

## Тема 9 Энтропия

1. Приведённая теплота. Равенство Клаузиуса.
2. Закон неубывания энтропии в изолированной системе.
3. Статистическое толкование второго начала термодинамики.
4. Теорема Нернста. Недостижимость абсолютного нуля температур.
5. Изменение энтропии в изопроцессах идеального газа.

### 1. Приведённая теплота

*Первый закон термодинамики не позволяет предсказать направление самопроизвольного течения процесса.* Так, самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону. Первому закону не противоречат и такие процессы, как самопроизвольное разделение раствора на составляющие его компоненты, самопроизвольное разложение воды при комнатной температуре и др.

*Второе начало термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов.* Получим формальное отображение второго начала. Это можно осуществить, введя некоторую новую функцию состояния, поведение которой отражало бы суть второго начала. Используем для этого *метод Карно-Клаузиуса* основанный на рассмотрении работы тепловых машин, а именно циклических процессов.

Как известно, тепловая машина – это некоторое периодически действующее устройство, которое в круговом процессе (цикле) производит механическую работу за счет части тепла, отнятого у какого-либо тела.

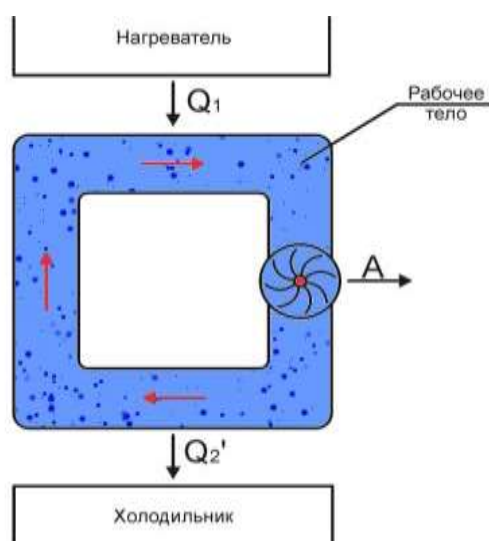


Рисунок 9.1 - Схема тепловой машины

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины показывает, какая часть тепла  $Q_1$ , полученного в круговом процессе от нагревателя (тела с более высокой температурой), превращается в механическую работу. Наибольшим КПД  $\eta$  обладает *обратимая тепловая машина Карно, работающая по циклу Карно*.

$$\eta_{\text{обр.Карно}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Где  $Q_1$  - теплота, полученная за цикл от тела с более высокой температурой  $T_1$  (нагревателя),  $Q_2$  - теплота, переданная телу с меньшей температурой  $T_2$  (холодильнику),  $Q_1 - Q_2 = A$  - работа за цикл.

Из (1) следует:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{(-Q_2)}{T_2} = 0$$

Отношение  $\frac{Q}{T}$  называется *приведенной теплотой*. Сумма *приведенных количеств теплоты в цикле Карно равна нулю*. Аналогичный результат получается при рассмотрении цикла Карно с бесконечно малыми изотермами, для которого разность температур - конечная величина, а теплоты, полученные или отданные рабочим телом в цикле бесконечно малы:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

В пределе для произвольного обратимого цикла (обратимого кругового процесса) сумма приведенных количеств теплоты равна нулю (выполняется *равенство Клаузиуса*).

Рассмотрим произвольный круговой процесс (рисунок 9.2)

