

Е. стр. 71-83, Э. стр. 172-181, П. стр. 35-41.

Второй закон термодинамики.

Самопроизвольные процессы внутри изолированной системы. В каком направлении они идут? Примеры самопроизвольных процессов. Можно ли представить элементарную теплоту  $\delta Q$  в виде произведения силы  $X$  на изменение «тепловой координаты»  $\delta x$ ? Поиск «тепловой координаты».

Расчет теплоты  $\delta Q$ ,  $Q$  и теплоты, деленной на температуру,  $\frac{\delta Q}{T}$ ,  $\int \frac{\delta Q}{T}$  для цикла в идеальном газе, состоящего из изотермы, изобары и изохоры.

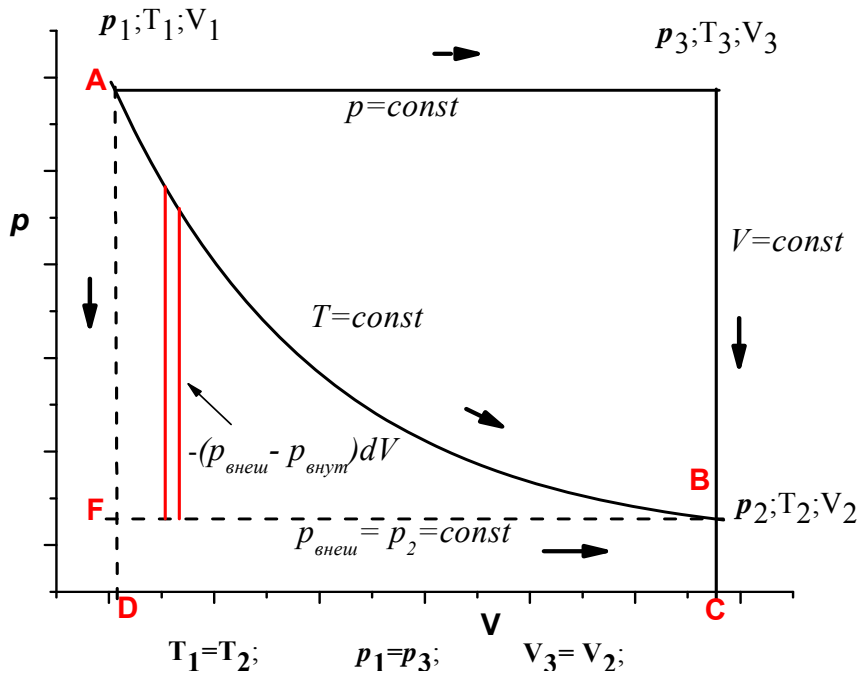


Рис. 1. Расчет энтропии для различных процессов в идеальном газе.

1) При изотермическом расширении идеального газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$

$$T_1 = T_2 = \text{const},$$

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

2) При изобарическом расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_3 = V_2$

$$p_1 = p_3 = \text{const} ,$$

$$Q_p = c_p (T_3 - T_1), \delta Q_p = c_p dT, \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{c_p}{T} dT; \int_1^3 \frac{\delta Q_p}{T} = c_p \ln \frac{T_3}{T_1} \quad (2)$$

3) В изохорическом процессе от температуры  $T_3$  до температуры  $T_2$

$$V_3 = V_2 = \text{const} ,$$

$$Q_V = c_V (T_2 - T_3), \delta Q_V = c_V dT, \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{c_V}{T} dT; \\ \int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T} = c_V \ln \frac{T_2}{T_3} = c_V \ln \frac{T_1}{T_3} \quad (3)$$

Сумма  $Q_V + Q_p$ , очевидно, не равна  $Q_T$ ; однако,

$$\int_1^3 \delta Q_p/T + \int_3^2 \delta Q_V/T = c_p \ln \frac{T_3}{T_1} + c_V \ln \frac{T_1}{T_3} = R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_3}{V_1} \\ = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q_T}{T_1} \quad (4)$$

$$\left( \frac{T_3}{T_1} = \frac{V_3}{V_1} \right); \text{ поскольку давления в точках (1) и (3) равны).}$$

Величина  $\int \delta Q/T$  одинакова по обоим путям, т.е. по маршрутам  $1 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ .

При движении по обоим путям мы использовали предположение

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}}$$

Процесс проводится равновесно, «квазистатически» (в каждой точке внутреннее давление равно внешнему!).

