

# Энтропия и второе начало (закон) термодинамики

1. Термодинамический смысл энтропии.  
Приведённое количество теплоты
2. Изменение энтропии в изопроцессах.
3. Парадокс Гиббса
4. Статистический смысл энтропии
5. Второе начало термодинамики и его  
различные формулировки
6. Тепловые машины. Цикл Карно
7. Третье начало термодинамики.  
Теорема Нернста

Понятие **энтропии** введено Клаузиусом в 1865 г. Для выяснения физического содержания этого понятия рассматривают отношение теплоты  $Q$ , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре теплоотдающего тела  $T$ , называемое **приведенным количеством теплоты**.

Приведенное количество теплоты, сообщаемое телу **на бесконечно малом участке процесса**, равно  $\frac{\delta Q}{T}$

Теоретический анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое телу **в любом обратимом круговом (циклическом) процессе**, равно нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1)$$

Из равенства нулю интеграла (1), взятого по замкнутому контуру, следует, что подинтегральное выражение  $\frac{\delta Q}{T}$  есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Таким образом, 
$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (2)$$

Функция состояния, дифференциалом которой является  $\frac{\delta Q}{T}$ , называется **энтропией** и обозначается  $S$ .

Из формулы (1) следует, что для обратимых процессов изменение энтропии

$$\Delta S = 0 \quad (3)$$

В строгих курсах термодинамики доказывается, что энтропия системы, совершающей необратимый цикл, возрастает:

$$\Delta S > 0 \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) относятся только к замкнутым системам, если же система обменивается с теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом. Соотношения (3) и (4) можно представить в виде неравенства Клаузиуса

$$\Delta S \geq 0 \quad (5)$$

т.е. энтропия замкнутой системы может либо возрасть (при необратимых процессах), либо оставаться постоянной (при обратимых процессах).

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то, согласно (2), изменение энтропии

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} \quad (6)$$

где подинтегральное выражение и пределы интегрирования определяются через величины, характеризующие исследуемый процесс. Физический смысл имеет не сама энтропия, а **разность энтропий**.

Исходя из выражения (6), найдем изменение энтропии в процессах идеального газа. Так как

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT \quad \text{и} \quad \delta A = p dV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}, \quad \text{то}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{или}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (7)$$

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

Так как для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$  , то и  $\Delta S = 0$  , следовательно,  $S = const$  , т.е.

адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии. Поэтому его часто называют изоэнтропийным процессом.

Из формулы (7) следует, что при изотермическом процессе ( $T_1 = T_2$ )

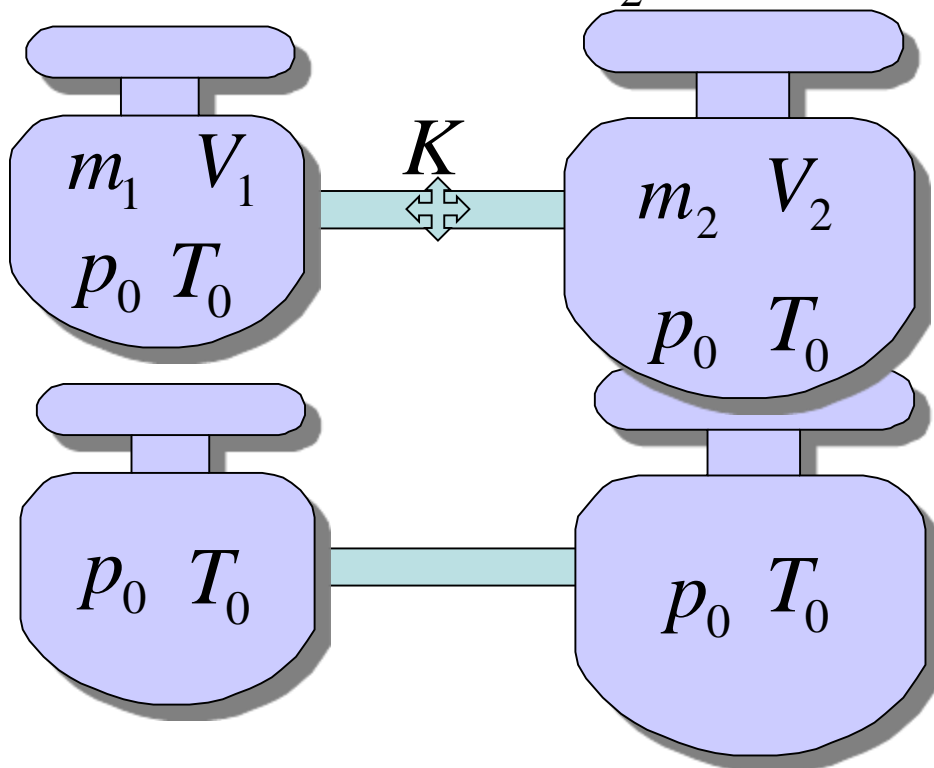
$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

