

41. Энтропия.

Количество тепла δQ , которое должно быть доставлено системе или отнято у неё при переходе от одного состояния в другое, не определяется однозначно начальным и конечным состояниями, но существенно зависит от способа осуществления этого перехода (δQ не является функцией состояния системы).

Однако, *приведенное количество теплоты* — отношение теплоты δQ к температуре T системы при бесконечно малых изменениях состояния системы — есть функция состояния системы. В любом обратимом круговом процессе

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Следовательно, подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Энтропией S называется функция состояния системы, дифференциалом которой является $\delta Q/T$:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Т.о. первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ можно записать в виде

$$TdS = dU + \delta A,$$

откуда $\delta A = TdS - dU = d(TS) - SdT - dU = -d(U - TS) - SdT = -dF - SdT$

Функция $F = U - TS$ является функцией состояния системы и называется *энергией Гельмгольца* или *свободной энергией*.

46. Третье начало термодинамики.

Третье начало термодинамики — теорема Нернста–Планка — постулирует поведение термодинамических систем при нуле Кельвина (абсолютном нуле): энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Теплоемкости C_V и C_P при $T = 0 \text{ K}$ равны нулю, поскольку:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad C = \frac{dQ}{dT}, \quad S(p = \text{const}, T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT, \quad S(V = \text{const}, T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT$$

Термодинамической вероятностью или **статистическим** весом макросостояния W - называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

Термодинамическая вероятность W - максимальна, когда система находится в равновесном состоянии.

В состоянии равновесия и термодинамическая вероятность максимальна, и энтропия максимальна. Понятие *энтропии* впервые было введено для определения меры необратимого рассеивания энергии, меры отклонения реального процесса от идеального.

Энтропия S – аддитивная величина: $S = \sum_{i=1}^n S_i$, где $\sum_{i=1}^n S_i$ - сумма энтропий тел, входящих в систему.

Вероятность сложного события, есть произведение вероятностей состояний:

$W = W_1 W_2,$		
----------------	--	--

где W_1 – первое состояние; W_2 – второе состояние.

Аддитивной величиной является логарифм термодинамической вероятности:

$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$		
--	--	--

Поэтому Л. Больцман предложил:

$S = k \ln W,$	
----------------	--

где k – коэффициент Больцмана. С этой точки зрения энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.

Связь между S и W позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики: наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.

Энтропия – вероятностная статистическая величина. Утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность. Её увеличение вероятно, но не исключаются флуктуации.

Статистическое обоснование второго начала термодинамики

Флуктуации возникают в любых термодинамических системах. Для равновесных систем вероятность возникновения флуктуаций зависит от их величины — чем больше флуктуация, тем меньше вероятность ее возникновения. Поэтому, всякий самопроизвольный необратимый процесс, переводящий систему из неравновесного состояния в равновесное, с гораздо большей вероятностью возникает в природе, чем обратный ему процесс. Необратимыми являются процессы, вероятность протекания которых в прямом направлении выше, чем в обратном. Термодинамической величи-

ной, характеризующей направление протекания самопроизвольных термодинамических процессов, является энтропия. Поэтому наиболее вероятному состоянию соответствует максимум энтропии.

Установим связь между значением энтропии некоторого состояния, и вероятностью возникновения этого состояния. Пусть имеется сосуд объемом V_0 , внутри которого находится одна молекула. Будем считать, что вероятность нахождения молекулы в любом месте сосуда одинакова. Вероятность того, что частица будет обнаружена внутри объема $V < V_0$ внутри сосуда, равна $P(1) = V/V_0$. Если в сосуде N частиц, то вероятность их одновременного обнаружения в объеме V

$$P(N) = (V/V_0)^N$$

Если теперь выделить два объема V_1 и V_2 , то отношение вероятностей того, что все молекулы газа находятся в указанных объемах равно:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N.$$

Приращение термодинамической энтропии, при изотермическом расширении идеального газа от состояния с объемом V_1 до состояния с объемом V_2 равно

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} R \frac{dV}{V} = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right).$$

Здесь мы учли, что $\frac{M}{\mu} R = \nu N_A k = Nk$.

Таким образом, переход термодинамической системы из состояния, имеющего меньшую вероятность P_1 в состояние с большей вероятностью P_2 приводит к возрастанию энтропии. Для однозначного определения энтропии, удовлетворяющего третьему началу термодинамики, немецким физиком-теоретиком М. Планком было

предложено использовать вместо вероятности состояния P его *статистический вес* G , значение которого пропорционально вероятности: $G \sim P$ и выражается целым положительным числом равным количеству равновесных микросостояний, с помощью которых может быть реализовано рассматриваемое макросостояние.

