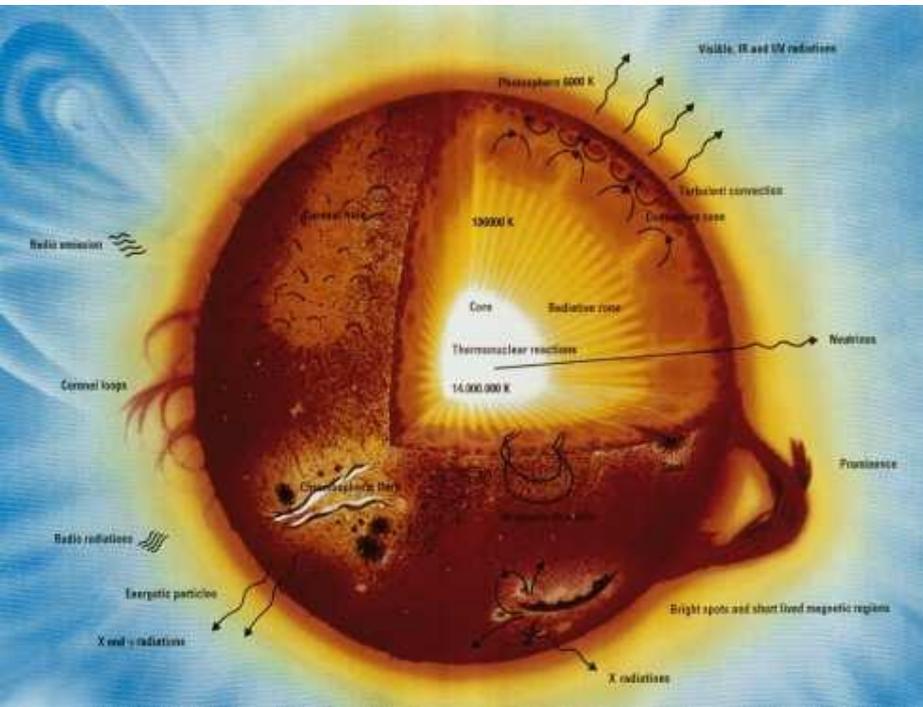




# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ТЕРМОДИНАМИКА



## 4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, *энтропия* – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит эта передача.

$$S = \int dQ_{\text{обр}} / T$$

**Энтропия – величина аддитивная**, т.е. она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

## Обратимый цикл Карно

Мы знаем, что, в тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (газ).

*Изменение энтропии газа*

*так как газ возвращается в исходное состояние.*

$$dS_{\text{газа}} = 0,$$

Изменение энтропии нагревателя:

$$dS_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad (4.1)$$

Для холодильника:

$$dS_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (4.2)$$

А т.к.

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

то

$$dS_{\text{ц.К.}} = dS_{\text{нагр}} - dS_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

т.е.

$$dS_{\text{ц.К.}} = 0$$

ИЛИ

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0, \quad (4.3')$$

т.е. ***S – константа.***

Это выражение называют ***равенство Клаузиуса.***

## Необратимый цикл

Мы знаем, что  $\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$ , т.е.,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.4)$$

Отсюда  $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$ , тогда

$$dS_{\text{необр}} = dS_{\text{нагр}} + dS_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Таким образом

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0$$

или

$$dS_{\text{необр}} > 0 \quad (4.5)$$

Это **неравенство Клаузиуса**.

**При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает  $(dS > 0)$ .**

Таким образом, для *произвольного процесса*,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T}, \quad (4.6)$$

