

ДРУГИЙ ТА ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ

1. Математичний вираз другого закону термодинаміки. Ентропія

За теоремою Карно к. к. д. (η) ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно

$$\eta_m = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

В загальному випадку

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

Маємо

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1},$$

або

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

З врахуванням знаків теплоти: $Q_2 = -|Q_2|$, $Q_1 = |Q_1|$,

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

або

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

Відношення кількості переданої теплоти до температури Клаузіус назвав приведеною (до температури) кількістю теплоти. Отримана рівність може бути поширеною на довільний оборотний цикл, якщо розглядати його, як суму достатньо великої кількості елементарних циклів Карно, і сума приведених кількостей теплоти для нього становитиме:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Після переходу до граничного значення, дана рівність переходить в *рівність Клаузіуса (1854 р.)*

Оскільки значення суми не залежить від послідовності станів, то, за пропозицією Клаузіуса, суму можна розглядати, як зміну деякої функції S , названої *ентропією*:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Для рівноважного нециклічного процесу, при переході зі стану *a* до стану *b*, відповідна сума може бути подана у вигляді різниці двох значень названої функції стану – ентропії

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} = S_a - S_b.$$

Таким чином процес теплообміну пов'язується зі зміною ентропії тіл. Закон зміни ентропії є математичним виразом другого закону термодинаміки.

Розглянемо зміну ентропії реальної теплової машини. В результаті теплообміну з нагрівником, згідно попереднім викладкам, зміна її ентропії

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}.$$

Оскільки сума приведених кількостей теплоти для реальної машини більша ніж для ідеальної, то

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} > 0.$$

Тобто

$$\Delta S \geq 0.$$

Можна зробити висновок, що робота теплової машини обов'язково супроводжується збільшенням ентропії.

В загальному випадку можна стверджувати, що ентропія в природних процесах не зменшується, і співвідношення $\Delta S \geq 0$ розглядати, як **математичну форму другого закону термодинаміки**.

Однак, у теплоізольованій системі, при оборотних процесах, ентропія не змінюється. Рівняння адіабати Пуассона можна назвати рівнянням ізоентропії ідеального газу.

На основі аналізу природних процесів Клаузіус сформулював закони термодинаміки у досить виразній формі:

- (1) Die Energie der Welt ist konstant, (2) Die Entropie der Welt sterbt ein Maximum zu
(Енергія Всесвіту є сталою. Ентропія Всесвіту прямує до максимуму).

2. Третій закон термодинаміки

Елементарна кількість теплоти не є повним диференціалом, так як вона не є функцією

стану, оскільки залежить від температурних умов, проте *зміна ентропії*, як відношення кількості переданої теплоти до температури *є функцією стану* і не залежить від шляху переходу (послідовності станів) з початкового стану в кінцевий. Значення ентропії, як і внутрішньої енергії, залежить від вибору нульового рівня.

Для ізотермічного процесу

$$S_T - S_0 = \frac{Q}{T} = \frac{A}{T} = \nu R \ln \frac{V_T}{V_0}.$$

Так як температура газу пропорційна середній кінетичній енергії частинок на один ступінь вільності, то ентропія ідеального газу пропорційна числу частинок, носіїв теплової енергії. В зв'язку з цим нульовому значенню ентропії має відповідати такий стан газу, при якому, відсутній тепловий рух всіх частинок, що має місце при абсолютному нулеві.

Розглянуте ілюструє *третій закон термодинаміки (теорему Нерста)*, який стверджує, що ентропія будь-якої системи прямує до певного значення, яке не залежить від значення інших термодинамічних параметрів.

Ентропію системи при $T = 0$ приймають рівною нулю.

Наслідком третього закону термодинаміки є те, що при прямуванні температури до нуля, теплоємності системи c_{MP} , c_{MV} , а також коефіцієнти об'ємного розширення та тиску прямують до нуля.

З використанням поняття ентропії перший закон термодинаміки може бути записаний у вигляді

$$T\Delta S - \Delta^1 A = \Delta U + \Delta W,$$

де W – всі види енергії, крім внутрішньої.

$$T\Delta S - p\Delta V = \Delta U + \Delta W,$$

або при $p = \text{const}$, та $T = \text{const}$

$$\Delta (U + pV - TS) = -\Delta W = \Delta F.$$

$U + pV - TS = F$ – є характеристичною функцією стану, яка називається *вільною енергією системи*.

$U + pV = I$ – є також функцією стану системи, яка називається *ентальпією*.

Ентальпію зручно використовувати при біжучому зміні стану речовини, наприклад при розрахунку теплоти потрібного для пароутворення.

3* .Зв'язок ентропії з імовірністю стану

Розглянемо об'єм V_i , який є частиною деякого об'єму V .

Імовірність того, що частинка знаходиться в частинному об'ємі

$$\Omega(V_i) = \frac{V_i}{V},$$

оскільки всі випадки знаходження однієї з нерозрізнюваних частинок в будь-якій з однакових частин об'єму є рівноможливими у відповідності до принципу хаотичності (випадковості) розподілу.

Імовірність розміщення (стану системи N частинок)

$$\Omega = \left(\frac{V_i}{V}\right)^N.$$

Обчислимо зміну ентропії в ізотермічному процесі

$$\Delta S = \frac{Q_T}{T}.$$

Але за першим законом термодинаміки для ізотермічного процесу ($\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0$)

$$Q_T = A_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{N}{N_A} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1).$$

Але

$$\Omega_1 = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N$$

та

$$\Omega_2 = \left(\frac{V_2}{V}\right)^N$$

є імовірностями знаходження N частинок в об'ємі V_1 та V_2 з об'єму V .

Отже

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N,$$

звідки

$$N \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}.$$

Підставивши останнє в (1), матимемо

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1.$$

В підсумку маємо **формулу Больцмана**

$$S = k \ln \Omega,$$

яка пов'язує ентропію з імовірністю стану системи.

ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА

$$S = k \ln \Omega$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \quad \Delta S = \frac{Q_T}{T} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Пам'ятник на могилі
Больцмана