

ПРИНЦИП РОСТА ЭНТРОПИИ

Бибилури М.В, Бочоришвили М.М., Мамисашвили Н.А.

Грузинский Технический Университет

Резюме

В термодинамике понятие энтропий было введено немецким физиком Р. Клаузиусом который показал, что процесс превращения теплоты в работу подчиняется определенным физическим закономерностям – второму началу термодинамики, которое можно сформулировать строго математически, если ввести особую функцию состояния – энтропия $\frac{dQ}{T} = 0$. В статье дан принцип роста энтропий на двух примерах, чьи решения ведут к заключению, что необратимые процессы в термоизолированной системе всегда связаны с ростом энтропий системы.

Ключевые слова: Энтропия. Цикл Карно. Законы Термодинамики.

1. Введение

При объяснении обратимого цикла Карно пришли к заключению, что его коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Из этого выражения следует соотношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (2)$$

Которое показывает, что тепло Q_1 , принятое системой, находится в отданном теплом Q_2 в соотношении абсолютных температур обогревателя и охладителя. Если тепло системы, подведенное к системе снаружи обозначим положительно, а тепло, взятое из нее, отрицательно, то изменится знак у Q_2 в уравнении (2), которое после простого преобразования получает следующий вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3)$$

Частное от Q/T , т.е. частное от тепла, принятого или отданного системой, и температуры T_1 , при которой это происходит, называем согласно Клаузи, редуцированным теплом. Уравнение (3) говорит о том, что круговом обратимом процессе Карно сумма величин редуцированного тепла равна нулю.

Это заключение можно обобщить для любого обратимого кругового процесса. Достаточно представить, что этот процесс, представленный на рис 1 кривой и, можно распределить системой изотерм и адиабат на большее количество циклов Карно. Из рисунка видно, что процесс происходит по большей части каждой адиабат в общем балансе не проявляются. Этим способом круговой процесс по кривой заменяется процессом, протекающим по ломанной линии и складывающимся из коротких отрезков изотерм и адиабат. Уравнение (3) действительное для обратимого цикла Карно между двумя температурами T_1 и T_2 , можно обобщить и для рассматриваемого n -кратного кругового процесса, протекающего обратимо между тепловыми источниками и температурой T_1, T_2, \dots, T_n уравнением

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (4)$$

В котором Q обозначает тепло, которым при температуре T обменивается система с i -м источником и которое может быть как положительным, так и отрицательным. Если уменьшить ширину циклов Карно на рис.1, таким образом, что она станет бесконечно малой, процесс по ломанной линии перейдет в сплошной круговой процесс по кривой k .

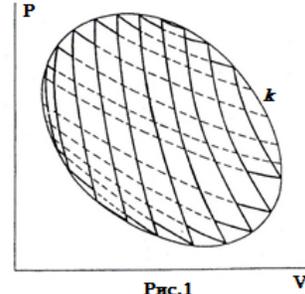


Рис.1

2. Основная часть

Для этого процесса, который протекает реверсивно между температурами, соединенными параметрами, сумма из уравнения (4) переходит в интеграл замкнутому контуру (криволинейный интеграл), также действительно:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (5)$$

Символ dQ представляющий тепло (положительное и отрицательное) в любом элементарном цикле Карно, обмениваемое между системой и внешними телами, выражаем величинами состояния p, V, T и их дифференциалами.

Выберем в круговом процессе согласно рис.2 два состояния 1 и 2. Если этот процесс протекает реверсивно из состояния 1 по пути I в состояние 2 и по пути II обратно в состояние 1, то действительно

$$\oint \frac{dQ}{T} = I \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = II \int_{(2)}^{(1)} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Если у одного из интегралов обратим предел, получим

$$I \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = II \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = 0$$

и отсюда

$$I \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = II \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}.$$

Это соотношение доказывает, что величина интеграла, представляющего сумму значений приведенного тепла, при обратном превращении из состояния 1 в состояние 2 зависит не от пути, по которому протекает процесс, а только от обоих состояний системы. В этой связи вводим при условии, что процесс протекает реверсивно, функцию состояния S ,

