

Лекція 4

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

В якому напрямку перебігають процеси в ізольованій системі? Ізоляція системи передбачає мимовільність процесів, які в ній перебігають. Класична термодинаміка описує насамперед зворотні, рівноважні процеси. Але звернемо увагу на те, що далеко не всі процеси зворотні. Ступінь зворотності визначається ступенем глибини процесу. Так, якщо процес зрушився від рівноваги несуттєво, то його можна (нехай навіть з певними втратами) повернути назад, і система опиниться в початковому стані. Якщо ж система просунулася по шляху перетворень досить далеко, повернення в початковий стан практично неможливо. Другий закон термодинаміки саме і націлений на такі спрямовані мимовільні процеси.

І ще одне зауваження. А чим можна, подібно до виразу для роботи, представити елементарну теплоту у вигляді деякого потенціалу X (інтенсивна величина, що відноситься до навколишнього середовища), який помножено на зміну поєднаної з ним «теплової координати» ΔX (екстенсивна величина, що відноситься до системи)? Що це за «теплова координата»?

Ми вже знаємо, що існують процеси квазістатичні, або рівноважні, або оборотні. Наприклад, повільний рух поршня при розширенні газу в циліндрі. Але поршень ніколи не піде в зворотному напрямку, якщо тиск всередині циліндра більше, ніж зовні. Ще приклад, гаряче і холодне тіло. Якщо ці тіла з'єднати, то тепло буде переходити від гарячого тіла до холодного, і ніколи не буде переходити в зворотному напрямку. Про це будуть свідчити вимірювання температури. Ніколи ми не зможемо спостерігати підвищення температури більш гарячого тіла. Одним словом, процеси, про які ми говоримо, явно мають певний напрям. Але перший закон цього не відчуває. З точки зору першого закону всі напрямки рівноправні. Щоб виявити напрямки процесів і заодно сформулювати Другий закон термодинаміки, звернемося до ідеального газу, що знаходиться в циліндрі під поршнем.

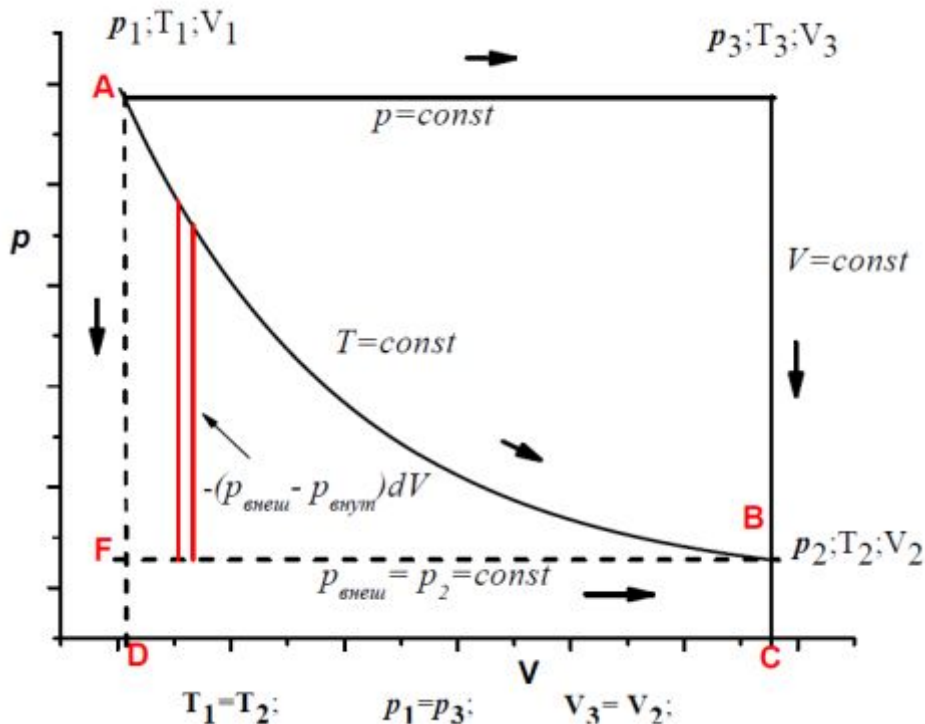


Рис. 1. Розрахунок ентропії для різних процесів в ідеальному газі.

