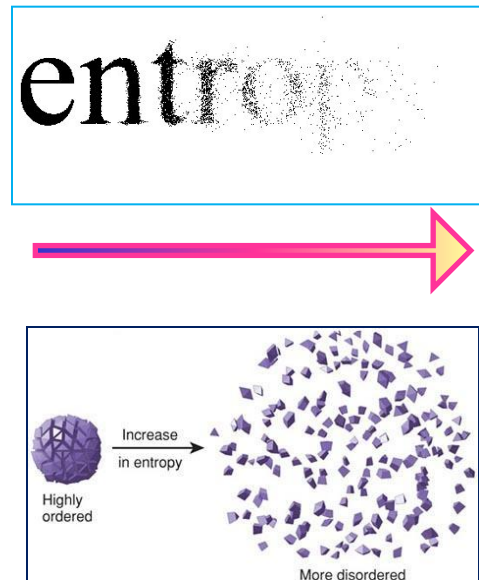


Лекция 56.

Энтропия и ее изменение



Увеличение энтропии

1. Приведённое количество теплоты

Запишем формулу через количество теплоты, подводимой к рабочему телу от нагревателя Q_1 и отдаваемой холодильнику $Q_2 = -Q'_2$ (т.е. количество теплоты, **отданное** рабочим телом, эквивалентно **полученному** им количеству теплоты Q , **со знаком минус**).

$$k = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0$$

Величина

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

называется **приведенным количеством теплоты**, которое численно равно количеству теплоты Q , полученной системой, при абсолютной температуре T , деленной на эту температуру.

- Если **температура** при совершении какого-либо цикла **изменяется** на его протяжении ($T \neq \text{const}$), то все процессы, входящие в этот цикл, нужно **разбить на бесконечно малые участки**, на которых температуру можно считать постоянной, и ввести элементарное приведенное количество теплоты δQ^* :

где δQ - **элементарное количество теплоты**, подведенное к системе, или отведенное от нее, при абсолютной температуре T .

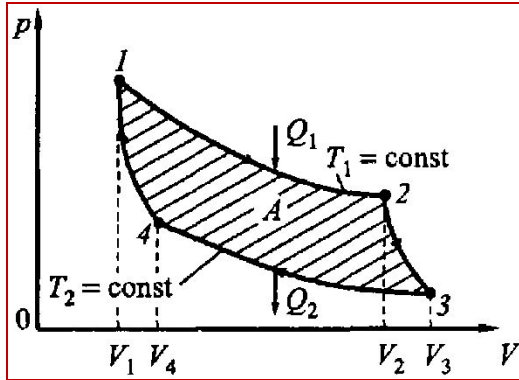
$$\delta Q^* = \frac{\delta Q}{T}$$

- Тогда, если у нас в термодинамическом цикле бесконечное количество элементарных процессов с теплотой δQ , передаваемой рабочему телу тепловой машины, то по всему термодинамическому циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{неравенство Клаузиуса}$$

- **Вывод:** сумма приведенных количеств теплоты δQ^* за цикл для любой термодинамической системы **не может быть больше нуля**.

Энтропия



- Определим приведенную теплоту для обратимого цикла Карно (**изотермические участки** 1-2 и 3-4, **участки адиабатических процессов** 2-3 и 4-1):

$$Q^* = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2}$$

- на **изотермических участках** 1-2 и 3-4 температуры постоянные и равны T_1 и T_2 соответственно, а
- в адиабатических процессах** 2-3 и 4-1 величина $\delta Q = 0$.

- Найдем количества теплоты при изотермических процессах:

Так как из графика для адиабат:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

изотермический участок **1-2**

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

изотермический участок **3-4**

$$|Q_2| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} = \nu R \ln \frac{V_3}{V_4}$$

то **приведенное количество теплоты за цикл равно нулю** ($Q^* = 0$).

$$Q^* = 0 \leftrightarrow$$

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{обр} = 0$$

общее **свойство приведенной теплоты** для любого обратимого цикла

Выражение под интегралом обозначают S и называют **энтропией**: $S = \delta Q/T$.

2. Принцип (закон) возрастания энтропии

- **Элементарное изменение энтропии** для обратимого процесса, таким образом, есть **приведенное количество теплоты**: $dS = \delta Q/T$

$$\rightarrow \Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Вывод: энтропия зависит только от начального и конечного состояний системы.

Таким образом, **энтропия является функцией состояния системы.**

Тогда **важным свойством** интеграла ΔS_{12} является его **независимость от формы контура** (пути), раз этот интеграл определяется только начальным и конечным состоянием системы.

В любом **обратимом процессе** (система переходит из состояния **1** в состояние **1**) энтропия **равна нулю**:

$$\Delta S_{11} = \int_1^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

В любом **необратимом процессе** (система **сама собой** переходит из состояния **1** в состояние **2**) энтропия **больше нуля**:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} > 0$$

- Энтропия как функция состояния системы обладает **уникальным свойством**: энтропия замкнутой системы при любых происходящих в ней процессах не может убывать.
- Она остается постоянной в обратимых процессах и возрастает в необратимых.

Следовательно, имеет место **закон возрастания энтропии**: $\Delta S_{12} \geq 0$

— статистическая формулировка второго начала термодинамики (**неравенство Клаузиуса**).

- Большинство явлений в природе сопровождается **необратимыми процессами**, поэтому **все самопроизвольные процессы имеют такую направленность**, при которой **энтропия замкнутой системы возрастает** и стремится к своему максимально возможному значению, соответствующему **равновесному состоянию**.