где, *знак равенства – для обратимого процесса; знак больше – для необратимого.*

Тогда для *замкнутой системы*

$$dS \geq 0 \quad (4.7)$$

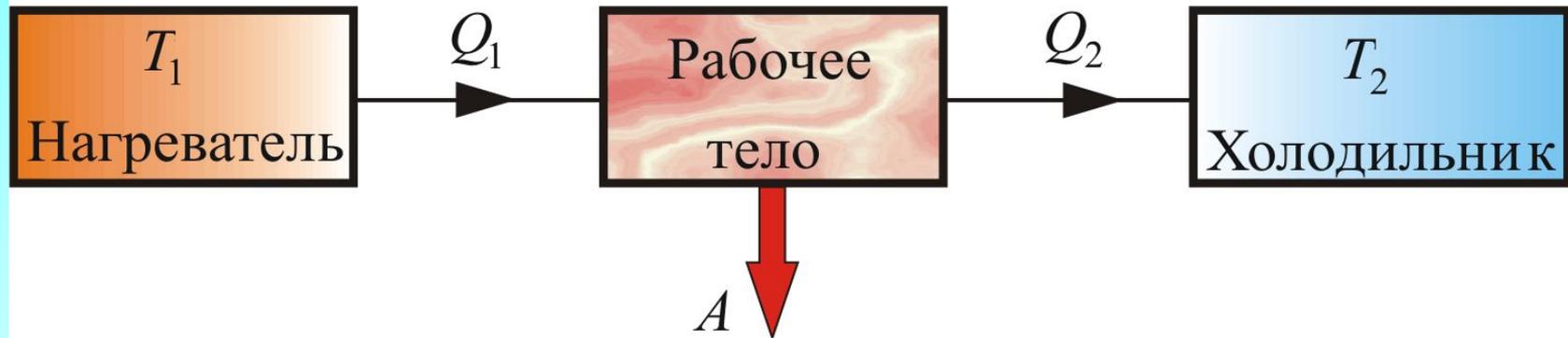
*– математическая запись второго начала термодинамики.*

## 5. Второе начало термодинамики

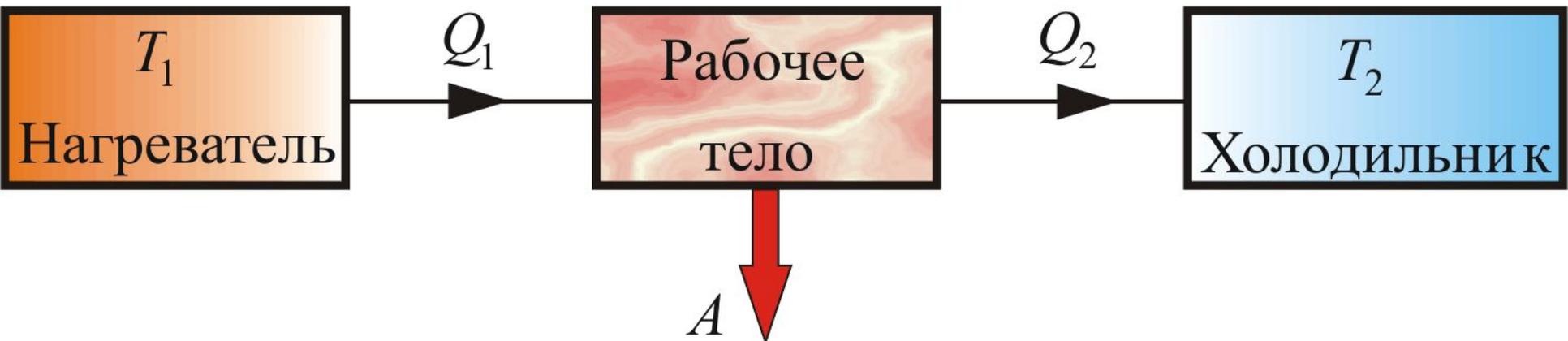
*Термодинамика*, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, **первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.**

Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

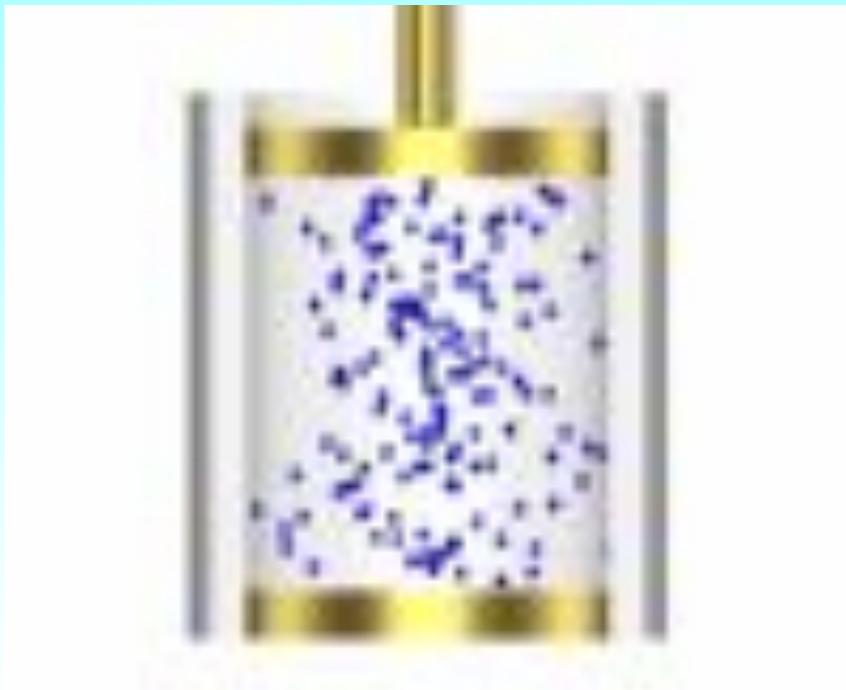
Рассмотрим схему теплового двигателя.



От термостата с более высокой температурой  $T_1$ , называемого *нагревателем* за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$ , называемому *холодильником* за цикл передается количество теплоты  $Q_2$  и совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .



$$A = Q_1 - Q_2.$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был  $\eta = 1$ , должно быть выполнено условие  $Q_2 = 0$  т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это *невозможно*.

Н. Карно в 1824 г. доказал, что *для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты* с различными температурами.

*Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:*

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение **всей теплоты**, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина)

2. Невозможен **вечный двигатель второго рода** (формулировка Томпсона-Планка).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии **от холодного тела к горячему** (формулировка Клаузиуса<sup>13</sup>).

**Математической формулировкой второго начала** является выражение

$$dS \geq 0$$

**Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).**

*При обратимом процессе*

$$dQ = TdS \quad (5.1)$$

*При необратимом процессе, как доказал*

Клаузиус

$$dS > dQ / T \quad (5.2)$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS \quad (5.3)$$

*Первое и второе начала термодинамики  
в объединенной форме имеют вид:*

$$TdS \geq dU + dA. \quad (5.4)$$

## 6. Свободная и связанная энергии

Как следует *из первого и второго начала термодинамики в объединенной форме* в обратимом процессе:

$$d' A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$d' A = -d(U - TS) - SdT.$$

Обозначим,  $U - TS = F$  где  $F$  – разность двух функций состояний, поэтому сама является также функцией состояния. Ее назвали *свободной энергией*.

Тогда 
$$d'A = -(dF + SdT) \quad (6.1)$$

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то  $dT = 0$

$$d'A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_2 - F_1,$$

$$A_{\text{ИЗОТ}} = F_1 - F_2$$

следовательно **свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе** **или,**  
**свободная энергия – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии.**

**Внутренняя энергия системы  $U$**  равна сумме свободной ( $F$ ) и связанной энергии ( $TS$ ):

$$U = F + TS$$

**Связанная энергия** – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – **это обесцененная часть внутренней энергии.**

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

Таким образом, **энтропия системы есть мера обесцененности ее энергии** (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

В термодинамике есть еще понятие –  
*энергетическая потеря в  
изолированной системе*

$$\Pi = T_{\text{МИН}} dS \quad (6.3)$$

При любом необратимом процессе **энтропия увеличивается** до того, пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет  $F = 0$ .

Это произойдет, при достижении **замкнутой системы** равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы ( $P$ ,  $T$ ) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.

На основании этих рассуждений **Клаузиус** в 1867 г. **выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.**

# 7. Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны.

*Макросостояние* — это состояние вещества, характеризующееся его термодинамическими параметрами.

*Состояние же системы, характеризующееся состоянием каждой входящей в систему молекулы, называют микросостоянием.*

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим  $W$  — число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило  $W \gg 1$ ).