При пересуванні поршня можна в площині рисунка рухатися з точки 1 в точку 2 по ізотермі ($T = \text{const}$), а можна рухатися через точку 3. При цьому поперше йдемо по ізобарі ($p = \text{const}$), а потім по Ізохорі ($V = \text{const}$). Раніше було показано, що незалежно від шляху перехід з точки 1 в точку 2 не призводить до зміни внутрішньої енергії. Тепер подивимося, що при цих переходах відбувається з теплом. Підемо з точки 1 в точку 2 через точку 3 і знайдемо кількість теплоти, що відповідне цьому переходу. При ізобаричному розширенні від об'єму V_1 до об'єму $V_3 = V_2$ за визначенням зберігається рівність $p_1 = p_3 = \text{const}$. Для цього процесу кількість теплоти визначиться як

$$Q_p = c_p(T_3 - T_1).$$

Аналогічно, для другого, ізохоричного процесу $V_3 = V_2 = \text{const}$, і кількість теплоти дорівнює

$$Q_v = c_v(T_2 - T_3).$$

У той же час при ізотермічному процесі маємо

$$Q_T = -W = -pdV \quad p = RT/V,$$

і після інтегрування в межах від V_1 до V_2 отримуємо

$$W = -RT \ln V_2/V_1 \quad Q_T = RT \ln V_2/V_1$$

Вочевидь, сума $Q_p + Q_v$ не дорівнює Q_T . Власне, цього і слід було очікувати, оскільки теплота є функцією процесу. Але знайшлися люди, які запропонували на основі теплоти та термічного потенціалу - температури синтезувати нову функцію, яка може виявитися функцією стану. Наше найближче завдання полягає в тому, щоб це перевірити. Отже, люди запропонували знаходити елементарну зміну нової функції у вигляді елементарної зміни теплоти, поділеної на температуру, при якій відбулася ця зміна. Ми говоримо про якихось розумних людей, які придумали нову функцію. Але конкретного винахідника назвати не можемо, тому що ця функція стала узагальненням повсякденного досвіду багатьох поколінь. Функцію в решті-решт домовилися називати ентропією («ен» по-давньогрецькому - «в», «тропе» - «звернення», «перетворення»). Визначення ентропії слід побудувати так, щоб при природних змінах вона зростала, а при протиприродних - знижувалася. Отже,

Зміна ентропії = Передана теплота/Температура

Якщо енергія передається системі шляхом нагрівання, то ця теплота позитивна і зміна ентропії теж позитивна, тобто ентропія зростає. Якщо з системи відбувається витік енергії, величина переданої теплоти негативна, і ентропія зменшується. Якщо енергія передається системі шляхом здійснення роботи, то після передачі теплота дорівнює нулю, і ентропія не змінюється. Якщо нагрівання відбувається при високій температурі, то знаменник функції великий, і ентропія змінюється мало. Якщо нагрівання відбувається при низькій температурі, то при цій же кількості тепла ентропія зміниться суттєво. Слід звернути особливу увагу на те, що протягом цього процесу передачі енергії за допомогою теплообміну температура системи повинна залишатися незмінною, інакше рівність, що виражає зміну ентропії втратить сенс. Отже, з повною надійністю наведений вираз можна використовувати тільки для термостата. Властивість термостата має дуже велика система: скільки її нагріти, температура практично не зміниться. Ще одна особливість полягає в тому, що передача тепла повинна відбуватися з особливою ретельністю, без турбулентності і завихрень будь-якого роду. Такі процеси називаються квазістатичними - це граничний випадок реальних процесів, що проводяться практично в рівноважних умовах. Ну і тепер займемося розрахунками. Доведемо кількісно, що ентропія має право називатися функцією стану. Для цього знайдемо цю функцію при переході з точки 1 в точку 2 спершу по ізотермі (по лінії АВ), а потім через точку 3, реалізувавши для цього ізобаричний і ізохоричний процеси. При ізотермічному розширенні, як було показано раніше,

$$Q_T = RT \ln V_2/V_1,$$

Отже

$$\frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При ізобаричному розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_3 маємо

$$\frac{\delta Q_P}{T} = \frac{c_P}{T} dT; \quad \int_1^3 \frac{\delta Q_P}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{c_P}{T} dT = c_P \ln \frac{T_3}{T_1}.$$