Для неравновесной, «не квазистатической» изотермы ( пунктирная линия на рис.1),

$\frac{Q_T^*}{T_1} < \frac{Q_T}{T_1}$ . Неравновесная изотерма - это самопроизвольное расширение против

постоянного внешнего давления, которое меньше внутреннего, и при постоянной температуре. Для этого случая:

$$\begin{aligned} Q_T^* &= -W^* = p_{внеш} (V_2 - V_1) \\ \frac{Q_T^*}{T_1} &= \frac{p_{внеш} (V_2 - V_1)}{T_1} < R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (5)$$

Из рисунка видно, что  $\frac{Q_T^*}{T_1}$  меньше, чем  $\frac{Q_T}{T_1}$  для равновесного процесса. (Площадь FBСD меньше площади ABCD).

Разница:

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q^*}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{p_{внеш} (V_2 - V_1)}{T_1} = \int_1^2 \frac{-(p_{внеш} - p_{внут})}{T} dV = \frac{W_{пот}}{T} > 0 \quad (6)$$

Итак, в нашем простом примере интеграл  $\int \delta Q/T$  не зависит от пути для квазистатического

(равновесного) процесса, а для неравновесного пути перехода между теми же начальным и

конечным состояниями выполняется неравенство  $\left( \int_1^2 \delta Q/T \right)_{равн} > \left( \int_1^2 \delta Q/T \right)_{неравн}$

Мы готовы ввести новую функцию системы S, энтропию. Дадим предварительное определение, основываясь на только что рассмотренных примерах (см. рис.1).

Дифференциал энтропии, dS, связан с  $\frac{\delta Q}{T}$ . Для равновесных, (квазистатических)

процессов, dS совпадает с  $\frac{\delta Q}{T}$ . Для неравновесных самопроизвольных процессов,

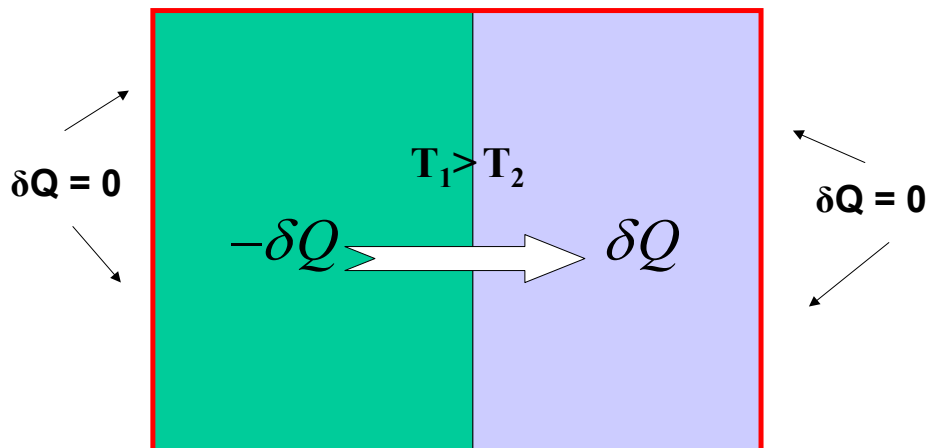
$dS > \frac{\delta Q}{T}$  (так получилось в нашем примере!) Следовательно, для того, чтобы функция  $S$

была функцией состояния, необходимо, чтобы в неравновесном случае она могла изменяться в системе каким-либо другим способом, помимо подачи (отбора) тепла. Она должна увеличиваться за счет *производства энтропии* внутри системы,  $dS_i > 0$ .

Теплоперенос:

Еще один пример. Попробуем посчитать производство энтропии  $dS_i > 0$ .

Рассмотрим изолированную систему (нет обмена теплом с окружающей средой, не совершается объемная работа). Система состоит из двух частей с разными температурами. Каждая часть сама по себе уже в равновесии, однако, равновесия между частями нет. Возможен самопроизвольный процесс переноса тепла из «нагретой» части в «холодную». (Исторически первая формулировка второго закона - невозможен самопроизвольный процесс перехода тепла из холодной части в нагретую! )



$$\Delta S_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0$$

Рис. 2. Производство энтропии в изолированной системе при переносе тепла от более нагретой части к менее нагретой.

$$\delta Q = -\delta Q_1 = \delta Q_2, \quad T_1 > T_2;$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dS_i > 0 \quad (7)$$

Получается, что в изолированной системе в самопроизвольном процессе энтропия может только возрастать (см. уравнение (7) и рис.2).

