

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Лекция 6

Содержание лекции:

- * Второе начало термодинамики
- * Энтропия
- * Закон возрастания энтропии
- * Энтропия и вероятность
- * Философское значение II начала термодинамики
- * Теорема Нернста. Третье начало термодинамики

Второе начало термодинамики.

I *начало термодинамики* — определяет количественные соотношения между теплотой, работой и изменением внутренней энергии термодинамической системы и выражает закон сохранения и превращения энергии в тепловых процессах.

I *начало термодинамики* не указывает направление протекания процесса, поэтому его недостаточно для описания термодинамических процессов. Это и определяет *неполноценность I начала термодинамики.*

II начало термодинамики:

• *вечный двигатель второго рода* НЕВОЗМОЖЕН — формулировка Томсона.

• *вечный двигатель второго рода* — периодически действующий двигатель, совершающий работу только за счёт охлаждения источника тепла — формулировка Освальда

Его к.п.д. $\eta = 1$, т.е. это двигатель, работающий только за счёт получения тепла извне.

•**Томсон:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара (источника тепла, нагревателя).

•**Клаузиус:** теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, т.е. невозможно создать какое-либо устройство или придумать способ, когда без всяких изменений в природе можно передавать тепло от менее нагретого тела к более нагретому.

Но если процесс не самопроизвольный, сопровождается изменениями в окружающей среде, то это возможно, что, например, осуществляется за счёт работы машины в холодильнике.

Вечный двигатель второго рода – это тепловая машина, которая превращала бы полученную от резервуара теплоту в работу полностью.

Вечный двигатель первого рода – это устройство, которое производит работу без затраты энергии, т.е. из ничего.

Существование вечного двигателя *первого рода* противоречит *первому началу термодинамики*.

Возможность создания вечного двигателя *второго рода* противоречит *второму началу термодинамики*.

КПД цикла Карно $\eta < 1$ и зависит от разности температур между нагревателем и холодильником (и не зависит от конструкции машины и рода рабочего тела).

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

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|} \quad \text{в изотермическом процессе}$$

Энтропия

Отношение теплоты Q_1 в изотермическом процессе, к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется *приведенной теплотой* Q^* :

$$Q^* = \frac{Q}{T}$$

Для произвольного процесса 1-2:

$$Q^*_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Для обратимого цикла Карно получим:

$$Q^*_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_1} + \int_B^C \frac{\delta Q}{T} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T_2} + \int_D^A \frac{\delta Q}{T}$$

$$Q^*_{\text{Карно}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_C^D \delta Q =$$

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

Данный результат справедлив для любого обратимого процесса:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0.$$

Таким образом,
$$\frac{dQ}{T} = dS$$

Функция состояния, дифференциал которой есть

$\frac{dQ}{T}$, называется *энтропией*.

Термин *энтропия* введён *Клаузиусом*, как мера способности теплоты превращаться в другие виды энергии.

Энтропия (S) – это отношение полученной (или отданной) теплоты к температуре, при которой произошла эта передача.

Энтропия обладает свойством аддитивности: S системы равна сумме $\sum S_i$ составляющих систему.

Для обратимых процессов

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

- равенство Клаузиуса.

Для необратимых процессов:

$$\Delta S_{необр} > 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{dQ}{T} > 0$$

Для замкнутой системы $dS \geq 0$.

Приведённая теплота произвольного неравновесного и необратимого кругового процесса меньше или равна нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- неравенство Клаузиуса в общем виде.

Закон возрастания энтропии

$$S_2 - S_1 \geq \int_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

или $dS \geq 0$ (знак равенства имеет место для обратимых процессов)

Закон возрастания энтропии: в любом процессе, который осуществляется в адиабатически изолированной системе, энтропия либо возрастает, либо остаётся постоянной.

Энтропия идеального газа

Рассмотрим 1 моль газа.

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta A. \\ \delta Q &= c_V dT + p dV. \\ pV &= \underbrace{\frac{m}{M}}_1 RT. \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \delta Q &= c_V dT + \frac{RT}{V} dV. \\ \delta Q &= T \cdot dS. \end{aligned}$$

$$T dS = c_V dT + \frac{RT}{V} dV. \Rightarrow$$

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

- Изохора: $V = \text{const}$, $\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$.
- Изобара: $p = \text{const}$, $\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$.
- Изотерма: $T = \text{const}$, $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$.
- Адиабата: $\Delta Q = \text{const}$, $\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Энтропия и вероятность

Рассмотрим *статистический смысл* энтропии.