В ізохоричному процесі від температури T_3 до температури T_2

$$\delta Q_V = c_V dT; \quad \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{c_V}{T} dT; \quad \int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_3}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT = c_V \ln \frac{T_2}{T_3}.$$

Але оскільки $T_2 = T_1$

$$\int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T} = c_V \ln \frac{T_1}{T_3}.$$

Сумарне значення функції при переході з точки 1 в точку 2 по шляху 1-3-2 складає

$$\int_1^3 \frac{\delta Q_P}{T} + \int_3^2 \frac{\delta Q_V}{T} = c_P \ln \frac{T_3}{T_1} + c_V \ln \frac{T_1}{T_3} = (c_P - c_V) \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{T_3}{T_1}.$$

Порівнюємо отриманий результат з отриманим раніше значенням функції для ізотермічного процесу

$$\frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Оскільки $V_2 = V_3$, можемо записати

$$\frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_3}{V_1}$$

У відповідності до закону Менделєєва-Клапейрона, для одного моля молекул ідеального газу справедливі рівняння

$$P_3 V_3 = RT_3; \quad P_1 V_1 = RT_1.$$

Розділивши перше рівняння на друге, за умови $P_1 = P_3$, отримуємо

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{T_3}{T_1}.$$

Таким чином, нова функція не залежить від шляху переходу системи з початкового стану в кінцеве. Значить, це функція стану. Ця функція отримала назву ентропія. І за цієї функцією закріплена буква S . Тепер можна записати

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Тепер звернемо увагу на те, що при русі з точки 1 в точку 2 по обом шляхах ми припускали, що $p_e = p_i$, тобто що зовнішній тиск дорівнює внутрішньому тиску під поршнем. Значить, процеси проводилися «квазістатична». Цікаво, чи буде працювати ентропія, яка визначається за запропонованою формулою, як функція стану, якщо тиски p_e і p_i будуть істотно різними. Якщо, наприклад, внутрішній тиск виявиться більше, ніж зовнішній, то газ під поршнем буде розширюватися за рахунок спрямованого переміщення поршня. Цей процес вже не «квазістатичний», а спрямований, або мимовільний. Як це можна собі уявити? Нехай на поршні сидить маленький чоловічок, такий собі демон Максвелла, оточений ящиками з піском. Для нього розмір кожної піщинки, як для нас великий м'яч для фітнесу. Знічев'я він скидає вниз по одному такому м'ячу. При цьому тиск на поршень трохи знижується, і газ під поршнем розширюється, піднімаючи поршень вгору. Для демона це забава, а для нас - практично непомітний квазістатичний процес. Але ось вже повномірний дракон, пролітаючи повз, змахнув крилом пару ящиків з піском. Поршень з великою швидкістю понісся вгору і зупинився в деякому положенні, відповідному точці В на малюнку 1. Газ при цьому розширився в режимі «неквазістатичному». На рисунку 1 шлях системи показаний пунктирною лінією АFB. Як тільки ящики з піском відірвалися від поверхні поршня, тиск на поршень різко впав, система опинилась в точці F. При цьому під поршнем газ мав тиск p_1 (точка А). Це стало причиною швидкого розширення газу (пунктирна лінія FB). Робота цього процесу визначається як зазвичай: зовнішній тиск множиться на зміну обсягу з знаком мінус

$$W = -p_2(V_2 - V_1).$$

Оскільки при ізотермічному процесі зміна обсягу не призводить до зміни внутрішньої енергії, згідно першому початку термодинаміки, теплота дорівнює роботі з протилежним знаком:

$$Q_T = p_2(V_2 - V_1).$$

Таким чином, з рисунка 1 видно, що теплота при квазістатичному процесі відповідає площі фігури ABCD, а теплота при направленому, неквазістатичному процесі, як ми визначили, відображається фігурою FBСD. Очевидно, теплота квазістатичного процесу більше, ніж теплота процесу спрямованого. З огляду на те, що ентропія - це теплота, поділена на температуру, яка в нашому випадку постійна, приходимо до висновку, що ентропія квазістатичного процесу більше, ніж спрямованого. Ми перейшли з точки 1 в точку 2 двома різними шляхами, і при цьому отримали два різних значення ентропії. Виходить, що ентропія не є функцією стану? Але проявимо наполегливість і будемо твердити, що ентропія все ж є функцією стану. Просто вона по-різному розраховується для квазістатичних і неквазістатичних процесів. Тільки що, дивлячись на рисунок 1, ми сказали, що ентропія квазістатичного процесу більше, ніж спрямованого. Це помилковий висновок. Ентропія одна і та ж. Просто в разі спрямованого процесу вона складається з двох доданків. Перший доданок - це теплота, поділена на температуру, а друге - це деяке виробництво ентропії, деяка надбавка до першого доданку, щоб зрівняти ентропію квазі- і неквазістатичних процесів. Виникає ця надбавка сама собою, з нічого, через швидке, неравноважне протікання процесу. Чим швидше процес, тим більше надбавка. Одна з визначальних особливостей виробництва ентропії полягає в тому, що це виробництво завжди позитивне. Завжди теплота квазістатичного процесу більше, ніж теплота того ж, але спрямованого процесу, що протікає при тій же температурі.

Розглянемо процес теплопереносу, перехід тепла від більш нагрітого тіла до менш нагрітого (Рис.2). Зображена система ізольована. Зовнішня робота не відбувається, тепло в систему не надходить. Природний, мимовільний процес - перетікання тепла від гарячої частини до холодної при тепловому контакті цих частин. Оскільки система ізольована, скільки тепла пішло з

лівої частини, стільки прийшло праву. Тепло, яке пішло - негативне, тепло, яке прийшло - позитивне.

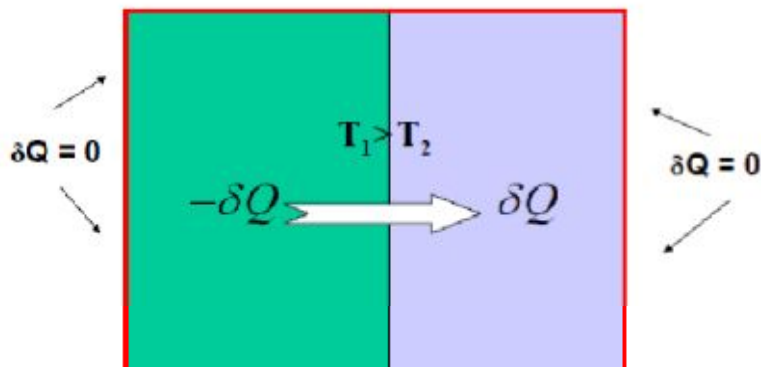


Рис. 2. Перенесення тепла в ізольованій системі від більшої частини до меншої частини.

Ентропія всієї системи дорівнює сумі ентропій її частин. Тому можемо записати

$$\text{Сумарна зміна ентропії} = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0$$

Права частина рівняння завжди позитивна, оскільки при даній спрямованості теплопереносу $T_2 < T_1$. Отримана сумарна зміна ентропії це не щось інше, як виробництво ентропії, обумовлене неквазістатичністю теплопереносу, тому можемо записати

$$dS_i = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} > 0$$

Отже, формулюємо **Другий закон термодинаміки**. Існує функція стану системи, яка називається ентропія, елементарна зміна якої визначається рівнянням

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i,$$

де δQ - елементарна кількість тепла, переданого системі при температурі T ; dS_i - елементарне виробництво ентропії, причому, завжди має місце нерівність $dS_i \geq 0$.

Р.-Ю.-Е. Клаузіус записує Другий закон обережніше. Він не пише другий доданок, тому що в рамках класичної термодинаміки він не визначається. Клаузіус представляє аналітичне формулювання Другого закону у вигляді строгої нерівності

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Якщо процес **квазістатичний**, нерівність переходить в рівність $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

У **направленому процесі** навіть в повністю ізольованій системі генерується ентропія, і тоді справедлива строга нерівність Клаузіуса.

$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$

Система можейти до рівноваги різними шляхами. Ці шляхи залежать від умов, при яких відбувається цей рух. В результаті стан рівноваги характеризується параметрами, які залежать від умов переходу до рівноваги. Покажемо це на конкретному прикладі.

