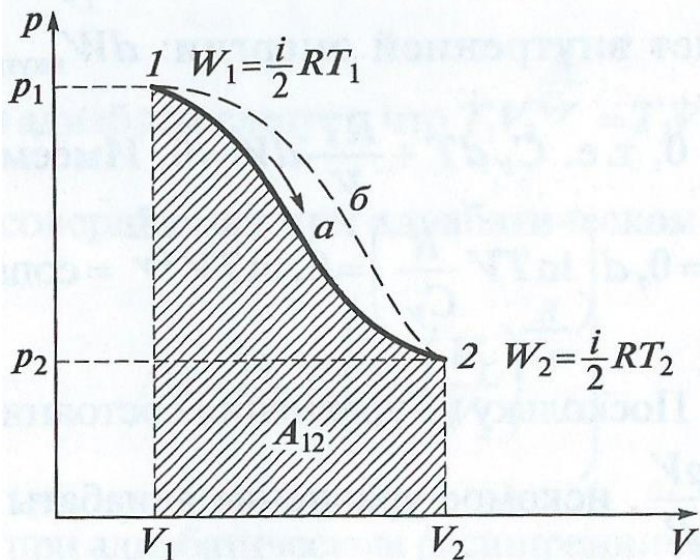


Тема лекции:

Энтропия и ее свойства

Внутренняя энергия – функция состояния



Вернемся к внутренней энергии $W_{\text{внутр}}$. Это - однозначная функция состояния, в точке 1 (см. рис.) внутренняя энергия равна W_1 , в точке 2 – W_2 . Если мы идем по пути $1 \rightarrow б \rightarrow 2$

$$\int_1^2 dW = W_2 - W_1$$

Если мы идем по пути $2 \rightarrow а \rightarrow 1$

$$\int_2^1 dW = W_1 - W_2$$

Для полного замкнутого цикла

$$\oint dW = W_2 - W_1 + W_1 - W_2 = 0$$

Энтропия – функция состояния

Теперь мы имеем $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

Это значит, что существует *еще одна однозначная функция состояния*, величина которой не зависит от того, каким путем система переходит из состояния 1 в состояние 2. Эта функция называется **энтропия**. Существование такой функции – первая часть современной формулировки второго закона термодинамики.

Энтропия – функция состояния

Если система обратимым образом переходит из состояния 1 (p_1, V_1, T_1) в состояние 2 (p_2, V_2, T_2), то, независимо от траектории перехода на $p - V$ диаграмме

$$\Delta W = W_2 - W_1 = \int_1^2 (dQ - pdV)$$

и

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dW + pdV}{T}$$

В качестве примера определим изменение энтропии при обратимом изменении состояния идеального газа. Имеем: $dW = C_V dT$, $p = RT/V$. Поэтому

$$\Delta S = C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

то есть энтропия увеличивается с увеличением объема газа и его температуры.

Энтропия – функция состояния

Если обратимое расширение газа происходит изотермически – при постоянной температуре, первое слагаемое обращается в нуль.

Из существования энтропии следует невозможность получения полезной работы с помощью тепловой машины, работающей при постоянной температуре, т.е. в отсутствие холодильника. Действительно, для любого обратимого цикла работа $\Delta A = \Delta Q$. Но

$$\Delta A = \oint dQ = \oint T_0 dS = T_0 \oint dS = 0$$

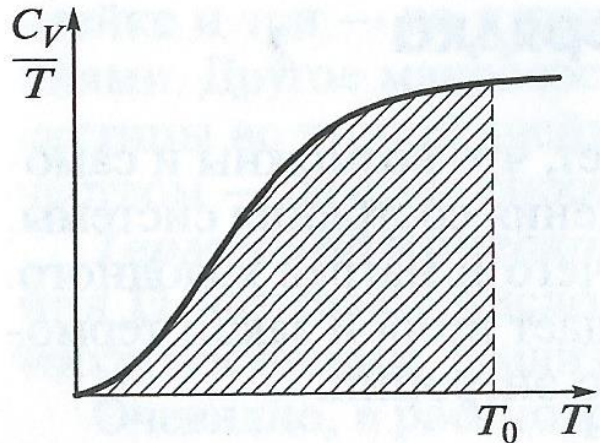
поскольку энтропия – однозначная функция состояния.