Макросостояние — это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами (давление, объём, температура, внутренняя энергия, энтропия и т.д.).

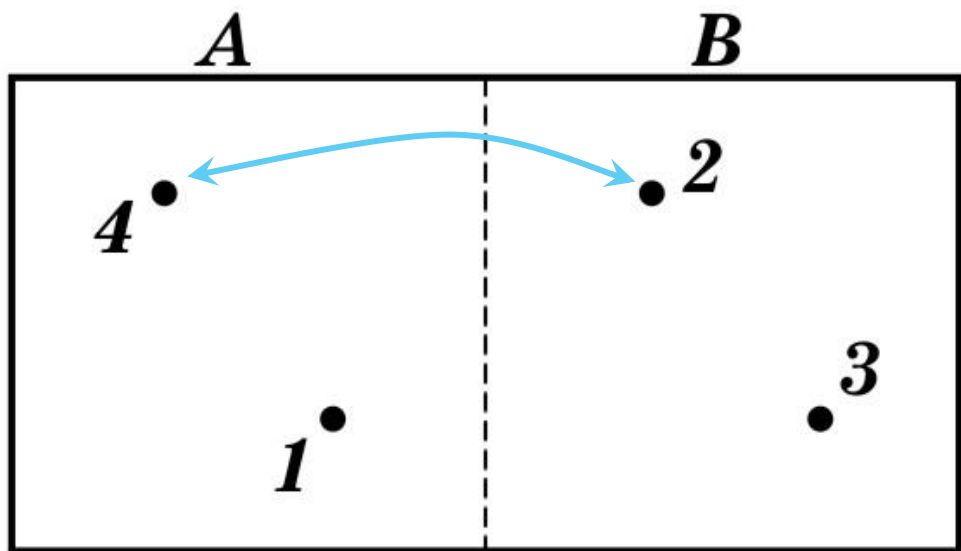
Состояние системы, характеризующее состояние каждой входящей в систему молекулы (координаты, скорость, энергия, импульс и т.д.) называют — **микросостояниями**.

Вследствие хаотичности движения молекул имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию W (как правило, $W \gg 1$).

Термодинамической вероятностью или *статистическим весом макросостояния W* – называется число микросостояний, которым она может быть осуществлена (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние)

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



В сосуде, мысленно разделенном на две одинаковые половины *A* и *B* находится 4 молекулы.

Вероятность того, что любая молекула окажется в половине *A*, равна $1/2$.

Вероятность одновременного пребывания в половине *A* двух молекул равна произведению вероятностей, т.е. $(1/2)^2$, трех молекул $(1/2)^3$...

Так как молекулы одинаковы, то, если их поменять местами – макросостояние не изменится.

Способы реализации макросостояний		Число способов W	Обычная вероятность P
A	B		
–	1, 2, 3, 4	1	1/16
1	2, 3, 4	4	4/16
2	1, 3, 4		
3	1, 2, 4		
4	1, 2, 3		
1, 2	3, 4	6	6/16
...	...		
1, 2, 3	4	4	4/16
...	...		
1, 2, 3, 4	–	1	1/16
Всего микросостояний $2^4 = 16$			

Макросостояние, у которого в одной половине находится одна молекула можно реализовать четырьмя способами. Статистический вес $W=4$, а обычная вероятность $P = 4/16$.

Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда $P = (1/2)^N$.

Это вероятность того, что газ в сосуде самопроизвольно сожмется в одной половине сосуда.

Такое событие практически неосуществимо.

И наоборот статистический вес (и вероятность) макросостояния, при котором молекулы распределятся равномерно по обеим половинам сосуда, растет с ростом числа молекул N .

Вывод: предоставленная самой себе макросистема стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным.

Если макросистема находится в **неравновесном** состоянии, то она самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью — **равновесное**.

Вероятность сложного события: $W = W_1 W_2$,

где W_1 – первое состояние; W_2 – второе состояние.

Аддитивной величиной является $\ln W$:

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

- *термодинамическая* *вероятность* *или*
статистический вес.

Больцман предложил:

$$S = k \ln W$$

Формула Больцмана определяет энтропию S с точностью до const, но это не играет роли, т.к. физический смысл имеет лишь изменение энтропии ΔS (как и в случае потенциальной энергии).

Термодинамическая вероятность W является мерой беспорядка в системе, значит, энтропия является мерой беспорядка, обусловленного хаотическим движением атомов и молекул. Следовательно, S является мерой неупорядоченности системы.