которая называется энтропией и которая в состоянии 1 имеет величину S_1 , а в состоянии 2 величину S_2 . Разницу энтропий

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} \quad (6)$$

выражает сумма значений приведенного тепла при любом процессе, протекающем реверсивно между состояниями 1 и 2. При бесконечно малом обратимом процессе, изменение энтропии равно

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (7)$$

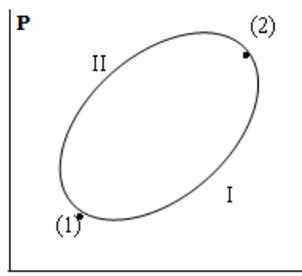


Рис.2

Поскольку энтропия зависит только от мгновенного состояния системы и не зависит от способа, каким система переходит из одного состояния в другое, изменение энтропии dS является полным дифференциалом функции состояния S . В этом значительное сходство между энтропией и внутренней энергией. Значение энтропии для второго основного начала то же, что и значение внутренней энергии для первого основного начала. Уравнение (5), которое соответствует уравнению (7), можно записать в виде

$$\oint dS = 0, \quad (8)$$

который, с точки зрения обратимого процесса, выражает математическую формулировку второго основного начала термодинамики. Абсолютная величина в энтропии не имеет, точно так же, как и у внутренней энергии, особого физического значения. Энтропию

$$s = \int \frac{dQ}{T} + S_0, \quad (9)$$

можно определить вплоть до любой аддитивной константы S_0 , представляющей нулевое состояние, с которым соотносим энтропию в основном состоянии.

Энтропия и внутренняя энергия имеют еще одно важное общее свойство, заключающееся в том, что обе эти функции состояния в системах, определенным способом изолированных, остаются константными. В то время как внутренняя энергия не изменяется, если система полностью изолирована (замкнута), энтропия остается константной при обратимых адиабатных процессах, т.е. у систем, термически изолированных ($dQ = 0$). Поэтому обратимые адиабатные процессы, называются изэнтропическими. Эти свойства энтропии выгодно используются для графического представления обратных циклических процессов в так называемых тепловых диаграммах, под которыми подразумеваются диаграммы (S, T) . В этих диаграммах адиабаты и изотермы – прямые, параллельные осям координат. Так например, усиление работы в обратном циклическом процессе Карно, равно разнице значений теплоты $Q_1 - Q_2$, в диаграмме (S, T) выражено площадью прямоугольника (рис.3).



Рис.3

По рисунку видно, что изотермические процессы даны ростом и спадом энтропии при постоянных температурах, адиабатные процессы – спадом и ростом температуры при постоянных величинах энтропии.

До сих пор мы в данном разделе предполагали, что изменения состояний реализуются обратимые процессы. Если круговой процесс Карно протекает необратимо, то, учитывая его меньший коэффициент полезного действия, в сравнении с круговым обратимым процессом Карно, действует

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right)_{\text{необр}} = \eta < \eta = \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right)_{\text{обр}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Если исходить из первого и последнего члена этого соотношения и взять также, как и в случае обратного кругового процесса, тепло Q_c обратным (см. Переход от уравнения (2) к (3)), получим для неоратимого кругового процесса

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{10}$$

Это соотношение выражает так называемое неравенство Клаузи, по которому сумма значений приведенного тепла при необратимом процессе отрицательна. Если обобщить это неравенством для обычного необратимого кругового процесса вместе с изменяющейся температурой тем же способом, как мы это сделали в круговом обратимом процессе, получим

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \tag{11}$$

Если этот интеграл разбить на два, один из которых будет отвечать необратимому процессу от состояния 1 до состояния 2, а второй – обратимому процессу от состояния 2 до состояния 1 (рис.4), то получим

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}, \quad \int_{(2)}^{(1)} \frac{dQ}{T} < 0$$

и после замены предела у второго интеграла и простого преобразования

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} < \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}.$$

