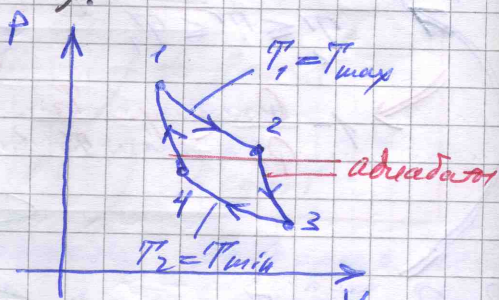
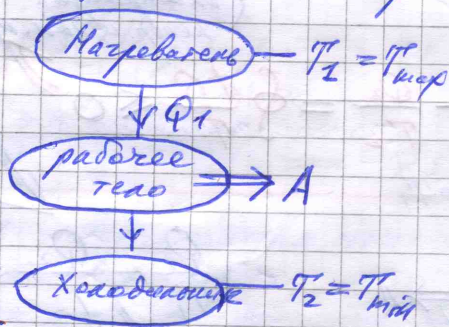


Лекция 27. Различные формулировки второго начала термодинамики и их эквивалентность. Энтропия и второе начало термодинамики. Энтропия и вероятность.

§ 1. Различные формулировки второго начала термодинамики и их эквивалентность.

Ввиду большой важности для физики 2^{го} начала термодинамики приведем его различные формулировки, эквивалентные друг другу.

1°. Формулировка Карно (1792-1832).



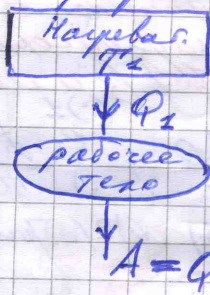
Цикл Карно

К.п.д. η любой тепловой машины, работающей при перепадах температур $T = T_1 \leq T \leq T_2 = T_{max}$, превосходит к.п.д. идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно при том же перепаде температур:

$$\eta_{\text{любой}} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

знак равенства достигается, если данная машина является идеальной и работает по циклу Карно.

2°. Формулировка Миллера-Планка (1856-1940) (1858-1947)



Невозможен вечный двигатель второго рода, который бы все тепло Q_1 , полученное от нагревателя, превращал бы в работу $A = Q_1$.

Подчеркнем, что вечный двигатель 2^{го} рода вовсе не запрещен первым началом термодинамики, согласно которому

$$\oint dE = \oint \delta Q_{\text{сист}} - \oint \delta A_{\text{сист}} = 0$$

и все тепло за цикл н. б. бы превращено в работу

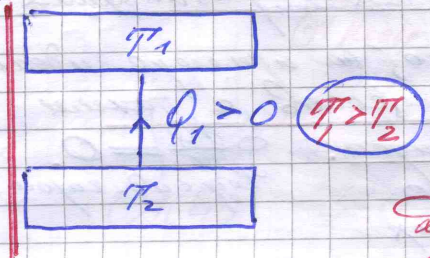
$$\oint \delta Q_{\text{сист}} = \oint \delta A_{\text{сист}}$$

3°. Формулировка Клаузиуса (сама одна) (1822-1888)

В предыдущей лекции были приведены две формулировки Клаузиуса 2^{го} начала термодинамики:

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ (для любого цикла) $\iff (\Delta S)_{\text{теплож. сист.}} \geq 0$ (для любого теплового процесса)

Справедлив лишь одна формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики:



Невозможна передача тепла $Q_1 > 0$ от менее нагретого тела к более нагретому без каких-либо изменений в окружающей среде.

Даже в случае цикла Карно, как было показано выше:

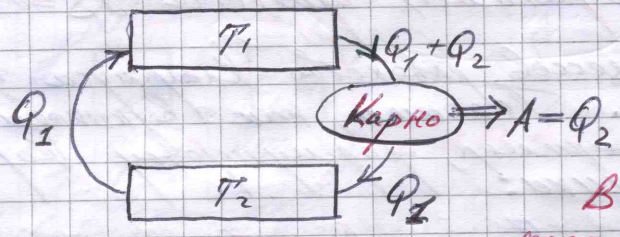
$$\eta_k = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow Q_1 = A \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

т.е. для передачи тепла Q_1 необходимо совершить работу $A = Q_1 - Q_2$ и отнять кол-во тепла Q_2 у холодного тела с T_2 .