Как измерить энтропию?

Как можно измерить энтропию? В справочниках можно найти значение энтропии различных химических соединений при различных температурах. Чтобы измерить температуру, нам нужен термометр; чтобы измерить энтропию, нужен калориметр – прибор для измерения теплоемкости вещества. Действительно, как уже было показано выше, теплоемкость $C = \frac{dQ}{dT}$, но $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V dT}{T}$ если $V = const$, и, интегрируя от 0 до некоторой температуры T_0 , получаем

$$S_{T=T_0} - S_{T=0} = \int_0^{T_0} \frac{C_V dT}{T}$$

Как измерить энтропию?



Измерение теплоемкости веществ в интервале температур от весьма низких температур до T_0 – стандартная процедура. Кроме того, энтропия любого вещества при $T = 0$ равна нулю – это утверждение часто называют **третьим законом термодинамики**. Измеряя теплоемкость вещества, мы легко можем определить площадь под зависимостью $\frac{C_V}{T}$ от T (см. рис.) – это и будет энтропия при температуре T_0

$$S_{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C_V}{T} dT$$

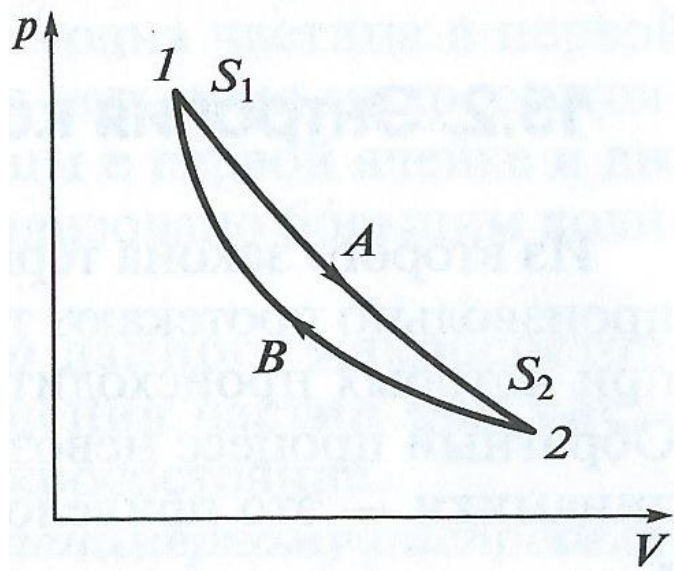
Возрастание энтропии

Вернемся к теореме Карно и займемся второй частью второго закона термодинамики. Рассмотрим цикл $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, часть которого $1 \rightarrow A \rightarrow 2$ проходит **необратимым** образом между температурами T_1 нагревателя и T_2 – холодильника (рис.). В этом случае, согласно теореме Карно,

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

то есть

$$\frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

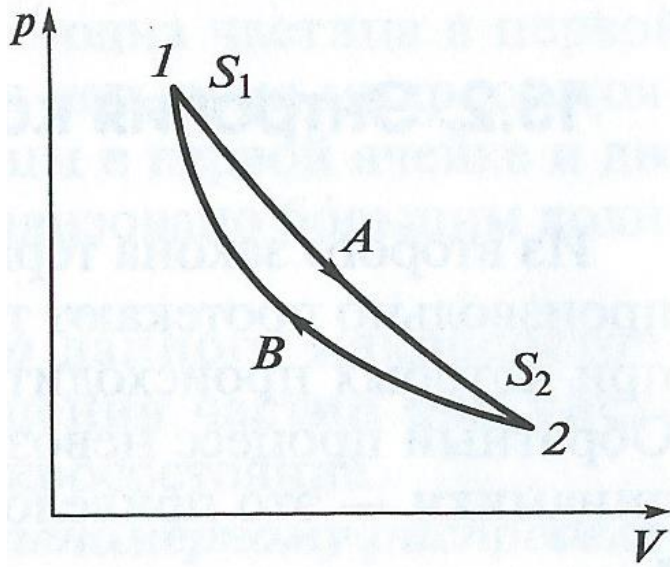


Возрастание энтропии

Проведя все те же рассуждения, что мы имели для равновесных процессов $\oint \frac{dQ}{T} = 0$, теперь мы будем иметь $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ - для цикла с элементами необратимости.