при изохорическом процессе ( $V_1 = V_2$ )

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему. Свойством аддитивности обладают также внутренняя энергия, масса, объем (температура таким свойством не обладает).

Рассмотрим **необратимый** процесс смешения двух различных идеальных газов, образующих изолированную систему. Первоначально один газ массой  $m_1$  находится при давлении  $p_0$  и температуре  $T_0$  в сосуде объемом  $V_1$ , а другой газ массой  $m_2$  находится при том же давлении  $p_0$  и той же температуре  $T_0$  в сосуде объемом  $V_2$ .



Сосуды теплоизолированы и соединены трубкой с закрытым краном К. Если кран открыть, то газы перемешаются: каждый из них распределится по всему объему  $V_1 + V_2$ . При этом температура и давление в сосудах не изменятся, т.е.  $T_0$  и  $p_0$ .



Так как в рассматриваемом процессе не меняется температура, то не изменяется и внутренняя энергия каждого из идеальных газов. Поэтому в соответствии с определением энтропии в дифференциальной форме

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$

Таким образом, изменение энтропии при смешении газов положительно, утверждение носит название **парадокс Гиббса**

$$\Delta S = \frac{m_1}{\mu_1} R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} + \frac{m_2}{\mu_2} R \int_{V_2}^{V_2+V_1} \frac{dV}{V} =$$
$$= R \left[ \frac{m_1}{\mu_1} \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right] > 0.$$

Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы.

**Термодинамическая вероятность  $W$**  состояния системы - это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние **макроскопической системы**, или число **микросостояний**, осуществляющих данное **макросостояние** (по определению  $W \geq 1$  т.е. термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле).

Согласно Больцману, энтропия системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W \quad (8)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана.

Указание ячеек обоих пространств, соответствующих всем частицам, образующим систему, представляет собой самое точное возможное описание термодинамической системы. Столь детально охарактеризованное состояние системы называется микросостоянием.

Состояние термодинамической системы может быть также задано с помощью макроскопических (т. е. характеризующих все тело в целом) параметров: объема, давления, температуры и т. д. Охарактеризованное таким способом состояние называется макросостоянием.

Если система находится в равновесии, то параметры будут постоянными, а макросостояние - не изменяющимся. Вместе с тем частицы, образующие систему, все время перемещаются и изменяют свой импульс в результате соударений. В соответствии с этим микросостояние системы все время изменяется. Отсюда следует, что **всякое макросостояние осуществляется различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние системы.**

Число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется **статистическим весом макросостояния** или **термодинамической вероятностью.**

**Статистический вес обычно выражается огромными числами. Так, например, для одного моля кислорода при атмосферном давлении и комнатной температуре**

$$W = 10^{6,5} \cdot 10^{24}$$

**В основе статистической физики лежит предположение о том, что все микросостояния данной термодинамической системы равновероятны.**

**Отсюда следует, что вероятность макросостояния пропорциональна его статистическому весу. Утверждение о равновероятности всех микро-состояний носит название **эргодической гипотезы**.**

Поэтому в качестве величины, определяющей вероятность состояния, можно было бы взять сам **статистический вес (вклад)**. Однако это неудобно по следующим причинам.

Во-первых, статистический вес выражается огромными числами, работать с которыми было бы чрезвычайно затруднительно.

Во-вторых, что важнее, статистический вес не обладает свойством **аддитивности**.

Но оказывается таким свойством обладает логарифм статистического веса.

Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.

Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.

Формула Больцмана (8) позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы.

В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данной макросостояние, тем больше энтропия.