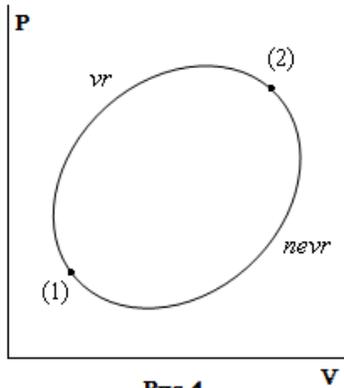


Рис.4

Поскольку интеграл после обратного пути, согласно уравнению

(6) равен разнице энтропий $S_2 - S_1$, то при необратимых процессах действительно неравенство

$$S_2 - S_1 > \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}. \tag{12}$$

В термоизолированных системах, в которых затруднен обмен тепла со средой ($dQ=0$), неравенство (12) переходит в неравенство

$$S_2 - S_1 > 0 \text{ или } S_2 > S_1, \tag{13}$$

Выражающее так называемый принцип роста энтропий. Этот принцип формулируем следующим образом: <<Если в термоизолированной системе протекает какой – либонеобратимый процесс, энтропия системы растет. Если процесс в такой системе точно обратим, энтропия остается константной. Процесс, при котором энтропия изолированной системы падает, невозможен >>.

Как уже говорилось в статье фактически нам есть что делать, в основном с необратимыми процессами. Необратимые процессы сами по себе протекают только в одном направлении, тогда как в обратном направлении без вмешательства извне они протекать не могут. Падающее тело в воздухе превращает свою кинетическую энергию в тепло и, с точки зрения принципа роста энтропий, представляет существенно возможный процесс. Процесс в обратном направлении, заключающийся в охлаждении, а тем самым и в движении тела вверх, также невозможен без приложения энергии извне. Значит, можно из принципа роста энтропии определить, в каком направлении может протекать данный необратимый процесс.

3. Заключение

Принцип роста энтропии поясним по нескольким примерам, чьи решения ведут к заключению, что необратимые процессы в термоизолированной системе всегда связаны с ростом энтропий системы.

1. Газ (идеальный) при опыте Гей-Люссака занимает после открытия крана двухкратный объем и при этом не отмечается изменения его температуры. Этот процесс необратимый, $A = p\Delta r^2$ поскольку без внешнего вмешательства не может пойти в обратном направлении. Если мы хотим вычислить изменение энтропии между начальным и конечным состояниями, мы должны, в соответствии с вышесказанным рассмотреть как процесс опыта Гей – Люссака протекает в обратном направлении. Обратимость этого процесса представляется следующим образом: газ должен по бесконечно малым дозам переходить из одного сосуда в другой и совершать по частям работу $p dv$, которая, в отличие от необратимого процесса, протекающего на самом деле, отлична от нуля. Учитывая, что для элементарного изменения энтропии одного моля идеального газа действительно

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v dT + p dV}{T}$$

И поскольку рассматриваемый процесс изотермический ($dT = 0$), то после определения давления p из уравнения состояния получаем $dS = p \frac{dv}{V}$, а для изменения энтропии всего процесса

$$S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dv}{V} = R \ln 2.$$

Выражение $R \ln 2 > 0$, а значит и $S_2 > S_1$, что означает, что рассматриваемый процесс связан с ростом энтропии.

2. Вычислим изменение энтропии, которое произойдет, если смешать равные массы воды с различными температурами T_1 и T_2 . Также, как и в предыдущем случае, речь идет о необратимом процессе, протекающем в термоизолированной системе. Это означает, что при смешении воды температура системы, как целого, не изменяется. Но элементы тепла dQ , выражающие передачу тепла из более теплой воды в холодную, отличаются от нуля и, учитывая то, что объем воды с подогревом изменяется лишь незначительно, для них действительно $dQ = mc dT$. Принцип роста энтропии, можно сформулировать также так, что необратимые процессы, происходящие естественным путем, переходят от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным. Значит, при естественных необратимых процессах вероятность конечных состояний больше вероятности состояний, из которых система вышла. Поскольку максимально возможных величин энтропия изолированной системы достигает тогда, когда речь идет о состоянии термодинамического равновесия, из этого следует, что этому состоянию соответствует наивысшая вероятность. Поэтому мы приходим к утверждению, что должна существовать взаимная зависимость между вероятностью состояния данной системы и ее энтропией.