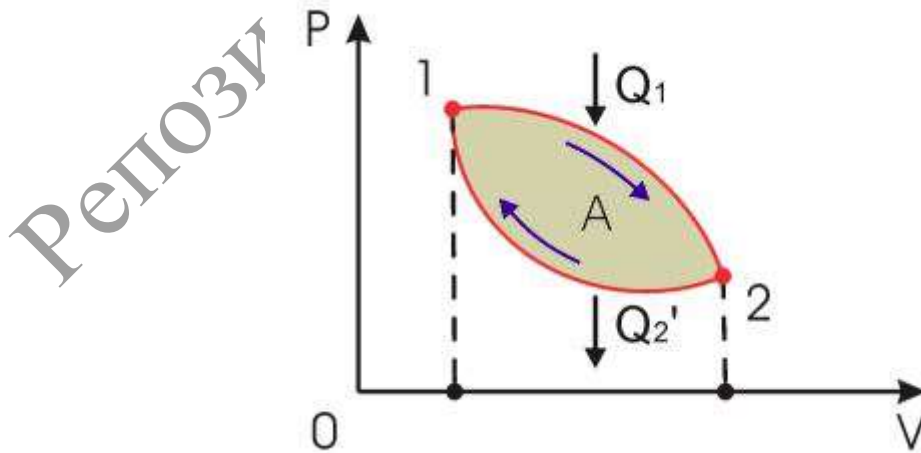


Рисунок 9.2 – Термодинамический цикл тепловой машины

Так как данный процесс является обратимым, то для него справедливо равенство Клаузиуса :

$$\oint_L \frac{dQ}{T} = 0.$$

Разобьем этот интеграл на два: по пути  $1 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 1$

$$\int_{12}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{21}^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

Поменяем пределы интегрирования второго интеграла

$$\int_{12}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{12}^2 \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{12}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{21}^1 \frac{dQ}{T}.$$

Таким образом, сумма приведённых количеств теплоты при переходе из одного состояния в другое не зависит от формы (пути) перехода в случае обратимых процессов. Последнее утверждение носит название **теоремы Клаузиуса**.

Из теоремы Клаузиуса следует, что приведенная теплота подобно энергии (потенциальной, внутренней) является функцией состояния (не зависит от пути перехода и зависит только от состояния системы). Независимость интеграла

$$\int_{12}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{21}^1 \frac{dQ}{T}.$$

от пути перехода означает, что этот интеграл выражает собой изменение некоторой функции состояния системы, которая и **получила название энтропия (S)**. **Изменение энтропии системы, очевидно, равно**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

## 2. Закон неубывания энтропии в изолированных системах

Рассмотрим более подробно изменение энтропии в случае обратимых и необратимых процессов в изолированных системах.

Изолированные системы не обмениваются массой и энергией с окружающей средой. Из первого закона термодинамики и вытекающих из него закономерностей обмена энергией между телами при различных процессах нельзя сделать вывод о возможности и направлении протекания некоторого процесса в изолированной системе. Между тем реальные процессы протекают в определенном направлении и, как правило, не изменив условий, нельзя заставить процесс пойти в обратном направлении. **Реальные процессы** протекают с конечной скоростью и являются неравновесными процессами. В результате течения таких процессов система приближается к

равновесию. С наступлением равновесия процесс заканчивается. Очевидно, что все **неравновесные процессы** протекают в направлении достижения равновесия и **протекают самопроизвольно** (без внешних воздействий). **Неравновесный процесс необратим. Второе начало термодинамики даёт возможность ввести в качестве критерия, позволяющего предсказать возможность самопроизвольного течения процесса в изолированной системе, изменение энтропии.**

В изолированных системах  $U=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$ ;  $\delta Q_{\text{необр}} = dU + PdV = 0$ .

Следовательно:

1) для необратимых, неравновесных процессов:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}; \quad TdS > \delta Q_{\text{необр.}}; \quad TdS > 0; \quad dS > 0; \quad \Delta S_{U,V} > 0$$

2) для обратимых квазистатических процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}; \quad TdS = \delta Q_{\text{обр.}}; \quad TdS = 0; \quad dS = 0; \quad \Delta S_{U,V} = 0$$

**При необратимых процессах в изолированных системах энтропия может только возрастать. При обратимых процессах в изолированных системах энтропия остается постоянной. Максимум энтропии соответствует равновесному состоянию системы**

$$\Delta S \geq 0$$

Закон неубывания энтропии в изолированных системах позволяет предложить **новую формулировку второго начала термодинамики.**

- существует однозначная функция состояния – энтропия  $S$ , изменение которой  $dS$  при бесконечно малом обратимом изменении состояния системы определяется приведенной теплотой  $\delta Q/T$ ;

- все процессы в изолированных системах протекают таким образом, что энтропия системы не убывает.

Существуют кажущиеся несоответствия второму началу термодинамики, известные, как парадоксы. Например, так называемый **парадокс Гиббса**.