Если частицы системы могут с равной вероятностью P принимать некоторое количество K дискретных состояний и число частиц в системе равно $N \gg K$, то

$$G = K^N P.$$

В наименее вероятном случае, когда все частицы сосредоточены в одном состоянии, $G=1$, а $P=K^{-N}$.

В общем случае, если в K состояниях находятся N_1, N_2, \dots, N_K частиц,

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!};$$

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!} K^{-N},$$

где $N = N_1 + N_2 + \dots + N_K$.

Переход к статистическому весу позволяет записать соотношение:

$$S = k \ln G.$$

Это выражение называется *формулой Больцмана*, согласно которой энтропия термодинамической системы со статистическим весом $G=1$ равна нулю (минимальна), а в состоянии с максимальным статистическим весом максимальна.

Статистическая энтропия аддитивна: если система может быть разделена на две не взаимодействующие подсистемы, со статистическими весами G_1 и G_2 , то ее статистический вес G равен $G = G_1 G_2$. При этом энтропия равна

$$S = k \ln G = k \ln(G_1 G_2) = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Следовательно, статистическая энтропия макроскопической системы, состоящей из не взаимодействующих подсистем, равна сумме энтропий этих подсистем.

Переход к статистическому весу позволяет записать соотношение:

$$S = k \ln G.$$

Это выражение называется *формулой Больцмана*, согласно которой энтропия термодинамической системы со статистическим весом $G=1$ равна нулю (минимальна), а в состоянии с максимальным статистическим весом максимальна.

Статистическая энтропия аддитивна: если система может быть разделена на две невзаимодействующие подсистемы, со статистическими весами G_1 и G_2 , то ее статистический вес G равен $G = G_1 G_2$. При этом энтропия равна

$$S = k \ln G = k \ln(G_1 G_2) = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Следовательно, статистическая энтропия макроскопической системы, состоящей из не взаимодействующих подсистем, равна сумме энтропий этих подсистем.

Свойство **аддитивности** энтропии позволяет описывать состояния макроскопической системы, не находящейся в равновесии, путем её разбиения на достаточно большое число подсистем, которые можно считать находящимися в состоянии *локального равновесия*. Такой подход дает возможность распространить результаты равновесной термодинамики на системы, находящиеся в неравновесном состоянии, но которые можно представить как состоящие из некоторого числа равновесных подсистем.

Применим неравенство Клаузиуса для описания необратимого кругового термодинамического процесса, изображенного на рис 1.6.

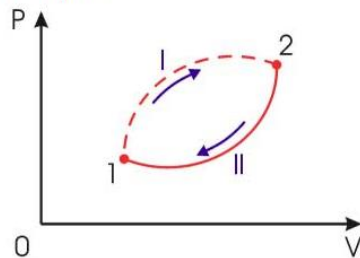


Рис. 1.6.

Необратимый круговой термодинамический процесс

Пусть процесс $1 \xrightarrow{\text{I}} 2$ будет необратимым, а процесс $2 \xrightarrow{\text{II}} 1$ - обратимым. Тогда неравенство Клаузиуса для этого случая примет вид

$$\int_{1 \xrightarrow{\text{I}} 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \xrightarrow{\text{II}} 1} \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (1.48)$$

Так как процесс $2 \xrightarrow{\text{II}} 1$ является обратимым, для него можно воспользоваться соотношением (1.46), которое дает

$$\int_{2 \xrightarrow{\text{II}} 1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2. \quad (1.49)$$

Подстановка этой формулы в неравенство (1.48) позволяет получить выражение

$$S_2 - S_1 > \int_{1 \xrightarrow{\text{необр}} 2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.50)$$

Сравнение выражений (1.46) и (1.50) позволяет записать следующее неравенство

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.51)$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.51)$$

в котором знак равенства имеет место в случае, если процесс $1 \rightarrow 2$ является обратимым, а знак больше, если процесс $1 \rightarrow 2$ - необратимый.

Неравенство (1.51) может быть также записано и в дифференциальной форме

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.52)$$

Если рассмотреть адиабатически изолированную термодинамическую систему, для которой $\delta Q = 0$, то выражение (1.52) примет вид

$$dS \geq 0 \quad (1.53)$$

или в интегральной форме

$$S_2 \geq S_1. \quad (1.54)$$

Полученные неравенства выражают собой *закон возрастания энтропии*, который можно сформулировать следующим образом:

В адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.