

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

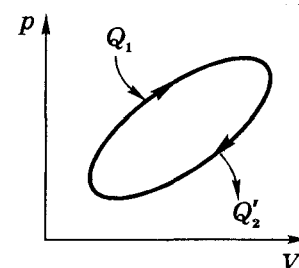
Тепловые машины

Тепловая машина – периодически действующее устройство, преобразующее внутреннюю энергию в механическую работу.

В начале 18 века появились первые паровые машины. Весьма совершенные тепловые машины мощностью в десятки лошадиных сил были созданы к середине 18 века Джеймсом Уаттом (1769 г), Ильею Ползуновым (1763 г). В середине 19 века были созданы двигатели внутреннего сгорания.

С созданием тепловых машин принято связывать начало промышленной революции. Кроме того, исследования, связанные с совершенствованием тепловых машин привели к открытию второго начала термодинамики.

Любая тепловая машина работает по замкнутому циклу. Рабочее тело тепловой машины (обычно газ или жидкость) периодически расширяется и сжимается, получая за цикл от «нагревателя» количество теплоты Q_1 и отдавая «холодильнику» тепло Q_2 . Нагревателем и холодильником называют два тепловых резервуара, один с более высокой температурой, чем другой. Если процесс совершается по часовой стрелке, то работа A , производимая машиной за цикл, положительная и численно равна площади фигуры, ограниченной графиком кругового процесса.



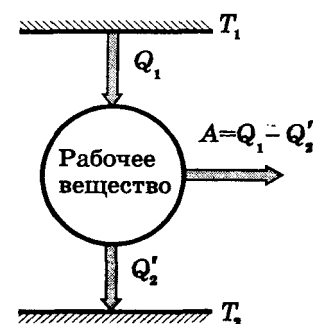
В соответствии с первым началом термодинамики

$$Q_1 - Q_2 = \Delta U + A,$$

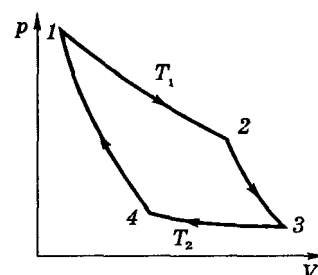
причем изменение внутренней энергии рабочего тела за цикл равно нулю. КПД тепловой машины равно

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

Из различных круговых процессов особое значение имеет цикл Карно, который состоит из двух изотерм и двух адиабат. При изотермическом расширении рабочее тело получает от нагревателя тепло при постоянной температуре T_1 , а при изотермическом сжатии отдает холодильнику тепло при постоянной температуре T_2 . При адиабатическом расширении температура понижается от T_1 до T_2 , а при адиабатическом сжатии температура повышается от T_2 до T_1 .



Французский инженер и физик Сади Карно считается основоположником второго начала термодинамики. В своем сочинении «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (в 1824 году, значительно раньше открытия первого начала ТД Майером, Джоулем и Гельмгольцем) Карно исследовал условия превращения тепла в работу и доказал две теоремы, которые впоследствии привели к открытию второго начала термодинамики.



Первая теорема Карно. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температуры нагревателя и холодильника.

Вторая теорема Карно. Коэффициент полезного действия любой тепловой машины, не превышает коэффициента полезного действия машины, работающей по циклу Карно, при тех же температурах нагревателя и холодильника.

Заметим, что Карно стоял на точке зрения теплорода, и потому ему не удалось дать ясную и четкую формулировку второго начала. Это было сделано только в 1850-51 гг независимо друг от друга немецким физиком Клаузиусом и ирландским физиком Кельвином.

Второе начало термодинамики

Не все процессы, согласующиеся с первым началом термодинамики, возможны. Дополнительные ограничения накладываются вторым началом термодинамики. Оно имеет несколько формулировок.

1. Клаузиус (1850): Невозможны процессы, единственным результатом которых был бы переход тепла от менее к более нагретому телу.

2. Кельвин (1851): Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.

3. Энтропия замкнутой (теплоизолированной) макросистемы не уменьшается – она либо возрастает, либо остается постоянной.

Слово «единственный» в формулировках Клаузиуса и Кельвина является весьма существенным. Приведенные формулировки эквивалентны, из одной неизбежно следует другая. Если за основной постулат 2-го начала ТД принять третье утверждение, то можно как его следствия получить утверждения Кельвина и Клаузиуса.