Для скорости производства энтропии, (P), при теплопереносе, пользуясь (7) можно записать:

$$dS_i = \delta Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad P = \frac{dS_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left( \frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \times \frac{1}{\Delta x} \right) \quad (8)$$

$$= \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left( \frac{\Delta T}{\Delta x} \times \frac{1}{T^2} \right) = - \frac{\delta Q_1}{\Sigma dt} \times \left( \frac{gradT}{T^2} \right)$$

Здесь  $V$  - объём системы,  $\Sigma$  - площадь поверхности, разделяющей систему на части,  $t$  - время,  $\Delta x = \frac{V}{\Sigma}$  - характерный линейный размер системы,  $-\frac{\Delta T}{\Delta x} = gradT < 0$  -

градиент температуры,  $\frac{\delta Q}{\Sigma dt} > 0$  - поток тепла;  $\frac{gradT}{T^2}$  - «сила», вызывающая этот

поток. (См. лекцию 15).

Рассмотрим более общий случай закрытой системы. Здесь условие адиабатической изоляции отсутствует. Энтропия системы может меняться, как за счет обмена теплом с окружающей средой, так и за счет неравновесных процессов.

Для системы, которая может равновесно обмениваться теплом  $\delta Q$  с окружающей средой, Клаузиус впервые записал:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i = \left( \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q''}{T} \right), \quad (9)$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Вторая строчка в выражение (9) называется неравенством Клаузиуса.  $Q''$  – «некомпенсированное» тепло, связанное с протеканием каких-либо неравновесных процессов,  $\delta Q'' > 0$ .

Неравенство Клаузиуса показывает, что в самопроизвольных процессах энтропия возникает (производится), но не исчезает!

Сформулируем Второй закон термодинамики для закрытых систем. Одновременно вспомним формулировку Первого закона. Оба закона являются аксиомами!

Первый закон.

Существует функция состояния, называемая внутренней энергией,  $U$

Для закрытой системы  
 $dU = \delta Q + \delta W;$

Второй закон

Существует функция состояния называемая энтропией,  $S$ .

Для закрытой системы  
 $dS = \delta Q/T$   
 (в равновесных процессах)

$dS > \delta Q/T, dS = \delta Q/T + dS_i$   
 (в неравновесных самопроизвольных процессах)

Расчет энтропии для процесса перехода из состояния (1) в состояние (2).

Для решения этой задачи нужно придумать равновесный путь перехода между этими состояниями. Тогда можно воспользоваться формулами

$$dS = \delta Q/T; \Delta S = \int_1^2 \delta Q/T \quad (10)$$

Пример.

Рассчитаем изменение энтропии одного моля идеального газа при переходе из состояния  $(T_1, p)$  в состояние  $(T_2, p)$ . Выбираем равновесный путь - равновесное нагревание идеального газа при постоянном давлении

$$dS = \delta Q/T = (c_p / T)dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (c_p / T)dT \quad (11)$$

Изменение энтропии для любого другого пути перехода из состояния (1) в состояние (2) будет равно  $\Delta S$ , подсчитанному по формуле (10). Энтропия есть функция состояния!

Существует и другой путь расчета энтропии. Можно попытаться рассчитать производство энтропии  $dS_i > 0$  в конкретном неравновесном процессе, сложить его с изменением энтропии за счет равновесного переноса тепла в систему и получить энтропию процесса перехода из (1) в (2) по неравновесному пути:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i; \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_1^2 dS_i \quad (12)$$

Примером подобного расчета для процесса переноса тепла в изолированной системе служит уравнение (8).

$\Delta S$ , вычисленные по формулам (10) и (12) должны быть равны.

Объединенное уравнение 1 и 2-го законов.

Теперь Первый закон в равновесном случае для закрытой системы можно записать так:

$$dU = \delta Q - p dV = T dS - p dV; \quad (13)$$

а для открытой системы:

$$dU = T dS - p dV + dZ \quad (14)$$

В неравновесном случае для закрытой системы

$$T dS > dU + p_{внеш} dV = \delta Q \quad (15)$$

Обратите внимание:  $dS$  системы может быть как больше, так и меньше нуля! Все зависит от того, добавляете вы в систему тепло, или наоборот, отбираете.  $\delta Q$  в уравнении (15) может быть как больше, так и меньше нуля, в первом случае  $dS$  положительно, а во втором – может быть и отрицательным, т.е. энтропия системы,  $S$ , может как расти, так и падать! НЕ ПУТАТЬ  $dS$  и  $dS_i$ !  $dS_i$  всегда больше нуля!