*Термодинамической вероятностью* или *статистическим весом* макросостояния  $W$  — называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

*Термодинамическая вероятность  $W$  — максимальна, когда система находится в равновесном состоянии.*

**В состоянии равновесия в термодинамике и вероятность максимальна и энтропия максимальна.**

Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь. **Но!!!**

**Энтропия  $S$  – аддитивная величина:**

$$S = \sum_{i=1}^n S_i, \text{ т.е. она равна сумме}$$

**энтропий тел, входящих в систему.**

А вероятность сложного события, есть произведение вероятностей

$$W = W_1 W_2$$

где  $W_1$  – первое состояние;  $W_2$  – второе состояние.

**Аддитивной величиной является логарифм  $W$ :**

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 = \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$$

термодинамическая вероятность или статистический вес.

**Больцман** предложил, что

$$S = k \ln W, \quad (7.1)$$

где  $k$  – коэффициент Больцмана.

С этой точки зрения **энтропия** **выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.**

Например, в ящике черные и белые шары. Они порознь, есть порядок и  $W$  невелика. После встряхивания – шары перемещаются и  $W$  – увеличивается и энтропия.

И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда черные шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.

Связь между  $S$  и  $W$  позволяет  
несколько иначе сформулировать  
***второе начало***  
***термодинамики:***

**наиболее вероятным**  
**изменением энтропии является**  
**ее возрастание.**

**Энтропия** – вероятностная статистическая величина.

Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность.

Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

До этих рассуждений *Клаузиус* в 1867 г. *выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной* (о ней сказано ранее).

*Л. Больцман* один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что закон возрастания энтропии – статистический закон, т.е. *возможны отклонения.*

Российские физики Я.Б. Зельдович и И.Д. Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Р. Клаузиус не учел, что Вселенная не стационарна и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она эволюционирует, остается не статичной.

*Энтропия системы – максимальна, при достижении замкнутой системой равновесного состояния.*

## 8. Третье начало термодинамики

*Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0^\circ \text{K}$ .*

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его в 1906 г. Нернст и называется он третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.



**Нернст Вальтер Фридрих Герман** (1864 – 1941) – немецкий физик и физико-ИИК,

один из основоположников физической химии. Работы в области термодинамики, физики низких температур, физической химии. Высказал утверждение, что энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле равна нулю (теорема Нернста). Предсказал эффект «вырождения» газа.

Согласно Нернсту, *изменение энтропии  $\Delta S$  стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю*

$$(\Delta S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0).$$

Нернст сформулировал теорему для изолированных систем, а затем М. Планк распространил ее на случай любых систем, находящихся в термодинамическом равновесии.

Как первое и второе начала термодинамики, **теорема Нернста** может рассматриваться как результат обобщения опытных фактов, поэтому ее часто называют ***третьим началом термодинамики:***

***энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю.***

Отсюда следует, что при  $T \rightarrow 0$  интеграл

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение  $S(0) = \text{const}$  или  $S(0) = 0$ , причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.

При  $T = 0$ , внутренняя энергия и тепловая функция системы прекращают зависеть от температуры, кроме того, используя метод термодинамических функций, можно показать, что при  $T = 0$ , от температуры независит коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления и другие параметры системы.

Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле, возможно непрерывное множество микросостояний системы.

Объяснение теоремы Нернста можно дать только на основании квантовомеханических представлений.

**Третье начало термодинамики**  
иногда формулируют следующим образом:

**при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии:**  $dS_{T=0} = 0,$

т.е.  $S_{T=0} = \text{const}$

или

$$S_{T=0} = 0.$$

**Принцип Нернста** был развит Планком, предположившим, что **при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна** (но не равна нулю).

Тогда можно считать, что **при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние:**

$$S_{T=0} = 0,$$

$S = k \ln W$ , а  $W = 1$ , то

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

значит термодинамическая вероятность  $W$  при  $T = 0^\circ$  должна быть равна единице, что *недостижимо*

(*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*<sup>40</sup>)

**Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*).**

Иначе был бы возможен вечный двигатель II рода (какой это двигатель?)