Энтропия

Понятие энтропии ввел Клаузиус. Энтропия вводится через ее элементарное приращение в виде формулы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

В отличие от теплоты, энтропия является такой же функцией состояния как температура, внутренняя энергия или давление. Полученное системой тепло зависит от процесса перехода из начального состояния в конечное. Вместе с тем, приращение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ не зависит от процесса, а только от начального и конечного состояний.

В интегральной форме соотношение (1) принимает вид

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

Важно, чтобы состояния 1 и 2 были равновесными, а расчет по формуле (2) может проводиться по любому обратимому процессу между состояниями 1 и 2. Введенная таким образом энтропия S определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной.

Свойства энтропии

1. Энтропия – функция состояния.
2. Энтропия – величина аддитивная: энтропия макросистемы равна сумме энтропий ее отдельных частей.
3. Энтропия является мерой хаоса в системе. Это будет показано в дальнейшем.
4. Докажем утверждение Клаузиуса. Предположим, что в изолированной системе холодное тело A передало тепло горячему телу B , причем в окружающих телах никаких изменений не произошло. Тогда энтропия холодного тела уменьшилась на величину $\Delta Q/T_A$, а энтропия горячего тела увеличилась на меньшую величину $\Delta Q/T_B$. Энтропия системы уменьшилась. Следовательно, такой процесс не возможен (доказали формулировку Клаузиуса).

5. Докажем первую теорему Карно. Для квазистатического цикла Карно получаем:

$$S_{\text{нач}} - S_{\text{кон}} = 0 = \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i},$$

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

Следовательно,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{и} \quad \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

6. Докажем вторую теорему Карно. Рассмотрим произвольный квазистатический цикл с максимальной температурой T_{max} и минимальной температурой T_{min} . Тогда:

$$S_{\text{нач}} - S_{\text{кон}} = 0 = \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i}.$$

Пусть за цикл получено от нагревателя тепло Q_1 , а отдано холодильнику тепло Q_2 . Можно записать:

$$0 = \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \geq \frac{Q_1}{T_{\text{max}}} - \frac{Q_2}{T_{\text{min}}}.$$

Следовательно,

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} \quad \text{и} \quad \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}}.$$

Тем самым доказана вторая теорема Карно.

7. Из первой и второй теорем Карно следует, что невозможно создать тепловую машину с кпд, равным 1. Это утверждение эквивалентно формулировке Кельвина второго начала ТД. Если бы не второе начало, то можно было бы создать тепловую машину, отнимающую тепло из океанов и целиком превращающую ее в работу. Такое устройство называют вечным двигателем второго рода. Второе начало ТД утверждает, что такой двигатель невозможен.

8. Все самопроизвольно протекающие процессы в природе сопровождаются увеличением энтропии. Необходимо специальное взаимодействие с окружающей средой, чтобы пре-

пятствовать возрастанию энтропии в замкнутой системе. Наиболее ярким примером могут служить все живые существа.

Энтропия идеального газа

Первое начало термодинамики для обратимых процессов можно записать в виде

$$TdS = dU + pdV. \quad (5)$$

Пусть начальное и конечное состояния газа определяются параметрами p_1, V_1 и p_2, V_2 . Учтем, что $dU = \nu C_V dT$ и $p = \nu RT/V$. Тогда

$$TdS = \nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV,$$

или

$$dS = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{\nu R}{V} dV. \quad (6)$$

Из уравнения состояния $pV = \nu RT$ следует

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и учитывая, что $C_p = C_V + R$, получим

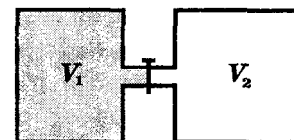
$$dS = \nu C_V \frac{dp}{p} + \nu C_p \frac{dV}{V}.$$

Проинтегрировав, найдем приращение энтропии

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

Приращение энтропии в необратимом процессе.

В одном из двух теплоизолированных сосудов, соединенных трубкой с закрытым вентиляем, находится один моль идеального газа, а в другом сосуде – вакуум. Объемы сосудов V_1 и V_2 . Вентиль открыли, газ заполнил оба сосуда и пришел в состояние термодинамического равновесия. Найдите приращение энтропии в этом процессе.



Решение. Процесс идет без теплообмена и без совершения работы. Следовательно, в соответствии с первым началом термодинамики внутренняя энергия газа не изменилась, то есть конечная температура равна первоначальной. Приращение энтропии найдем, рассматривая обратимый изотермический процесс расширения газа:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 pdV = \frac{RT}{T} \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Энтропия – функция состояния. Этим мы и воспользовались, заменив реальный необратимый процесс простым изотермическим.