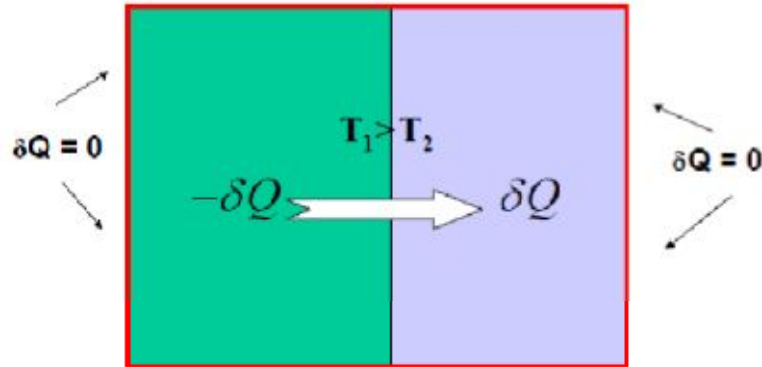


Рис. Перенесення тепла в ізолюваній системі від більшої частини до меншої частини.

Припустимо, що система, яка розглядається, ізолювана. Система не перебуває в стані рівноваги, оскільки температура лівої частини більше, ніж температура правої частини. Знімаємо ізоляцію між лівою і правою частинами. Починається перенесення тепла зліва направо. Як буде виглядати стан рівноваги? Очевидно, в стані рівноваги буде однакова температура у всій системі. А якою буде ця температура? І ось це значення залежить від умов переходу в стан рівноваги.

Легко скласти рівняння, яке базується на тому, що при досягненні рівноваги тепло, яке пішло з лівої частини, таке ж саме, як і тепло, що надійшло в праву частину. Припустимо, що права і ліва частини ідентичні за своєю природою матеріалу і по масі. Обсяг системи постійний, тому користуємося теплоємністю при постійному об'ємі. Тоді маємо

$$c_V(T_x - T_1) = -c_V(T_x - T_2).$$

Звідки знаходимо

$$T_x = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

А скільки ентропії виробилося в цьому процесі? У лівій половині температура падає, оскільки тепло її залишає

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T}; \Delta S_1 = -\int_{T_1}^{T_x} \frac{c_V dT}{T} = -c_V \ln \frac{T_x}{T_1}; T_x < T_1; \Delta S_1 > 0.$$

В правій половині температура зростає, тому що тепло прибуває

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T}; \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_x} \frac{c_V dT}{T} = c_V \ln \frac{T_x}{T_2}.$$

Сумарна ентропія системи знаходиться як сума ентропій, вироблених в двох частинах:

$$dS_{\Sigma} = dS_1 + dS_2; \Delta S_{\Sigma} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -c_V \ln \frac{T_x}{T_1} + c_V \ln \frac{T_x}{T_2} = c_V \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Це і є виробництво ентропії

$$\Delta S_i = c_V \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

А тепер змінимо умови переходу системи в рівноважний стан. Якимось чином ентропію, яка утворюється у процесі теплопереносу, будемо відводити, щоб в системі вона не накопичувалася. Який тепер буде рівноважна температура? Оскільки обидві частини системи ідентичні за своєю природою і розмірами, логічно припустити, що зліва і справа треба відводити однакову кількість ентропії, яка дорівнює половині всієї виробленої. Цю умову для лівої частини системи можна записати у вигляді рівняння

$$-c_V \ln \frac{T_x}{T_1} - \frac{1}{2} c_V \ln \frac{T_1}{T_2} = 0.$$

Розв'язавши це рівняння, отримуємо

$$T_x = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Те ж саме рішення отримаємо, якщо запишемо аналогічне рівняння для правої частини

$$c_V \ln \frac{T_x}{T_2} - \frac{1}{2} c_V \ln \frac{T_1}{T_2} = 0.$$

Отже, виявилось, що при накопиченні ентропії в системі рівноважна температура дорівнює середньому арифметичному вихідних температур, а при повному відведенні ентропії з системи рівноважна температура дорівнює середньому геометричному тих самих вихідних температур.

Повчальний приклад, який свідчить про те, що параметри рівноважного стану істотно залежать від умов переходу в цей стан.