В состоянии равновесия – наиболее вероятного состояния системы - число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению энтропии – **принцип возрастания энтропии.**

При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе **идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор пока вероятность состояния не станет максимальной.**

Сопоставляя выражения (5) и (8), видим, что **энтропия и термодинамическая вероятность замкнутой системы могут либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо остаться постоянными (в случае обратимых процессов).**



**Эти утверждения имеют место для систем, состоящих из очень большого числа частиц, но могут нарушаться в системах с малым числом частиц. Для "малых" систем могут наблюдаться **флуктуации**, т.е. энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы на определенном отрезке времени могут убывать, а не возрастать, или оставаться постоянными.**

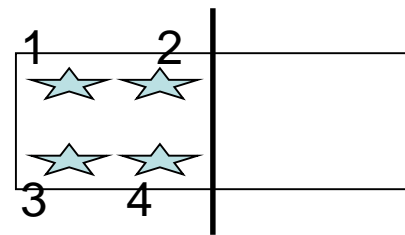
**В изолированной термодинамической системе, казалось бы, возможны любые процессы, в ходе которых сохраняется внутренняя энергия системы.**

**Однако это не так. Дело в том, что различные состояния, отвечающие одной и той же энергии, обладают разной вероятностью. Естественно, что изолированная система будет самопроизвольно переходить из менее вероятных состояний в более вероятные состояния либо пребывать преимущественно в состоянии, вероятность которого максимальна.**

Пусть, например, изолированная система состоит из двух тел, температура которых в начальный момент неодинакова. В такой системе будет протекать процесс теплопередачи, приводящий к выравниванию температуры. После того как температура обоих тел станет одинаковой, система будет оставаться в таком состоянии неограниченно долго. В изолированной системе **невозможен** процесс, в результате которого температура одного из одинаково нагретых тел стала бы больше или меньше другого.

**Второй пример: сосуд разделен перегородкой и все молекулы собраны только в одной половине. Далее удаляется перегородка и изучается распространение газа в сосуде.**

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (W)	Вероятность
число молекул слева	число молекул справа	номера молекул, находящихся слева	номера молекул, находящихся справа		
0	4	—	1, 2, 3, 4	1	0,0625
		1	2, 3, 4		
1	3	2	1, 3, 4		
		3	1, 2, 4	4	0.25
		4	1, 2, 3		
		1,2	3, 4		
		1, 3	2, 4		
2	2	1,4	2, 3	6	0,375
		2, 3	1, 4		
		2, 4	1, 3		
		3, 4	1, 2		
		1, 2, 3	4		
3	1	1, 2, 4	3	4	0.25
		1,3,4	2		
		2, 3, 4	1		
4	0	1, 2, 3, 4	—	1	0,0625
		Всего состояний		$2^4 = 16$	



Рассмотрим ситуацию с 4-мя молекулами.