Возрастание энтропии при смешении газов.

Пусть в двух половинах теплоизолированного сосуда объемом V находятся два идеальных газа, 1 и 2, разделенных перегородкой. Температура, давление и число молей ν в обеих половинах одинаково. После удаления перегородки начинается необратимый процесс смешения

ния газов. В конце концов, он прекращается, и система приходит в равновесное состояние, в котором оба газа равномерно перемешаны. Температура в конечном состоянии будет такая же, так как система теплоизолирована и газы идеальные. Найдите приращение энтропии в этом процессе.

Решение. Используя результат предыдущего примера, находим, что при $V_1 = V_2$ приращение энтропии каждого газа

$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \nu R \ln 2,$$

а суммарное приращение энтропии системы

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2.$$

Энтропия увеличивается, поскольку процесс смешения газов существенно необратимый.

Последняя формула приводит к парадоксу Гибса. Допустим, что газы 1 и 2 одинаковые. Тогда после удаления перегородки энтропия увеличивается, хотя ясно, что конечное состояние системы ничем не отличается от начального. В этом суть парадокса.

Заметим, что формула $\Delta S = 2\nu R \ln 2$ справедлива только при смешивании различных газов, хотя бы это различие и было сколь угодно малым. Возникающая здесь трудность с предельным переходом в действительности не существует, поскольку число различных атомов конечно, и такой предельный переход построить просто невозможно.

Теорема Нернста (1906). При приближении температуры к абсолютному нулю энтропия макросистемы также стремится к нулю:

$$S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0 \quad (3)$$

Эта теорема не может быть выведена из первых двух начал термодинамики, поэтому ее называют третьим началом термодинамики.

Теперь можно вычислять не только приращение энтропии, но и саму ее величину:

$$S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкость всех макросистем должна стремиться к нулю, иначе интеграл будет стремиться к бесконечности.

Статистический смысл энтропии

Микроскопические и макроскопические состояния. Статистический вес.

В качестве примера рассмотрим закрытый сосуд объема V , в котором находится N одинаковых молекул идеального газа. Чтобы отличать молекулы присвоим им порядковые номера. Мгновенное состояние газа будет описано полностью, если указать положение и скорость каждой молекулы в заданный момент времени. Такое описание называется динамическим.

Однако, если состояние газа характеризовать указанием точных значений координат и скоростей, то вероятность такого состояния будет равна нулю. Нужна более грубая характеристика. Отвлечемся сначала от движения молекул и разобьем весь объем на m одинаковых малых ячеек. Будем считать положение молекулы известным, если указано в какой ячейке она находится. Микросостояние газа задано, если известен «адрес» каждой молекулы, то есть номер ячейки, в которой она находится.

| | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Номер молекулы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Номер ячейки | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx |

Перемещение молекулы из одной ячейки в другую меняет микросостояние. Однако поскольку все молекулы тождественные, то для определения состояния газа не существенно какие именно молекулы находятся в данной ячейке, важно лишь сколько молекул находится в каждой ячейке. Такое состояние называется макросостоянием

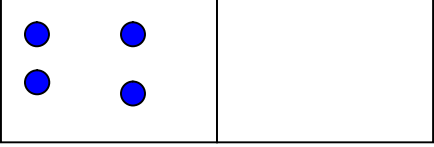
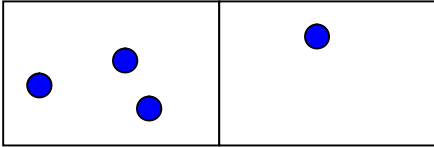
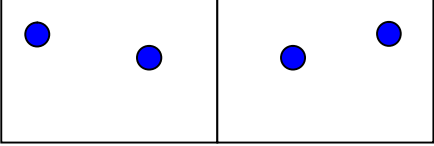
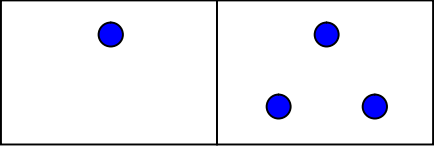
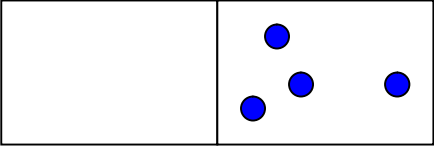
| | | | | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Число молекул в ячейке | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx | xxxxx |

Если любые две молекулы поменять местами, то макросостояние не изменится, а микросостояние будет другим. Поэтому одно и то же макросостояние может реализоваться множеством различных микросостояний.