Если в системе  $dU=0$  и  $dV=0$ , и, следовательно,  $\delta Q = 0$  (изолированная система!), то

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (16)$$

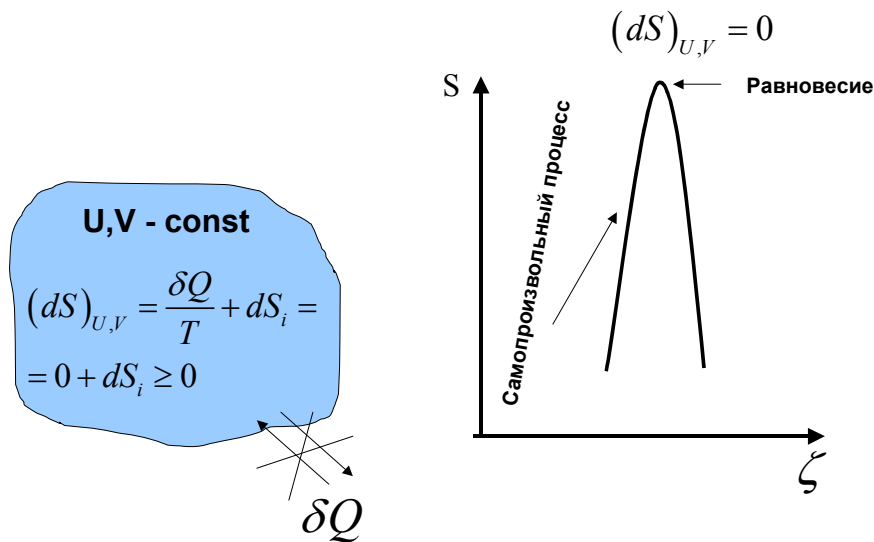


Рис.3. Энтропия изолированной системы достигает максимума в состоянии равновесия.

Знак неравенства соответствует неравновесному случаю, когда в системе идут самопроизвольные неравновесные процессы. В этом случае энтропия изолированной системы может только возрастать. Знак равенства в (16) соответствует ситуации, когда самопроизвольные процессы уже не происходят. Система достигла равновесия. Следовательно, равновесие в изолированной системе достигается в состоянии с максимальной энтропией.

Пример изолированной системы – наша Вселенная. Энтропия Вселенной стремится к максимуму. Максимум – полное прекращение неравновесных процессов, равновесие. Возникает вопрос, за счет каких переменных может меняться энтропия при фиксированных  $U$  и  $V$ ? Это – *внутренние переменные*, которые нужно находить для описания каждого неравновесного процесса.

Статистическая трактовка. Физический смысл энтропии.

В статистической термодинамике

$$S = k \ln W \tag{17},$$

где  $W$ - термодинамическая вероятность, количество способов, которым состояние системы с заданными  $U, V$  может реализоваться.

Пример: Система из 4 различимых частиц, с 4 уровнями энергии (1,2,3,6).

$$U = const = 12.$$



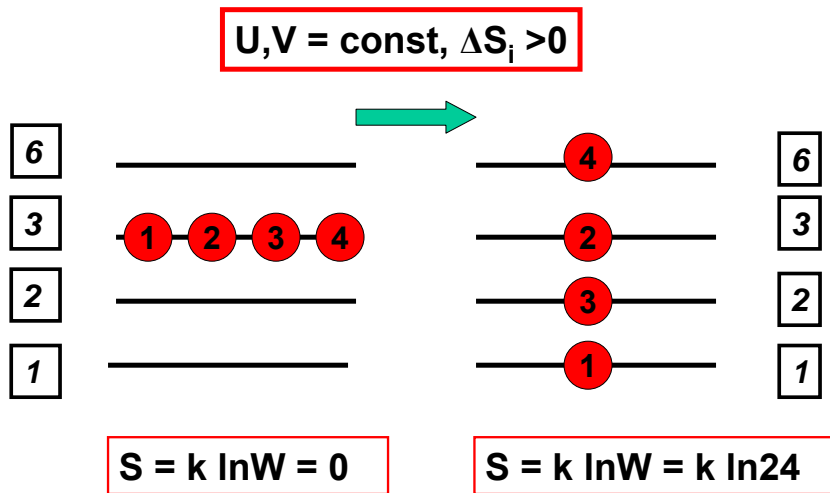


Рис. 4. Статистическая трактовка понятия энтропия.