## Аналогичная ситуация при числе молекул 24

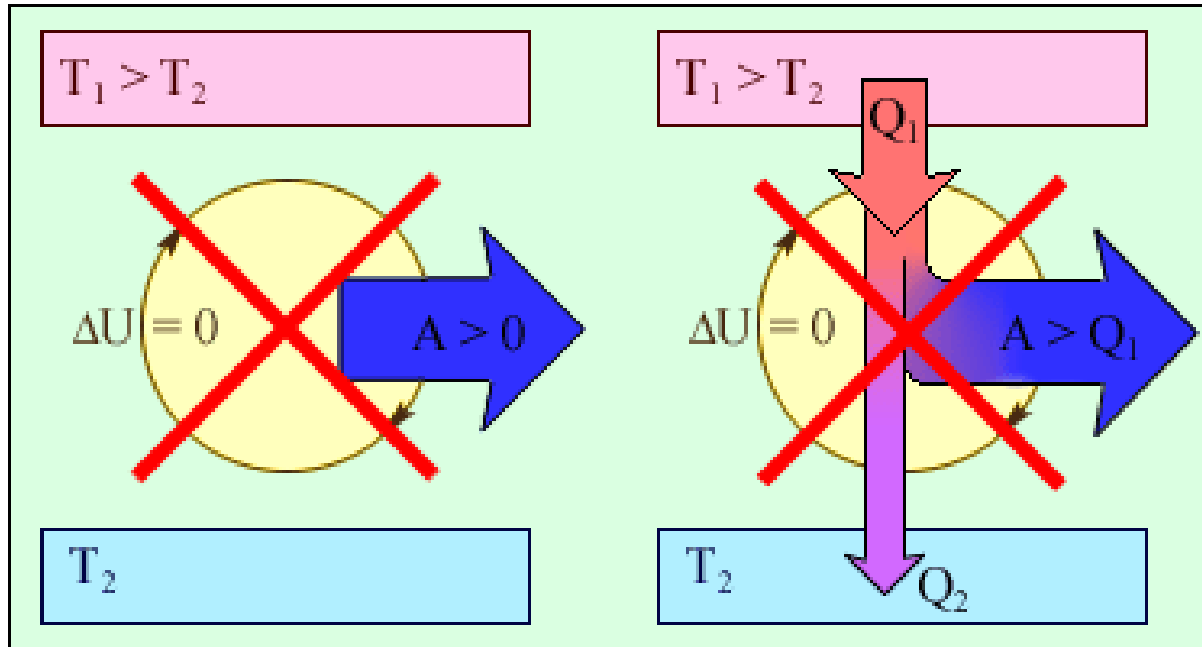
Число молекул		W	Вероятность
слева	справа		
0	24	1	$6 \cdot 10^{-7}$
1	23	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$
2	22	276	$1,6 \cdot 10^{-5}$
3	21	2024	$1,2 \cdot 10^{-4}$
4	20	10626	$6,3 \cdot 10^{-4}$
5	19	42504	$2,5 \cdot 10^{-3}$
6	18	134596	$8 \cdot 10^{-3}$
7	17	346104	$2 \cdot 10^{-2}$
8	16	735471	$4,4 \cdot 10^{-2}$
9	15	1307504	$7,8 \cdot 10^{-2}$
10	14	1961256	0,117
11	13	2493144	0,149
12	12	2704156	0,161
13	11	2496144	0,149
23	1	24	$1,4 \cdot 10^{-6}$
24	0	1	$6 \cdot 10^{-7}$

Всего  $2^{64} = 16777216$  способов

**Обратный процесс, в результате которого газ самопроизвольно собрался бы в одной из половин сосуда, невозможен. Это обусловлено тем, что вероятность состояния, при котором молекулы газа распределены поровну между обеими половинами сосуда, очень велика, а вероятность состояния, при котором все молекулы газа находились бы в одной из половин сосуда, практически равна нулю.**

# Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, выражая закон сохранения и превращения энергии, не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов.



Кроме того, существует ряд процессов, не противоречащих первому началу термодинамики, в которых энергия сохраняется, а в природе они не осуществляются.

Появление второго начала термодинамики связано с необходимостью дать ответ на вопрос, какие процессы в природе возможны, а какие нет. Второе начало термодинамики **определяет направление протекания** термодинамических процессов.

Существуют несколько формулировок второго начала термодинамики:

по **Кельвину**: невозможен круговой процесс, **единственным** результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;

по **Клаузиусу**: невозможен круговой процесс, **единственным** результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.



Довольно просто доказывается эквивалентность этих формулировок, если акцентировать внимание на слово «единственным».

Теоретически показано, что если в замкнутой системе провести воображаемый процесс, противоречащий второму началу термодинамики в формулировке Клаузиуса, то он сопровождается уменьшением энтропии.

Это же доказывает эквивалентность формулировки Клаузиуса (а следовательно, и Кельвина) и статистической формулировки, согласно которой энтропия замкнутой системы не может убывать.

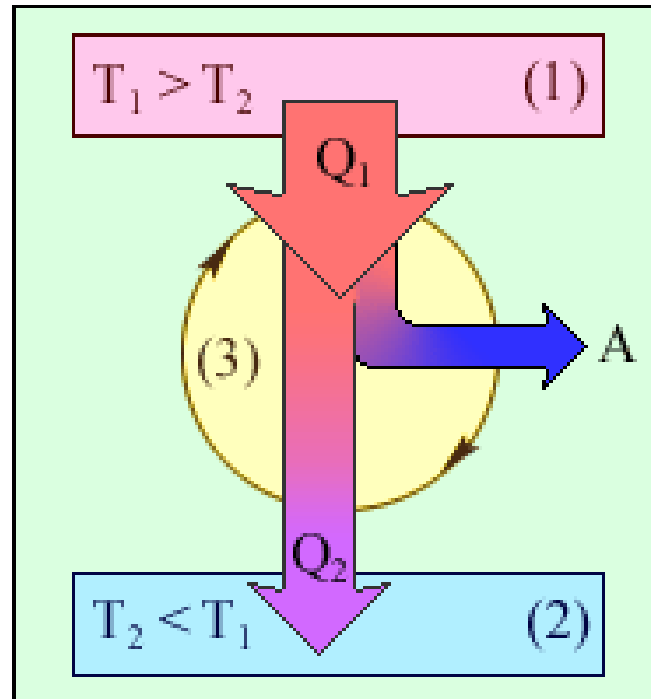
# Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его к.п.д. для идеального газа.