Пусть в состоянии 1 энтропия S_1 , в состоянии 2 энтропия S_2 , и процесс 1 - A - 2 проводится необратимым образом (см. рис.), а обратный процесс 2 - B - 1 - обратимым. Тогда

$$\oint \frac{dQ}{T} = (A) \int_1^2 \frac{dQ}{T} + (B) \int_2^1 \frac{dQ}{T} = (A) \int_1^2 \frac{dQ}{T} + (S_1 - S_2) < 0$$



Возрастание энтропии

Смысл этой добавки понять не очень просто, но в ней содержится огромное количество информации.

Важно: Пусть какой-либо процесс протекает в условиях адиабатической изоляции системы. Тогда в любой точке процесса $dQ = 0$.

В начальном состоянии системы энтропия S_1 , в конечном состоянии – S_2 .

Если процесс равновесный, то $S_2 - S_1 = 0$, $S_2 = S_1$,

Если процесс неравновесный, то $S_2 - S_1 = \delta S > 0$.

То есть при необратимом процессе энтропия изолированной системы всегда возрастает.

Возрастание энтропии

В качестве примера рассмотрим необратимый процесс, состоящий из обмена теплотой между двумя системами, имеющими различную температуру T_1 и T_2 , $T_1 > T_2$. Системы 1 и 2 – в тепловом контакте друг с другом, но изолированы от внешней среды – не получают тепла, не совершают работы, то есть $W = const$.

За время dt от системы 1 к системе 2 переходит количество тепла dQ .

Как изменяется энтропия всей системы?

Для системы с температурой T_1 $dS_1 = -\frac{dQ}{T_1}$, для системы с температурой T_2 $dS_2 = \frac{dQ}{T_2}$

Суммарное изменение энтропии всей системы в целом

$$dS = dS_1 + dS_2 = dQ \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = dQ \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0$$

так как $T_1 > T_2$.

Итак, при переходе теплоты от системы 1 к системе 2 энтропия всей системы возрастает, и этот рост продолжается, пока вся система в целом не придет к равновесию. В состоянии равновесия перепад температуры исчезает, и она становится полностью однородной.

Энтропия как мера беспорядка

Из второго закона термодинамики следует, что возможны и самопроизвольно протекают только такие изменения состояния системы, при которых происходит охлаждение горячего и нагрев холодного. Обратный процесс невозможен, его запрещает второй закон термодинамики, это привело бы к уменьшению энтропии.

Отметим следующее важное обстоятельство;

В рассмотренном примере увеличению энтропии соответствует увеличение степени беспорядка в системе.

Это – общее правило для любых процессов, которые естественным образом самопроизвольно протекают в природе. Естественные процессы стремятся привести любую систему в состояние с бóльшим беспорядком, при этом энтропия растет. Таким образом, величина энтропии есть в каком-то смысле мера беспорядка, существующего в системе.