Покажем, например, что 2° и 3° эквивалентны. Для этого будем использовать следующие эквивалентные утверждения: (Матем. логика!)

$$A \rightarrow B \iff TB \rightarrow TA \quad \text{в } \textcircled{B}$$

Пусть нарушается формулировка 3° Клаузиуса, т.е. справедливо T_3 , отрицаемое 3°. Устроим в таком случае следующий циклический процесс:



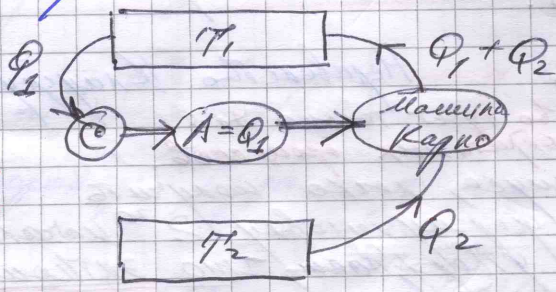
Включим ид. машину Карно вместе (параллельно) с холодильником, передающим Q_1 от $T_2 < T_3$

В результате выполнения показанного слева цикла количество тепла Q_2 , взятое от нагрев, будет полностью превращено в работу, т.е. η

$$T_3 \Rightarrow T_2, \text{ а значит,}$$

доказано, что из 2° следует 3°.

Пусть теперь нарушается формулировка 2° Томсона-Планка т.е. тепло от тела с T_1 , нагревателя, целиком превращ. в работу:



Включим ид. тепл. машину Карно параллельно данному двигателю 2° рода

В результате выполнения показанного слева цикла количество тепла Q_2 , взятое от холодильника будет передано более нагретому телу без каких-либо изменений в окружающей среде, т.е. η

$$T_2 \Rightarrow T_3, \text{ т.е. доказано,}$$

что из 3° следует 2°

Итак, доказано, что формулировки 2° и 3° эквивалентны.

$$2 \iff 3$$

§ 2. Энтропия и второе начало термодинамики.

Рост энтропии в процессах выравнивания.

В предыдущей лекции было показано, на примере и идеального газа, что в случае обратимых процессов с теплым газом справедливо равенство Клаузиуса: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$.

Такое утверждение было обобщено Клаузиусом на случай произвольных обратимых процессов с любой макроскопической системой.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \iff \int \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

$\forall \Gamma$ -образного цикла процесса в любой макросист. (M) (незав. от способа обратимого перехода от (1) к (2))

Или, при (1)2 \rightarrow (2)1, в дифференциальной форме:

$$dQ_R = T dS, \quad dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (R - \text{обратимый reversible} = \text{обратимый})$$

Существует функция состояния вещества S -энтропия, такая, что для любых обратимых процессов $dS = dQ_R/T$.

В случае необратимых процессов равенство Клаузиуса замещается на неравенство Клаузиуса. Рассмотрим, как возникает неравенство Клаузиуса, используя, например, формулировку Карно 2^{го} начала термодинамики:

$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$T_{\text{min}} = T_2 \leq T \leq T_1 = T_{\text{max}}$ — обмен теплотой между температурами

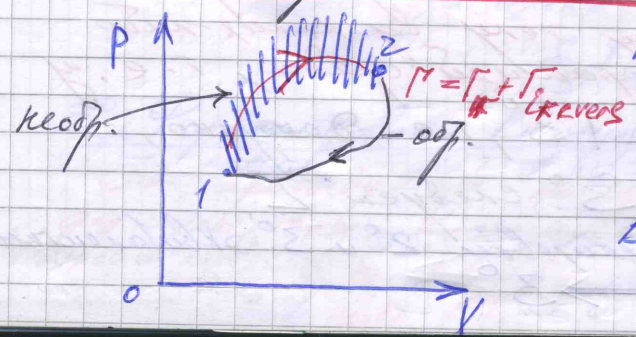
Клаузиус открыл формулировку 2^{го} начала термодинамики в форме неравенства:

При любых циклических процессах, обратимых и необратимых, с произв. термод. макросистемами справедливо неравенство:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad \text{Неравенство Клаузиуса.}$$

$(\forall \Gamma$ -коор. цикла) равенство будет только для обратимых процессов.