Из формулировки второго начала термодинамики по Кельвину следует, что вечный двигатель второго рода - периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет охлаждения одного источника теплоты, - **невозможен**.

Принцип действия **теплового** двигателя приведен на рис.

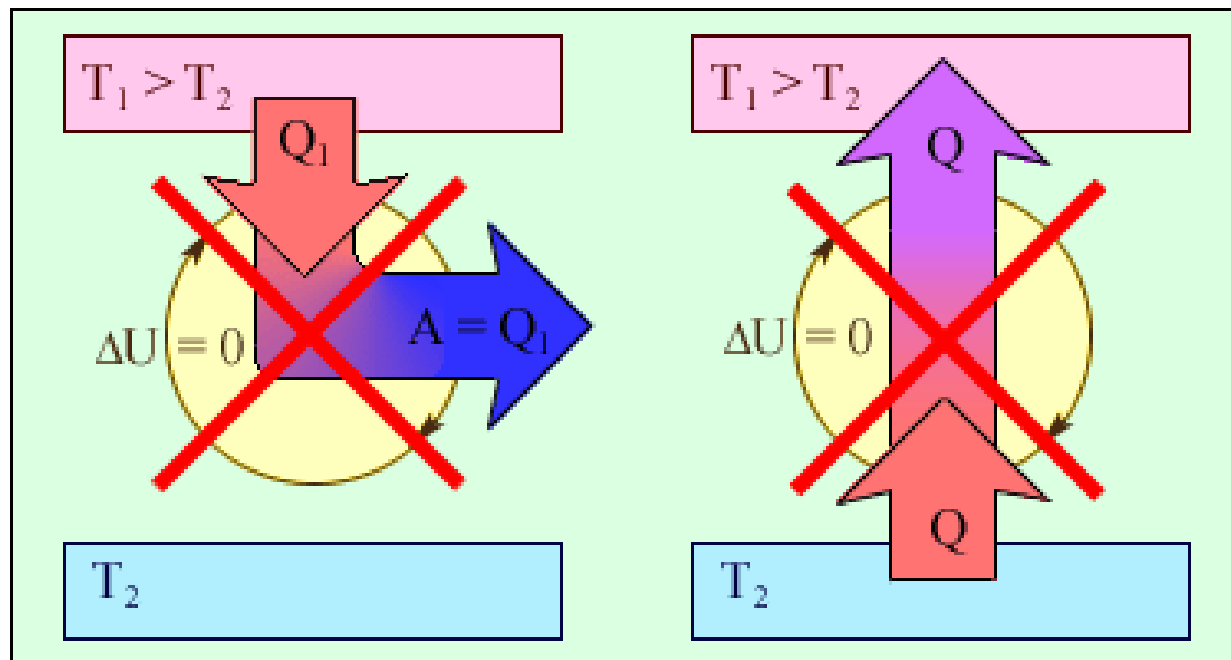
$$A = Q_1 - Q_2$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$



Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был равен 1, необходимо выполнение условия  $Q_2 = 0$

т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно. Карно показал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами, иначе это противоречило бы второму началу термодинамики.



Двигатель второго рода, будь он возможен, был бы практически вечным. Охлаждение, например, воды океанов на  $1^{\circ}$  дало бы огромную энергию. Масса воды в Мировом океане составляет примерно  $10^{18}$  т, при охлаждении которой на  $1^{\circ}$  выделилось бы примерно  $10^{24}$  Дж теплоты, что эквивалентно полному сжиганию  $10^{14}$  т угля. Железнодорожный состав, нагруженный этим количеством угля, растянулся бы на расстояние  $10^{10}$  км, что приблизительно совпадает с размерами Солнечной системы.

Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, используется в **холодильной** машине, принцип действия которой представлен на рис. Системой за цикл от термостата с более низкой температурой  $T_2$  отнимается количество теплоты  $Q_2$  и отдается термостату с более высокой температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ .

Для кругового процесса, согласно,  $Q = A$

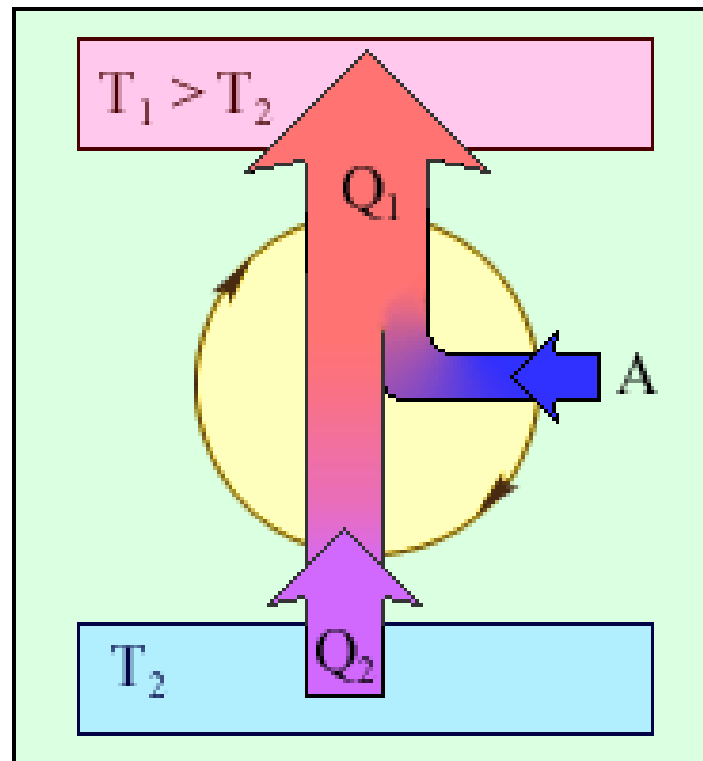
Но, по условию  $Q = Q_2 - Q_1 < 0$ , поэтому  $A < 0$  и

$$Q_2 - Q_1 = -A$$

или

$$Q_1 = Q_2 + A$$

$$\beta_x = \frac{|Q_2|}{|A|} \quad \beta_T = \frac{|Q_1|}{|A|}$$



Следовательно, без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать ее более нагретому. Это утверждение есть не что иное, как второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Однако второе начало термодинамики не следует представлять так, что оно совсем запрещает переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Ведь именно такой переход осуществляется в холодильной машине. Но при этом надо помнить, что внешние силы совершают работу над системой, т.е. этот переход не является единственным результатом процесса.

Основываясь на втором начале термодинамики, Карно вывел теорему, носящую его имя:

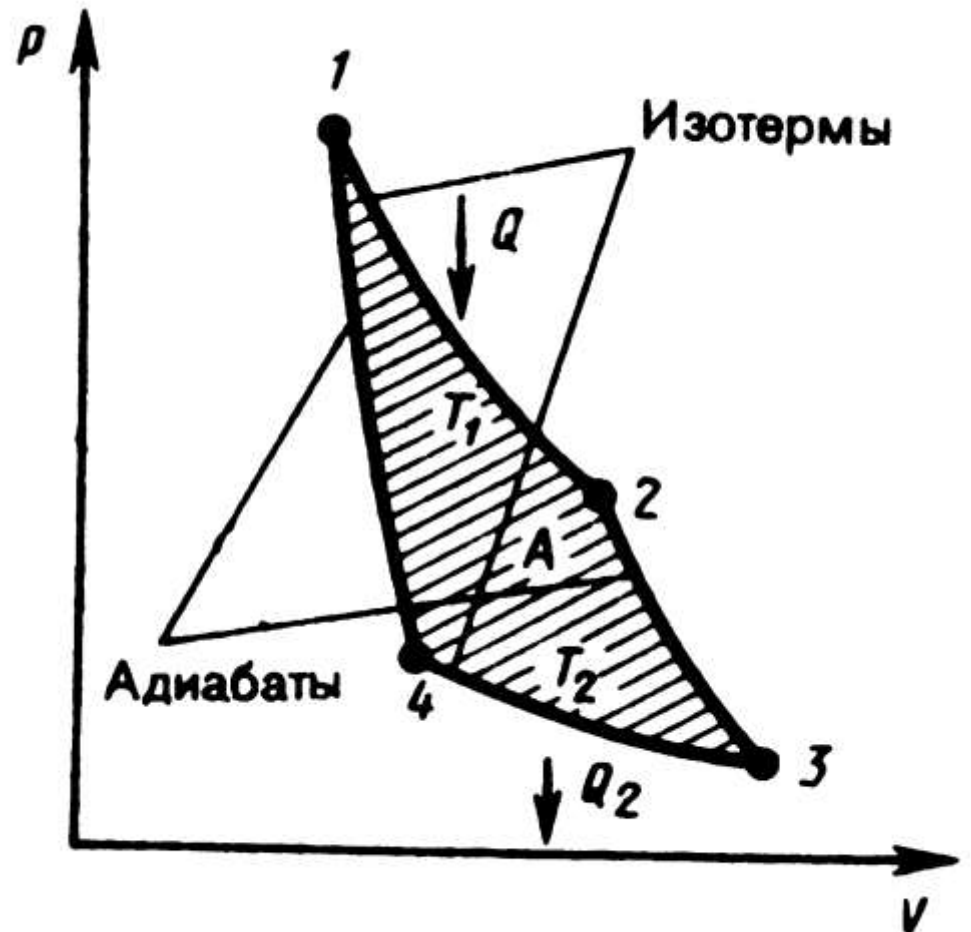
Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей  $T_1$  и холодильников  $T_2$ , наибольшим к.п.д. обладают машины, работающие по обратимому циклу;

При этом к.п.д. обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей  $T_1$  и холодильников  $T_2$  равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела (тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией другими телами), а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

Карно теоретически проанализировал обратимый наиболее экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Его называют циклом Карно.

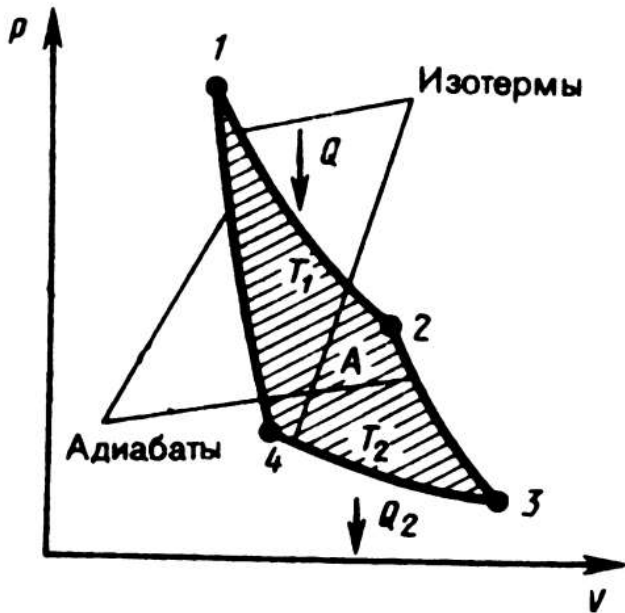
Прямой цикл Карно в качестве рабочего тела использует идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.

Цикл Карно изображен на рисунке, где **изотермические** расширение и сжатие заданы соответствующими кривыми 1-2 и 3-4, а **адиабатические** расширение и сжатие – кривыми 2-3 и 4-1.





При изотермическом процессе  $U = const$   
 Поэтому количество теплоты  $Q_1$ , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