Энтропия как мера беспорядка

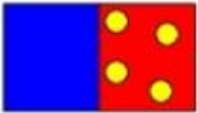
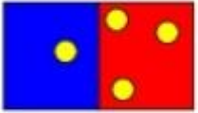
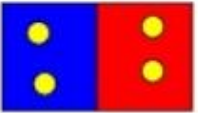
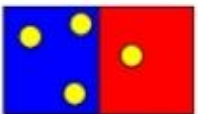
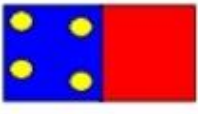
Когда мы приводим горячее тело в тепловой контакт с холодным, и в процессе релаксации температуры тел выравниваются, мы имеем типичный переход от относительного порядка к более неупорядоченному состоянию. В самом деле, в начале процесса можно было различить два «класса» молекул – молекулы с более высокой средней кинетической энергией и молекулы с более низкой средней кинетической энергией. В конце процесса все молекулы оказываются принадлежащими к *одному классу* молекул с одной и той же средней кинетической энергией $\langle K \rangle$. Таким образом, более упорядоченное состояние с разделением молекул на два класса перестало существовать. *Относительный порядок сменился полным беспорядком, и энтропия – количественная мера беспорядка – возросла.* Если бы теплота переходила от холодной системы к горячей, энтропия бы уменьшалась, что невозможно для самопроизвольно протекающего процесса.

Энтропия как мера беспорядка

Надо отметить, что *необратимость тепловых процессов связана с тем, что переход к равновесному состоянию более вероятен по сравнению со всеми другими возможными переходами, поэтому наблюдаются только те изменения состояния, при которых система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние.*

Чтобы пояснить это утверждение, рассмотрим систему, состоящую из N молекул идеального газа. Эти частицы находятся в объеме, мысленно разделенном на две равные части 1 и 2, и могут свободно и хаотически в них перемещаться. Состояние системы, определяемое общим числом частиц в первой и во второй ячейках, назовем **макросостоянием**. Состояния системы, определяемые тем, *какие именно* частицы находятся в каждой из ячеек – **микросостояниями**.

Энтропия как мера беспорядка

| | | | |
|-----|---|-----------|---|
| I |  | $W_1 = 1$ | I – V варианты распределения по двум половинам (макросостояния системы) |
| II |  | $W_2 = 4$ | W_i – число способов (микросостояний) реализации макросостояний |
| III |  | $W_3 = 6$ | $\Sigma W_i = 16$ - всего способов размещения 4-х молекул по двум половинам |
| IV |  | $W_4 = 4$ | W – термодинамическая вероятность $0 \leq P \leq 1$ $1 \leq W < \infty$ |
| V |  | $W_5 = 1$ | |

$\left. \begin{array}{l} P=6/16 \text{ математическая вероятность} \\ W_3=6 \end{array} \right\} \text{Max}$

Термодинамическая вероятность

Например, если $N=4$, макросостояние «одна частица в первой ячейке и три – во второй» осуществляется четырьмя микросостояниями. Другое макросостояние «две частицы в первой ячейке и две частицы во второй ячейке» - может быть реализовано бóльшим количеством - шестью способами:

Термодинамической вероятностью данного макросостояния W называют число способов размещения частиц или число микросостояний, реализующих данное макросостояние.

Очевидно, в нашем примере равномерному распределению частиц по ячейкам (по две в каждой ячейке) соответствует наибольшая термодинамическая вероятность.

Энтропия и термодинамическая вероятность

Конечно, бросается в глаза сходство поведения термодинамической вероятности и энтропии.

Отметим, что в случае четырех молекул вероятность того, что все молекулы соберутся в одной части системы, достаточно велика. Однако с увеличением числа молекул ситуация существенно изменяется.

Если, например, число молекул N , а мы хотим посчитать число микросостояний, отвечающих конфигурации n частиц в одной половине объема и $N - n$ в другой, то соответствующая термодинамическая вероятность

$$W(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$$

Энтропия и термодинамическая вероятность

Если взять $N = 24$, то число микросостояний, отвечающих $n = 12$, $N - n = 12$ будет ~ 2700000 ; а число микросостояний, отвечающих $n = 0$, $N - n = 24$ только одно и при $n = 1$, $N - n = 23$ только 24 микросостояния!

Таким образом, мы можем утверждать, что равномерное распределение молекул по ячейкам $12 - 12$ обладает несоизмеримо большей термодинамической вероятностью по сравнению со всеми другими и практически реализуется. Именно к такому состоянию стремится система в процессе перехода к равновесию; при этом энтропия растет.