Рассмотрим смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Если  $\nu_1$  молей одного газа, занимающего объем  $V_1$ , смешиваются с  $\nu_2$  молями другого газа, занимающего объем  $V_2$ , то общий объем газовой смеси будет равен  $(V_1 + V_2)$ . Изменение энтропии в рассматриваемом процессе равно сумме изменений энтропии каждого газа при изменении его объема от первоначального значения до  $(V_1 + V_2)$ :

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(\nu_1 + \nu_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

где  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии при смешении газов всегда положительно, так как все  $\ln x_i < 0$ , поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо. Если при тех же условиях смешиваются два разных объема одного и того же газа, то уравнение уже неприменимо. Никаких изменений в системе при таком смешении не происходит, и  $\Delta S = 0$ . Тем не менее, формула не содержит

никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Противоречие исчезает, если мысленно «разукрасить» молекулы до смешивания, а затем рассчитать приращение энтропии для молекул каждого цвета.

### 3. Статистическая трактовка понятия энтропия

**Термодинамический смысл энтропии.** Из термодинамического определения энтропии следует равенство  $\delta Q = TdS$ . Выражение  $\delta Q = TdS$  позволяет сделать вывод, что процесс выравнивания температуры системы должен сопровождаться изменением (в изолированных системах неубыванием) энтропии.

**Молекулярно-кинетический смысл энтропии.** Энтропия – мера беспорядка системы. Стремление системы к термодинамическому равновесию, значит стремление к состоянию, при котором все положения частиц в пространстве (без учёта флуктуаций) и все направления скорости равновероятны (равновозможны). Например: состояние идеального газа, когда все молекулы «прижаты» к одной из стенок сосуда (приведены в порядок) невозможно. Предоставленная сама себе такая система спустя некоторый интервал времени «придёт» к хаосу (в пределах отведённого объёма). «Направление изменения» времени совпадает с «направлением изменения» энтропии.

**Статистический смысл энтропии.** Статистическое определение энтропии основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с термодинамической вероятностью (статистическим весом) состояния систем. Эта связь выражается формулой Больцмана, которая имеет вид:

$$S = k \ln W_{\Gamma}$$

Под знаком логарифма в этом выражении находится безразмерная величина, называемая статистический вес (правильнее вклад). Рассмотрим это понятие. Для этого под **макросостоянием системы** будем понимать такое состояние, которое характеризуется набором определённых значений термодинамических (макроскопических) параметров. Тогда под **микросостоянием системы** будем понимать определённый набор параметров (координат и скоростей) соответствующий реализации данного макросостояния (определённого хотя бы одним значением термодинамического параметра). В этом смысле **статистический вес** данного макросостояния равен числу микросостояний, которые реализуются в системе с заданным значением термодинамического параметра данного макросостояния.

О логарифмической зависимости между энтропией и термодинамической вероятностью (статистическим весом) можно сделать вывод на основе следующих соображений. Из определения энтропии ясно, что энтропия любого вещества пропорциональна массе. Это значит, что энтропия всей системы равна сумме энтропий ее отдельных частей. Разделим вещество на две части, тогда, очевидно, что

$$S = S_1 + S_2$$

по законам теории вероятности вероятность данного состояния всей массы вещества равна произведению вероятностей состояния его отдельных частей, то есть

$$W_{\Gamma} = W_{1\Gamma} \cdot W_{2\Gamma}$$

Таким образом, суммированию энтропий соответствует умножение термодинамических вероятностей отдельных частей. Из всех математических функций такими свойствами обладает только логарифмическая функция.

Итак, энтропия пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности. Отметим еще в связи с этим, что хотя между энтропией и термодинамической вероятностью существует установленная связь, однако описание изменения состояния системы через изменение ее энтропии имеет то преимущество, что энтропия легко выражается через макроскопические параметры, тогда как вычисление термодинамической вероятности часто сопряжено с большими трудностями.

Теоретическое значение формулы Больцмана огромно. В частности, формула дает основание рассматривать второе начало термодинамики как статистический закон. Тем самым создается принципиально новое (по сравнению с термодинамикой) понимание второго начала и природы необратимости.