Два состояния системы с одинаковой энергией:

а) все частицы на уровне 3;  $U=12$ ;  $W=1$

б) все частицы - на разных уровнях,  $U= 1+2+3+6 =12$ ,  $W=4! = 24$ . (Частицы различимы).

Изолированная система самопроизвольно перейдет из состояния (а) в состояние (б) и увеличит свою энтропию. Система будет стремиться найти состояние с максимальным  $W$ . Это и есть состояние равновесия изолированной системы.

Формулировка Второго закона «через внутреннюю`энергию».

Из уравнений (13) и (15) следует, что

$$dU \leq TdS - p_{\text{внеш}} dV$$

Если у системы поддерживаются постоянными энтропия и объем, то для внутренней энергии выполняется условие

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \text{ при } dS = 0; dV=0; \quad (18)$$

Если процесс равновесный, то при постоянных энтропии и объеме изменения внутренней энергии закрытой системы невозможны,

$$(dU)_{S,V} = 0. \quad (19)$$

Если система еще не достигла состояния равновесия и возможны самопроизвольные процессы, то в системе производится энтропия,  $dS_i > 0$ . Мы договорились, однако, поддерживать энтропию системы постоянной, и, следовательно, обязаны выводить из системы тепло для компенсации производимой энтропии:

$$dS = 0 = dS_i + \delta Q/T$$

$$dS_i > 0, \quad \delta Q/T < 0, \quad \delta Q < 0 \quad (20)$$

Система не совершает работу, поскольку

$$V = \text{const}; dV = 0$$

следовательно, по первому закону

$$(dU)_{S,V} = \delta Q < 0 \quad (21)$$

### Второй закон в системах с $S, V - \text{const}$ .

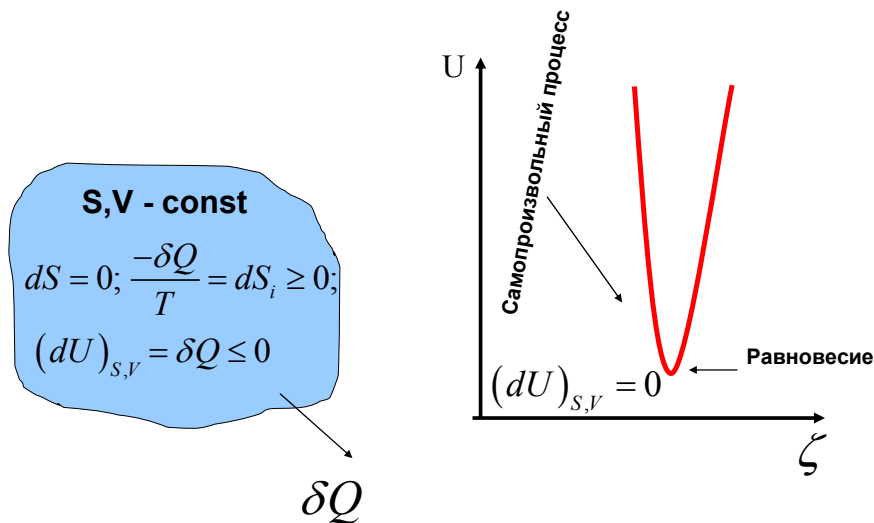


Рис.5. Внутренняя энергия закрытой системы с постоянной энтропией и объемом стремится к минимуму.

В закрытых системах при постоянных  $S$  и  $V$  возникновение энтропии в неравновесном процессе ( $dS_i > 0$ ) ведёт к уменьшению внутренней энергии. Равновесное состояние в этих условиях отвечает минимуму внутренней энергии  $U$ .

Внутреннюю энергию можно, разумеется, представить, как функцию других термодинамических параметров, например,  $T$  и  $V$ , однако, в самопроизвольном процессе при постоянных  $T$  и  $V$  она падать не будет! Объем  $V$  и энтропия  $S$  являются *естественными переменными* для внутренней энергии  $U$ .

Любой самопроизвольный процесс сопровождается производством (возникновением) энтропии ( $dS_i > 0$ ). Однако, в зависимости от условий, наложенных на систему (например,  $U$  и  $V$  постоянны или  $S$  и  $V$  постоянны; обратите внимание на нижние индексы в уравнениях (16) и (19)!) наблюдаются различные, характерные изменения свойств системы. В первом случае наблюдается рост энтропии системы, а во втором. – падение внутренней энергии. В обоих случаях рассматриваются закрытые системы.