Энтропия и термодинамическая вероятность

Второй закон термодинамики гласит, что изолированная система, предоставленная сама себе, может только увеличивать свою энтропию. Вместе с тем это эквивалентно утверждению, что она стремится к такому состоянию, *которое реализуется наибольшим числом микросостояний, то есть обладает наибольшей термодинамической вероятностью.* Соотношение между S и W дает возможность для следующей формулировки второго закона термодинамики: $S = k_B \ln W$, сформулированной впервые в такой форме Больцманом: *увеличение энтропии означает, что всякий естественный процесс в природе протекает так, что изолированная система переходит к наиболее вероятному состоянию.*

Флуктуации

Вместе с этой формулировкой второй закон термодинамики как бы теряет свою категоричность: наиболее *вероятным* изменением энтропии является ее возрастание; принципиально мыслимы и такие процессы, которые сопровождаются уменьшением энтропии, только *они маловероятны* (отклонения от наиболее вероятного состояния системы в физике получили название **флуктуаций**). Все процессы в замкнутой системе протекают поэтому в сторону увеличения вероятности реализации макросостояния системы. Становится ясно, что, поскольку состояние системы с большей термодинамической вероятностью характеризуется большим беспорядком, рост энтропии соответствует увеличению беспорядка: градиенты температуры, давления, концентрации самопроизвольно выравниваются и т.д.

Флуктуации

Еще один важный момент. В процессе выравнивания температуры в изолированной системе теряется возможность получения с помощью этой системы полезной работы. В самом деле, пока мы имеем горячее и холодное тела, мы можем их использовать *как нагреватель и холодильник для тепловой машины* и с их помощью получать полезную механическую работу. Таким образом, выравнивание градиентов температуры и соответствующее возрастание энтропии приводит к тому, *что некоторое количество тепловой энергии становится недоступным для получения полезной работы, хотя общий запас энергии в системе не изменяется.* Однако эта энергия становится менее полезной, так как ее нельзя превратить в другие виды энергии.

Порядок из хаоса

Из этих рассуждений естественным образом следует дискуссионный вывод, касающийся применения второго закона термодинамики к космическим масштабам. Если рассматривать Вселенную как замкнутую систему, можно прийти к выводу, что со временем все разности температур между небесными телами и внутри них постепенно выравниваются, и через какое-то время Вселенная должна будет погрузиться в состояние с максимальной энтропией и совершенно равномерным распределением температур – это состояние соответствует «тепловой смерти» и полному молекулярно-кинетическому хаосу.

Наше существование связано с тем, что это движение к хаосу (во всяком случае – *в масштабах нашей Солнечной системы*) происходит весьма неравномерно. Возможны *локальные понижения энтропии* – увеличение порядка – за счет того, что где-то в другом месте происходит возникновение еще большего беспорядка. И если это «другое место» находится достаточно далеко, может создаться иллюзия, что могут происходить процессы, противоречащие второму закону термодинамики.

.

Порядок из хаоса

На самом деле самопроизвольное возникновение порядка из хаоса является свойством так называемых *открытых* систем, которые, в отличие от *замкнутых*, могут обмениваться с окружающей средой энергией и веществом. Открытой системой является Земля с ее атмосферой, живой организм, потребляющий энергию и вещество. В таких открытых системах могут образовываться и долгое время существовать упорядоченные структуры, причем поведение энтропии в таких системах существенно отличается от ее поведения в изолированных системах. Теория открытых систем связана с именем Ильи Пригожина, который в 1977 году получил Нобелевскую премию за вклад в термодинамику необратимых процессов.

Литература

Б.А. Струков, Л.Г. Антошина, С.В. Павлов. Физика. М., 2011,
С. 133-139.

Видеоматериалы по теме лекции смотрите на сайте swcuspr.ukit.me
в разделе «видеоматериалы»:

«Что такое энтропия?» (два видеоролика), «Энтропия»

Тема следующей лекции: Реальные газы и жидкости.