Статистический вес макросостояния можно определить, как число микросостояний, которым реализуется это макросостояние.

В качестве примера рассмотрим распределение 4-х молекул по двум ячейкам - половинкам сосуда.

:

| Макросостояния | Микросостояния (номера молекул в ячейках) | Статистический вес | Вероятность |
|---|--|-----------------------|-------------|
|  | 1234 0 | 1 | 1/16 |
|  | 123 4 124 3 134 2 234 1 | 4 | 4/16 |
|  | 12 34 13 24 14 23 23 14 24 13 34 12 | 6 | 6/16 |
|  | 1 234 2 134 3 124 4 123 | 4 | 4/16 |
|  | | 1 | 1/16 |

Подведем итоги

1. Задать микросостояние состояние системы — значит определить в данный момент состояние всех ее частиц. В классической физике следует определить координаты и импульсы всех частиц. Микросостояние системы все время изменяется, и наблюдаемыми являются только усредненные характеристики – макропараметры (давление, объем, температура, внутренняя энергия и др).

2. Макросостояние системы определяется совокупностью макропараметров, которые получаются в результате усреднения по различным микросостояниям системы, которые реализуют данное макросостояние.

3. Все микросостояния равновероятны. Поэтому большую часть времени система находится в тех макросостояниях, которым соответствует наибольшее число микросостояний.

4. Статистический вес Ω равен числу микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию. Макросостояние с максимальным Ω называется равновесным.

5. Чем больше статистический вес Ω , тем больше вероятность состояния. При неравновесных процессах система переходит от менее вероятным к более вероятным состояниям.

6. Формула Больцмана

$$S = k \ln \Omega, \quad (5)$$

связывает энтропию со статистическим весом. В соответствии с этой формулой энтропия S характеризует степень беспорядка в макросистеме: состояниям с большим беспорядком отвечает большая вероятность (или статистический вес), чем у более упорядоченного состояния. Логарифм в формуле (5) обеспечивает аддитивность энтропии: статистический вес системы, состоящей из двух независимых подсистем, равен произведению их статистических весов.

8. Смысл второго начала термодинамики состоит в том, что при неравновесных процессах система переходит от менее вероятным к более вероятным состояниям. Поэтому все самопроизвольные процессы в замкнутых макросистемах сопровождаются возрастанием энтропии.

9. С эти связана необратимость реальных самопроизвольных тепловых процессов: они протекают так, что беспорядок в макросистеме увеличивается. С этим связан и тот факт, что любой вид энергии переходит в конце концов во внутреннюю энергию, то есть в состояние, при котором хаос в макросистеме максимален. Это состояние является равновесным, его энтропия максимальна.

Каково бы ни было первоначальное состояние макросистемы (например, газа), будучи теплоизолированной она неизбежно переходит в состояние, при котором распределение молекул по скоростям будет максвелловским, а во внешнем поле еще и больцмановским.

Тепловая смерть Вселенной

Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, на основании второго начала ТД пришел к выводу, что энтропия Вселенной стремится к максимуму. Когда этот максимум будет достигнут, прекратятся все процессы, наступит абсолютное равновесие. Такое состояние было названо тепловой смертью Вселенной.

Позже в общей теории относительности было показано, что благодаря наличию гравитационных полей космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда, однако, не приходя в состояние с максимумом энтропии, в состояние теплового равновесия. Из-за тяготения однородное изотермическое распределение вещества во Вселенной не соответствует максимуму энтропии. Вселенная нестационарна, она расширяется, и первоначально однородное вещество распадается под действием сил гравитации, образуя скопления галактик, сами галактики, звезды и т.д. Эти процессы сопровождаются ростом энтропии – в соответствии со вторым началом ТД.

Другая критика концепции тепловой смерти была дана Больцманом. Больцман обратил внимание на статистическую природу второго закона ТД. Для статистических законов характерны флуктуации – кратковременные отклонения от статистических закономерностей. Отклонение всей Вселенной от термодинамического равновесия является гигантской флуктуацией. Она должна исчезнуть. Тогда наступит тепловая смерть Вселенной. Однако через некоторое время снова возникнет гигантская флуктуация и Вселенная выйдет из состояния тепловой смерти. Затем опять все повторится.