Итак, используя неравенство Клаузиуса, мы получили ещё одну, энтропийную формулировку 2^{го} начала термодинамики, которая утверждает, что энтропия теплоузел. систем не убывает.



Рассмотрим цикл, состоящий из обратимого перехода (показан стрелочкой) от сост. (1) в сост. (2) и обратимого перехода от (2) в (1). В целом, для всего цикла справедливо нер-во Клаузиуса?

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1) \text{ (коол)} } \frac{\delta Q}{T} + \int_{(2) \text{ (оол)} } \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow$$

$$\rightarrow \int_{(1) \text{ (ir)}} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{(2) \text{ (r)}} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\text{def}}{=} S_2 - S_1 = (\Delta S)_{\text{revers}} = (\Delta S)_{\text{irrevers}}$$

(NB)
т.к. S - гласне!
состояние!

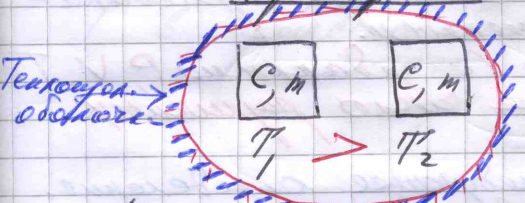
Предположим теперь, это обратимый (irreversible) процесс и (16)2
происходит в условиях теплоизоляции, т.е. $\delta Q_{\text{ir}} = 0$, тогда
из последнего утверждения получаем:

$$(\Delta S)_{\text{irreversible}} \geq 0,$$

т.е. энтропия теплоизолиров. системы не убывает!
Полное неравенство указывает на направление процессов,
происходящих в природе, а именно, что в теплоизол.
системах энтропия в процессах возрастания не убывает.

Приведем простые примеры роста энтропии в процессах
возрастания в теплоизол. системах.

Пример 1



$$\rightarrow \Delta S = -\frac{cm\Delta T}{T_1} + \frac{cm\Delta T}{T_2} =$$

$$\Delta Q_1 = -cm\Delta T < 0, \quad \Delta Q_2 = cm\Delta T > 0$$

$$= cm\Delta T \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

Приводим в контакт
более нагр. тело с
менее нагр.

нагретое тело отдает тепло,
более холодное тело тепло получает.

Пример 2



$$\rightarrow \Delta S = (P_1 \Delta V - P_2 \Delta V) / T = \frac{(P_1 - P_2) \Delta V}{T} \geq 0$$

$$P_1 > P_2, \quad T = \text{const}$$

Рассмотрим также процесс Тей-Льюсака свободного расширения
ид. газа из объема V в пустой объем V (такой же)



Перегородку убираем, и газ свободно расширяется из V в 2V
в условиях теплоизоляции:

$$\delta Q = dE + PdV \Rightarrow \Delta Q = 0 = \Delta E + 0 = \Delta A$$

т.е. газ расширяется свободно, $\Delta A = 0$;

$$E_{\text{ид.газ}} = \nu R \frac{1}{2} T, \quad \Delta E = 0 \Rightarrow T = \text{const}$$

Именно обратимый процесс расширение газа в пустой
объем, процесс конечное состояние газа имеет ту же
температуру, что и начальное. Для обратимого процесса
замедленного расширения процесс на обратимой ширин-
теске, приводящий к тому же конечному состоянию,
это и обратимый процесс.

Так как энтальпия является q -цией состояния, то

$$\Delta S_{\text{(irreversible)}} = \Delta S_{\text{(reversible)}} \quad \left(p = \frac{\nu R I}{V} \right) \int_V^{2V} \frac{\nu R dV}{V} = \nu R \ln \frac{2V}{V} > 0$$

при $T = \text{const}$,
 $V \rightarrow 2V$

ё изменение подготавливается с помощью обратного процесса, ведущего к тому же конечному состоянию $(S(2V, T))$, что и такой необратимой. Непосредственной расчёт показывает, таким образом, что энтальпия в рассматриваемом процессе T -функция возрастает.

3. Энтальпия и вероятность.