4. Энтродпия идеального газа. Изменение энтропии в различных процессах

- Найдем **изменение энтропии идеального газа** при любом произвольном процессе над идеальным газом:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T}$$

$$\Delta S_{12} = \nu C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Вывод: изменения энтропии ΔS_{12} идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 **не зависит от вида процесса.**

При **адиабатическом процессе** $\delta Q = 0$, то $\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$, то есть **адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии.**

Поэтому его называют **изоэнтропийным**.

- При **изохорном процессе** ($V = \text{const}; V_1 = V_2$) изменение энтропия при нагревании тела: $\Delta S_{12} = \nu C_V^M \ln \frac{T_2}{T_1}$
- При **изотермическом процессе** ($T = \text{const}; T_1 = T_2$): $\Delta S_{12} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$
- Изменение энтропия **при плавлении** ($T = \text{const}$): $\Delta S_{\text{пл}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{пл}}} = \frac{Q_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{q_{\text{пл}} m}{T_{\text{пл}}}$
- Изменение энтропия **при парообразовании** ($T = \text{const}$): $\Delta S_{\text{пар}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{кип}}} = \frac{Q_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} = \frac{q_{\text{пар}} m}{T_{\text{кип}}}$

где $q_{\text{пл}} = r$ и $q_{\text{пар}} = \lambda$ – **удельная** теплота плавления и парообразования, соответственно, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $T_{\text{кип}}$ – температура кипения.

Изменение энтропии в изопроцессах

Подытожим изменение энтропии в изопроцессах:

<i>Изохорический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к.	$V_1 = V_2$
<i>Изобарический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к.	$P_1 = P_2$
<i>Изотермический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$	т.к.	$T_1 = T_2$
<i>Адиабатический процесс:</i>	$dQ = 0,$ то $\Delta S = 0,$ изоэнтропийный процесс		

5. Третье начало термодинамики

- Многочисленные опыты показывают, что с понижением температуры во всякой системе наблюдается **тенденция** ко всё **бóльшей степени упорядоченности**.
- Если бы можно было охладить тело до **абсолютного нуля** ($0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$), когда тепловые движения не смогут помешать установлению порядка, то в системе был бы достигнут максимальный порядок и этому состоянию соответствовала бы **минимальная энтропия**.
- **Возникает вопрос:**
 - Как будет вести себя тело при абсолютном нуле, если бы над ним совершалась работа внешними силами (например, было бы приложено давление)?
 - Может ли изменяться энтропия тела, находящегося при абсолютном нуле температуры?

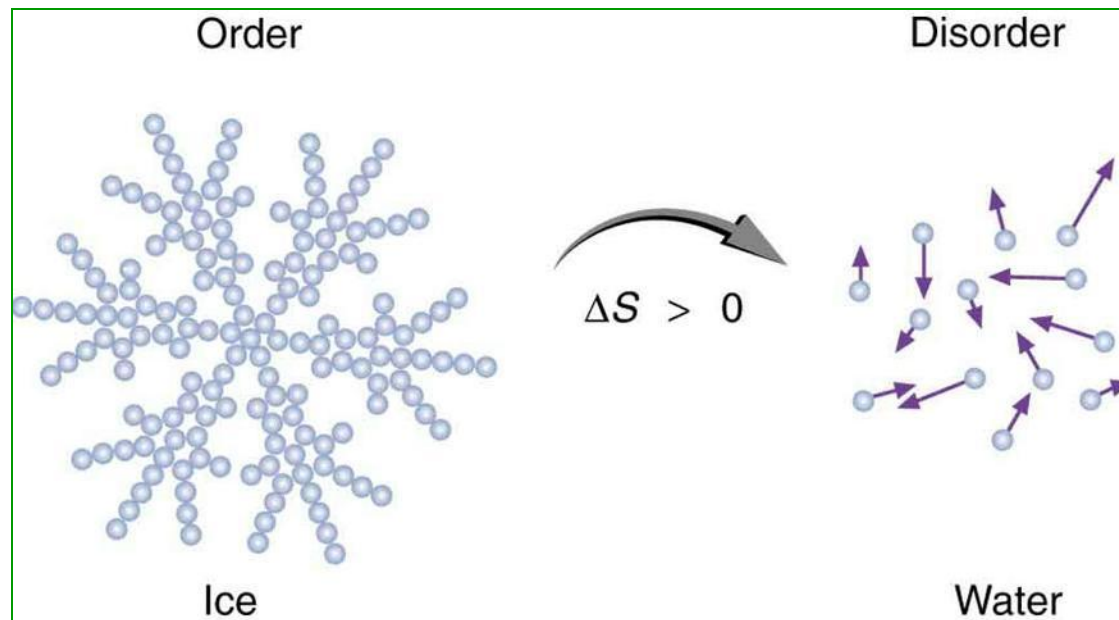
Теорема Нернста (третье начало термодинамики):

при **абсолютном нуле температуры** любые изменения состояния системы происходят **без изменения энтропии**:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S(T, V) = 0$$

- **Следствия:**
 1. **Недостижимость** температуры равной абсолютному нулю, так как при $T \rightarrow 0$ изменение энтропии в процессе охлаждения $\Delta S = (\Delta Q/T) \rightarrow \infty$, что **противоречит** теореме Нернста.
 2. **Невозможность** использования уравнения Клапейрона – Менделеева для описания идеального газа при $T \rightarrow 0$, так как при $T \rightarrow 0$ энтропия не принимает нулевого значения, а **стремится к «- ∞»**, что **противоречит** третьему началу термодинамики.
- Состояние газа при $T \rightarrow 0$ называется **вырожденным состоянием** и для его описания требуется **применение квантовой статистики**.

Спасибо за внимание!



При плавлении льда ($T = \text{const}$) изменение энтропии больше нуля