Математическая запись второго начала
термодинамики:

$$\Delta S \geq 0$$

При всех процессах, происходящих в макроскопической системе, система не может самопроизвольно переходить из более вероятного состояния в менее вероятное. Конечное состояние системы всегда будет или более вероятным, или, по крайней мере, будет иметь ту же вероятность W и энтропию S .

Формула Больцмана

$$S = k \ln W$$

позволяет дать статистическое истолкование второго начала термодинамики:

термодинамическая вероятность состояния изолированной системы при всех происходящих в ней процессах не может убывать

Следовательно, при всяком процессе, протекающем в изолированной системе, изменение термодинамической вероятности ее состояния ΔW положительно или равно нулю:

$$\Delta W = W_2 - W_1 \geq 0$$

Для обратимого процесса $\Delta W=0$ и $W=\text{const}$, а в случае необратимого процесса $\Delta W > 0$ и W возрастает.

Следовательно, *необратимый процесс – процесс, при котором система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное, в пределе – в равновесное состояние.*

Таким образом, второе начало термодинамики является *статистическим* законом. Этот закон выражает необходимые закономерности хаотического движения большого числа частиц, входящих в состав изолированной системы.

Философское значение II начала термодинамики. (О тепловой смерти вселенной)

Гипотеза Клаузиуса. Рассматривал вселенную, как замкнутую систему. Энтропия вселенной стремится к *max* и все формы движения перейдут в тепловое движение.

Тепло переходит от более нагретых тел к менее нагретым. Следовательно, температура всех тел сравняется, т.е. наступит полное тепловое равновесие, произойдёт «деградация энергии» и наступит тепловая смерть вселенной.

Ошибка: нельзя применять II начало термодинамики к *незамкнутым системам*, каковой является вселенная.

II начало термодинамики применяется только к замкнутым системам.

Теорема Нернста.

III начало термодинамики

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

При стремлении $T \rightarrow 0$, энтропия стремится к 0, т.е. при $T = 0$ беспорядка нет.

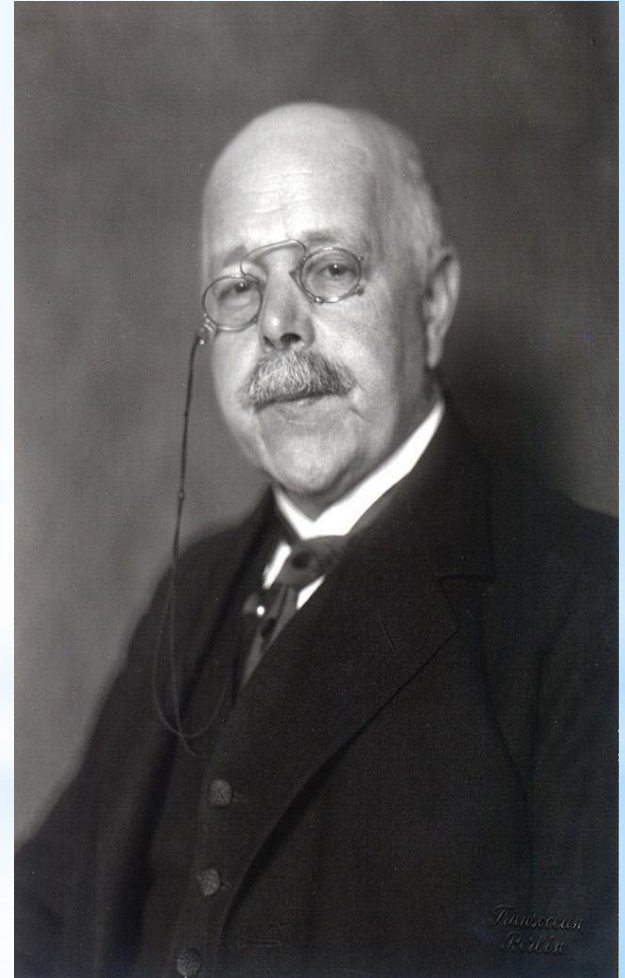
Из теоремы Нернста следует, что при абсолютном нуле прекращается хаотическое движение атомов и молекул.

Теорема Нернста не может быть логически выведена из первых двух начал, поэтому ее называют **третьим началом термодинамики.**

Вальтер Герман Нернст

(1864-1941)

Немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии «в признание его работ по термодинамике». Изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока, занимался изучением космологических проблем, возникших в результате открытия им третьего начала термодинамики а ещё фотохимией и химической кинетикой.





Конец лекции