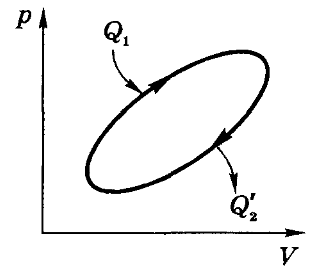
# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

## 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 силы были созданы к середине 18 века Джеймсом Уаттом (1769 г), Ильей 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.



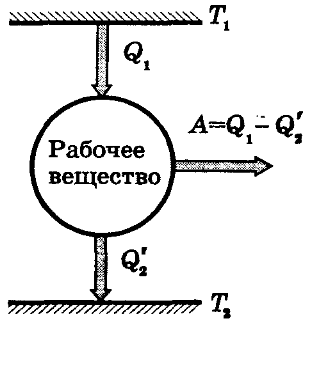

Любая тепловая машина работает по замкнутому циклу. Рабочее тело тепловой машины (обычно газ или жидкость) периодически расширяется и сжимается, получая за цикл от «нагревателя» количество теплоты $Q_1$ и отдавая «холодильнику» тепло $Q_2$. Нагревателем и холодильником называют два тепловых резервуара, 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

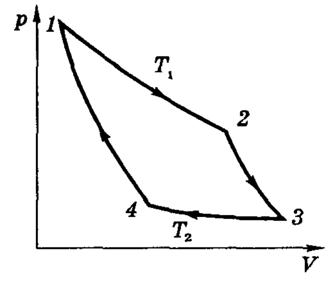
$$Q_1 - Q_2 = \Delta U + A,$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{1}$$

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

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{2}$$

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,

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

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:

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

Следовательно,

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

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

$$TdS = dU + pdV\ . \tag{5}$$

Пусть начальное и конечно 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

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

Из уравнения состояния $pV = \nu RT$ следует

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \tag{7}$$

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

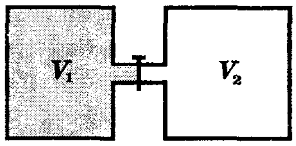
$$dS = \nu C_V \frac{dp}{p} + \nu C_p \frac{dV}{V}\ .$$

Проинтегрировав, найдем приращение энтропии

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

**Приращение энтропии в необратимом процессе.**

В одном из двух теплоизолированных сосудов , соединенных трубкой с закрытым вентилем, 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:

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

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 $\nu$ в обеих половинках одинаково. После удаления перегородки начинается необратимый процесс смешения 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.

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

$$S \to 0 \ \ \text{при} \ \ T \to 0 \tag{3}$$

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:

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

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

## Статистический смысл энтропии

### Микроскопические и макроскопические состояния. Статистический вес.

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.

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

5. Статистический вес $\Omega$ равен числу микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию. Макросостояние с максимальным $\Omega$ называется равновесным.

6. Чем больше статистический вес $\Omega$, тем больше вероятность состояния. При неравновесных процессах система переходит от менее вероятным к более вероятным состояниям.

7. Формула Больцмана

$$S = k \ln \Omega, \tag{5}$$

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 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.