Пользуясь формулой Больцмана, вычислим по изменению энтропии двух тел, находящихся при температурах 301 К и 300 К, отношение вероятностей пребывания тел в этих состояниях, если от одного тела к другому передается количество теплоты в  $10^{-7}$  Дж. Вначале рассмотрим переход теплоты от более нагретого тела к более холодному, а затем обратный переход того же количества теплоты от более холодного тела к более нагретому, что согласно формулировке Клаузиуса вообще невозможно, а при статистическом рассмотрении имеет некоторую вероятность. Обозначим вероятность пребывания тела при температуре 300 К через  $W_2$ , а вероятность пребывания его при 301 К – через  $W_1$ , тогда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301} = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} \approx e^{\frac{10^{12}}{12}} = 1000 \cdot 10^{10}$$

откуда

Это означает, что на каждые  $1000^{10^{10}}$  случаев перехода  $10^{-7}$  Дж теплоты от тела с температурой 301 К к телу с температурой 300 К может произойти один переход того же количества теплоты от тела с температурой 300 К к телу с температурой 301 К. Число  $1000^{10^{10}}$  настолько велико, что если его записать обычным образом в виде единицы с соответствующим количеством нулей, то получится бумажная лента, которой можно несколько раз обернуть земной шар по экватору.

Отсюда можно сделать вывод, что запрещенный формулировкой Клаузиуса переход теплоты от холодного тела к нагретому, хотя принципиально и возможен, но настолько мало вероятен, что практически никогда не реализуется.

Совершенно иной результат получится, если передаваемое количество теплоты уменьшить до значения  $12 \cdot 10^{-19}$  Дж. В этом случае  $W_2/W_1 = 2,7$ . Это означает, что примерно в одной трети случаев теплота будет передаваться в направлении, запрещенном формулировкой Клаузиуса. Это объясняется тем, что столь малыми значениями энергии обладают отдельные молекулы (при температурах порядка тысячи градусов), а к отдельным молекулам и к их небольшим группам ни статистические, ни термодинамические методы не применимы.

Итак, рассмотрев статистическую трактовку второго начала термодинамики, можно утверждать, что изолированная система, будучи введена из состояния равновесия, переходит в состояние равновесия как наиболее вероятное. Но молекулярная статистика допускает, что система из наиболее вероятного состояния (равновесного) может самопроизвольно перейти в менее вероятное (неравновесное) состояние. Однако, как выше уже отмечалось, вероятность значительного отклонения от равновесного состояния исчезающе мала. Но чем меньше отклонение, тем оно более вероятно. Поэтому незначительные отклонения (они называются флуктуациями) в системе всегда имеют место.

Поскольку энтропия связана с термодинамической вероятностью, также не исключено самопроизвольное отклонение энтропии в сторону ее уменьшения. Существенное же уменьшение энтропии маловероятно, хотя незначительные флуктуации неизбежны. **Поэтому более точная формулировка второго начала утверждает: в изолированной системе возрастание энтропии наиболее вероятно.**

#### ***4. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста***

Для энтропии характерна шкала абсолютных значений, в основе которой лежит тепловая теорема Нернста и постулат Планка (третий закон термодинамики).

**Тепловая теорема Нернста** устанавливает, что энтропия физической системы при стремлении температуры к абсолютному нулю не зависит от параметров системы и остается неизменной. То есть все процессы протекают

без изменения энтропии. М. Планк дополнил теорему Нернста гипотезой, что энтропия идеального кристаллического вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю  $S_0 = 0$ .

$$\Delta S_{0-T}^o = S_T^o - S_0^o = S_T^o - 0 = S_T^o$$

$S_T^o$  – абсолютная энтропия некоторого вещества при температуре  $T$  (стандартное значение).

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов.

В термодинамических таблицах приводят значения абсолютных энтропий веществ в стандартном состоянии при температуре 298 К. Из третьего начала термодинамики вытекают важные следствия о свойствах веществ вблизи абсолютного нуля. Так, обращаются в нуль: удельные теплоемкости при постоянном объеме ( $C_v$ ) и при постоянном давлении ( $C_p$ ), термический коэффициент расширения и давления. Из третьего начала термодинамики следует также недостижимость абсолютного нуля температуры при конечной последовательности термодинамических процессов.

Репозитории ГГУ им. Ф. Скорины