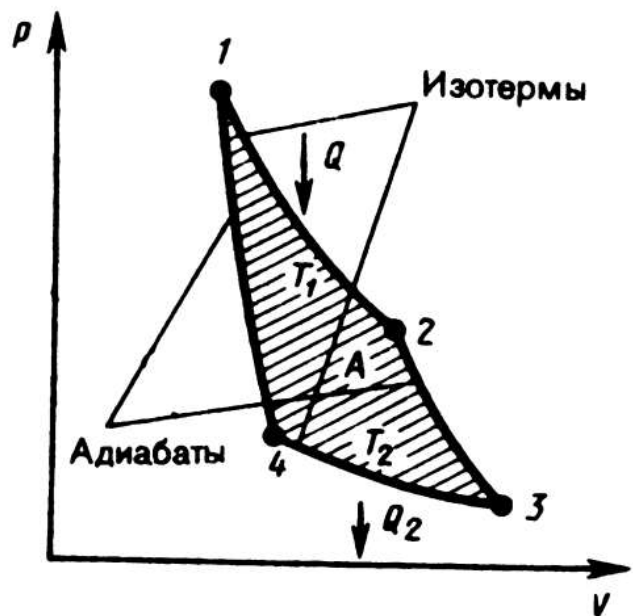


$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \quad (1)$$

При адиабатическом расширении 2-3 теплообмен с окружающей средой отсутствует и работа  $A_{23}$  расширения совершается за счет изменения внутренней энергии:

$$A_{23} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$$

Количество теплоты  $Q_2$ , отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия  $A_{34}$



$$A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 \quad (2)$$

Работа адиабатического сжатия

$$A_{41} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса,

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

Она определяется площадью, заштрихованной на рисунке.

Термический к.п.д. цикла Карно, согласно (56.2),

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(Q_1 - Q_2)}{Q_1}$$

Применив уравнение (55.5) для адиабат 2-3 и 4-1, получим

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \text{ и } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \text{ откуда}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (3)$$

Подставляя (1) и (2) в формулу (56.2) и учитывая (3), получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

Для цикла Карно к.п.д. определяется **только** температурами нагревателя и холодильника. Для его повышения необходимо увеличивать разность температур нагревателя и холодильника.

Например, при  $T_1 = 400 \text{ К}$  и  $T_2 = 300 \text{ К}$  имеем  $\eta = 0.25$ .

Если же температуру нагревателя повысить на  $100 \text{ К}$ , а температуру холодильника понизить на  $50 \text{ К}$ , то  $\eta = 0.5$ .

К.п.д. всякого реального теплового двигателя из-за трения и неизбежных тепловых потерь гораздо меньше вычисленного для цикла Карно.

Теорема Карно послужила основанием для установления термодинамической шкалы температур. Сравнивая левую и правую части формулы (4), получим

$$T_2 / T_1 = Q_2 / Q_1 \quad (5)$$

Для сравнения температур  $T_1$  и  $T_2$  двух тел необходимо осуществить обратимый цикл Карно, в котором одно тело используется в качестве нагревателя, другой – холодильника. Из равенства (5) видно, что отношение температур тел равно отношению отданного в этом цикле количества теплоты к полученному.

Согласно теореме Карно, химический состав рабочего тела не влияет на результаты сравнения температур, поэтому такая термодинамическая шкала температур не связана со свойствами какого-либо определенного термометрического тела.

Однако, практически таким образом сравнивать температуры трудно, так как реальные термодинамические процессы являются необратимыми.

Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса, **второе начало термодинамики можно сформулировать как закон возрастания энтропии замкнутой системы при необратимых процессах:**

*любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.*

$$\Delta S > 0$$

Более краткая формулировка второго начала термодинамики: *в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает.*

Здесь существенно, что речь идет о **замкнутых системах**, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя любым образом (убывать, возрастать, оставаться постоянной). Кроме того, энтропия остается постоянной в замкнутой системе только при обратимых процессах. При необратимых процессах в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.

Формула Больцмана (8) позволяет объяснить постулируемое вторым началом термодинамики возрастание энтропии в замкнутой системе при необратимых процессах: *возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния.*

Таким образом, формула Больцмана позволяет дать статистическое толкование второго начала термодинамики. Оно, являясь статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему.



Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле Кельвина. Они дополняются третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста-Планка: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Так как энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, то эту постоянную удобно взять равной нулю. Отметим, однако, что это произвольное допущение, поскольку энтропия по своей сущности всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной. Из теоремы Нернста-Планка следует, что теплоемкость  $C_V$  при 0 К равны нулю.

В середине XIX века возникла проблема так называемой **тепловой смерти Вселенной**. Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума. Это означает, что со временем все формы движения должны перейти в тепловую. Переход же теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т.е. наступит полное тепловое равновесие и все процессы во Вселенной прекратятся - наступит **тепловая смерть** Вселенной.

**Ошибочность** вывода о тепловой смерти заключается в том, что **бессмысленно** применять второе начало термодинамики к **незамкнутым системам**, например к такой безграничной и бесконечно развивающейся системе, как Вселенная.