 0 \quad , \quad \text{и значит} \quad S = \text{const}$$

то есть *энтропия изолированной системы в обратимом процессе не меняется.*

Если же изолированная система совершает необратимый процесс, то ее энтропия всегда возрастает

$$\Delta S > 0$$

Объединяя результаты для обратимого и необратимого процессов, получаем неравенство Клаузиуса для изолированной системы

$$\Delta S \geq 0 \quad (11.10.4)$$

Энтропия изолированной системы либо возрастает (для необратимых процессов), либо остается неизменной (для обратимых процессов) – это закон возрастания энтропии или второе начало термодинамики.

Все реальные процессы необратимы, поэтому они протекают так, что энтропия замкнутой системы возрастает.

Второе начало термодинамики указывает направление протекания термодинамических процессов в изолированной системе.

Из всех возможных, разрешенных первым началом термодинамики процессов *реализуются лишь такие процессы, при которых энтропия увеличивается.*

Энтропия изолированной системы достигает своего максимального значения в равновесном состоянии.

Другие, эквивалентные формулировки **2** – го начала термодинамики :

Клаузиус : *невозможен самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу*

Кельвин : *невозможен процесс единственным результатом которого было бы превращение тепла целиком в работу. Другими словами – невозможен тепловой двигатель **2-го рода** с КПД*

$$\eta = 1$$

Увеличение энтропии отличает будущее от настоящего, поэтому существует *стрела времени* (**Эддингтон**).

Для **неизолированной системы** (как в тепловом двигателе) изменение энтропии *при обратимом* процессе также равно

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

Знак изменения энтропии dS определяется знаком переданного системе тепла $d'Q$.

Энтропия возрастает, если $d'Q > 0$, и убывает, если $d'Q < 0$.

При *необратимом* *процессе* **энтропия** **неизолированной системы** получает дополнительное приращение. Например, при трении это происходит за счет того, что энергия упорядоченного движения тела переходит в энергию беспорядочного (теплового) движения молекул. Поэтому для необратимых процессов

$$dS > \frac{d'Q}{T}$$

Объединяя результаты для обратимых и необратимых процессов, протекающих в неизолированной системе, можем записать

неравенство Клаузиуса

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}$$

(11.10.5)

11.11 Изменение энтропии в неадиабатических процессах идеального газа

В *неадиабатических* процессах между идеальным газом и внешними телами происходит обмен теплотой. Эти процессы являются обратимыми, поэтому для их описания можно использовать формулу (11.10.3), связывающую теплоту и энтропию. Для малого участка процесса теплота, переданная газу внешними телами, равна

$$d'Q = TdS$$

С другой стороны, согласно первому началу термодинамики, эту теплоту можно представить в виде

$$d'Q = dU + pdV = \nu c_V dT + \nu RT \frac{dV}{V}$$

Поэтому изменение энтропии на конечном участке процесса между состояниями **1** и **2** равно интегралу

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 \nu c_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \nu R \frac{dV}{V} = \\ &= \nu c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (11.11.1)\end{aligned}$$

Отсюда следует, что

1) при изотермическом процессе ($T_2 = T_1$)

$$\Delta S = \nu R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

2) при изохорическом процессе ($V_2 = V_1$)

$$\Delta S = \nu c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

3) при изобарическом процессе ($p_2 = p_1$, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$)

$$\Delta S = \nu(c_V + R) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \nu c_P \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \nu c_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

11.12 Изменение энтропии при плавлении и испарении

Если при плавлении или испарении давление не меняется, то как показывает опыт, в таких процессах у большинства веществ температура тоже остается постоянной. Поэтому изменение *удельной энтропии* (для единицы массы вещества) в ходе плавления равно

$$\Delta s_{пл} = \int_{тв}^{жидк} \frac{d'Q}{T_{пл}} = \frac{1}{T_{пл}} \int_{тв}^{жидк} d'Q = \frac{q_{пл}}{T_{пл}} \quad (11.12.1)$$

где $q_{пл}$ – *удельная теплота плавления*.

Аналогично, изменение удельной энтропии в ходе кипения (испарения) равно

$$\Delta s_{\text{кип}} = \int_{\text{жидк}}^{\text{газ}} \frac{d'Q}{T_{\text{кип}}} = \frac{1}{T_{\text{кип}}} \int_{\text{жидк}}^{\text{газ}} d'Q = \frac{q_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} \quad (11.12.2)$$

где $q_{\text{кип}}$ — удельная теплота кипения.

12 Физический смысл энтропии

При заданных макроскопических параметрах (p, V, T) макросистема может находиться в разных микросостояниях, отличающихся друг от друга разными значениями координат и скоростей частиц. Эти микросостояния системы постоянно меняются.

Предполагается, что *все микросостояния равновероятны* – это утверждение называется эргодической гипотезой.

Введем в рассмотрение термодинамическую вероятность макросостояния, пропорциональную числу микросостояний, в которых система может находиться.

Это число называется *статистическим весом* макросостояния Ω .

Установим свойства статистического веса Ω .

Разобьем макросистему на 2 подсистемы, которые можно считать *невзаимодействующими*. Пусть эти подсистемы находятся в своих макроскопических состояниях со статистическими весами Ω_1 и Ω_2 . Поскольку взаимодействие между подсистемами отсутствует, то каждое микросостояние одной подсистемы может возникать одновременно с каждым микросостоянием другой подсистемы. Это значит, что состояния двух подсистем статистически независимы друг от друга.

Поэтому, согласно теореме об умножении вероятностей, статистический вес составной системы можно записать как

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (12.1)$$

Следовательно, *статистический вес* макросистемы не является аддитивной величиной.

Возьмем логарифм от выражения (12.1)

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 \quad (12.2)$$

Значит, *аддитивной величиной* является логарифм *статистического веса*.

Энтропия тоже обладает свойством аддитивности, поэтому она должна быть пропорциональна статистическому весу Ω .

Коэффициент пропорциональности между
энтропией и статистическим весом равен постоянной

Больцмана k

$$S = k \ln \Omega \quad (12.3)$$

Эта формула говорит о том, что энтропия является мерой беспорядка –

чем больше число микросостояний у данного макросостояния, тем больше вероятность его реализации, тем больше энтропия системы.

В замкнутой системе при необратимых процессах энтропия растет за счет перехода системы из менее вероятных состояний в более вероятные состояния, имеющих больший статистический вес.

В равновесном состоянии энтропия изолированной системы имеет максимально возможное значение, которое с течением времени не меняется.

Для **неизолированной системы** передача теплоты от внешних тел приводит к усилению хаотического движения молекул, что увеличивает степень беспорядка и энтропию системы.

При $T \rightarrow 0$ число микросостояний уменьшается до 1 , а энтропия стремится к 0

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (12.4)$$

Это теорема Нернста или *третье начало термодинамики* – энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.