Термодинамическое состояние термодинамической макросистемы, находящейся в термодинамическом равновесии — это макросостояние, характеризуемое значениями нескольких термодинамических параметров, например, давлением P , объемом V , температурой T и т.д. Состояние этой же макросистемы можно охарактеризовать и более детально — микроскопически, задавая, например, значения координат и скоростей (или импульсов) всех микрочастиц системы в данный момент времени. Ясно, что микросостояние системы с течением времени непрерывно изменяется, в то время как макросостояние системы при термодинамическом равновесии остаётся неизменным.

Данному макросостоянию системы (с заданными P, V, T) очевидно, соответствует очень большое число различных микросостояний системы.

В связи со сказанным примем следующее определение. Определение Термодинамическая вероятность, или термодинамический вес W данного термодинамического макросостояния — это число $W \gg 1$ различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы.

Определение Пусть $\sum_{\{W\}} W$ — полное число различных микросостояний, соответствующих $\{$ различным макросостояниям $\}$; отношение

$$P = \frac{W}{\sum_{\{W\}} W} < 1$$

является просто вероятностью данного макросостояния. Очевидно, сумма всех таких вероятностей равна единице:

$$\sum_{\{W\}} P = \sum_{\{W\}} \frac{W}{\sum_{\{W\}} W} = 1$$

соотношение нормировки для вероятностей

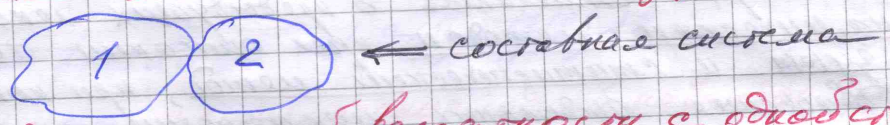
Великий австрийский физик Людвиг Больцман (1844-1906) установил замечательную связь между термодинамической вероятностью W (или вероятностью P) и энтальпией данного макросостояния:

$$S = k_B \ln W, \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К}$$

Часто пишут $S = k_B \ln P$, если, что ΔS при обеих

определенных, т.е. изменение энтропии, одно и то же, покажем, как эмпирически можно обосновать формулу Больцмана.

Рассмотрим две макросистемы (1) и (2), образующие из них составную систему. Определим состояние этой системы, перемещая



концепция термодинамической вероятности с одной стороны и энтропии, с другой стороны.

Вероятность

Энтропия

$W_{12} = W_1 \cdot W_2$ — вероятность — мультипликативная величина

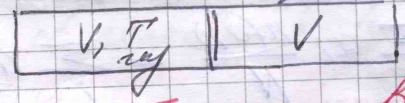
$S_{12} = S_1 + S_2$ — энтропия — аддитивная величина

$\rightarrow \ln W_{12} = \ln W_1 + \ln W_2 \iff S_{12} = S_1 + S_2$

\rightarrow аналогия Больцмана

$S = k \ln W$, k — нек-ая константа пропорциональности

Получим k , сравнивая изменение энтропии, полученное в процессе Тей-Мюссера свободного расширения газа в вакуум $(V, T) \rightarrow (2V, T)$, рассчитанное двумя способами.



В терминах вероятностей:

В рамках термодинамики

$P_{10} = \frac{V}{2V} = \frac{1}{2}$, $P_{N0} = \frac{1}{2^N}$ — вероятность

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

обнаружить одну частицу, N частиц в объеме V , но сравнить с полным объемом $2V$.

$P_{1t} = \frac{2V}{2V} = 1$, $P_{Nt} = \left(\frac{2V}{2V}\right)^N = 1$

— вероятность обнаружить одну частицу, N частиц во всем объеме $2V$ в момент t после расширения

Сравниваем изменение энтропии, вычисленное двумя способами.

Ищем для ΔS выражение:

$\Delta S = k \ln W_t - k \ln W_0 = k \ln \frac{W_t}{W_0} \iff \Delta S_{\text{термод}} = \nu R \ln 2$
 $= k \ln \frac{P_t}{P_0} = k \ln \left(\frac{2^N}{1}\right) = \nu k_B N_A \ln 2$
 $= k_B N \ln 2$

$\rightarrow k = k_B \Rightarrow$ формула Больцмана, н.пош. обоснована.