Какого вида эта зависимость, можно судить по конкретному случаю необратимого процесса, протекающего при изотермическом увеличении объема идеального газа в опыте Гей-Люссака. Опыт был построен таким образом, что в начальном состоянии газ содержался в одном сосуде и, значит, имел объем V . Кран, соединяющий оба сосуда, открыли и газ перешел в другой сосуд, заняв там объем $2V$. Соотношение объема газа в начальном состоянии и объема в конечном состоянии было равно $1/2$. Если рассмотреть любую молекулу газа, занимающего объем $2V$, то вероятность, что эта молекула воды будет в начальном объеме V , равна $1/2$. Если речь пойдет о двух молекулах, то вероятность того, что обе будут в начальном объеме V , представлена произведением $(1/2)(1/2)$ или $(1/2)^2$.

Вероятность P_1 , что в начальном объеме V будут все молекулы, содержащиеся в одном моле газа, участвующего в опыте, будет в соответствии с этим $P_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^N$.

C – удельная теплоемкость воды. Для общей энтропии воды до смешения действительно

$$S_1 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} + \int_{T_0}^{T_2} \frac{dQ}{T} = m c \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} + m c \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{T} = m c \left(\ln \frac{T_1}{T_0} + \ln \frac{T_2}{T_0} \right)$$

где T_0 – температура, с которой соотносим энтропию в основном состоянии. После смешения вода будет иметь температуру $T = (T_1 + T_2)/2$ и ее энтропия будет представлена соотношением

$$S_2 = \int_{T_0}^T \frac{dQ}{T} = 2m c \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = 2m c \ln \frac{T}{T_0}$$

Для общего изменения энтропии, получаем

$$S_2 - S_1 = m c \left(2 \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{T_2}{T_0} \right) = m c \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} = m c \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

Поскольку выражение $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$ больше единицы, логорифм этого выражения положительный, откуда следует, что $S_2 > S_1$ и что значит, энтропия воды с ее смешением растет.

Литература:

1. Фриш С.Э., Тиморева А.В. (1949). Курс общей физики. ГТ. М. Гостехиздат
2. Штрауф Е.А. (1963). Курс физики. Т. I. Л. Судпромгиз
3. Астахов А.В. (1977). Механика (Кинетическая теория материи). М., Гл. Редакция физико – математической литературы
4. Китайгородский А.И. (1959). Введение в физику. М., Физматгиз
5. Савельев И.В. (1962). Курс общей физики. 1 ч. М. Физматгиз
6. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. (1965). Фейнмановские лекции по физике (теплота). М. “Мир”
7. Чачхиани З.Б. (2009). Основы молекулярной физики. Грузинский технический университет. Тбилиси.

THE PRINCIPLE OF INCREASE OF ENTROPY

Bibiluri Malkhaz, Bochorishvili Mikheil, Bochorishvili Nana
Georgian Technical University

Summary

The concept of Entropy Determination in Thermodynamics was introduced by the German physicist R. Clausius, who showed that heat transformation process into the work is a subject of certain physical regulations – second onset of thermodynamics, that can be rigorously formulated mathematically, in case the special function of state- entropy $\frac{dQ}{T} = 0$ is entered. In the article entropy increase principle is introduced by two examples, which solutions lead to the conclusion, that irreversible processes in thermally insulated system are always associated with an increase of entropy of the system.

ენტროპიის ზრდის პრინციპი

მაღზაზ ბიბილური, მიხეილი ბოჭორიშვილი, ნანა მამისაშვილი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ენტროპიის განსაზღვრა თერმოდინამიკაში შემოიღო გერმანელმა ფიზიკოსმა რ. კლაუზიუსმა, რომელმაც აჩვენა, რომ სითბოს მუშაობაში გარდაქმნის პროცესი ექვემდებარება განსაზღვრულ ფიზიკურ კანონზომიერებას – თერმოდინამიკის მეორე საწყისს, რომელიც შეიძლება დავახარისხოთ მათემატიკური სიზუსტით, თუ შემოვიღებთ მდგომარეობის განსაკუთრებულ ფუნქციას – ენტროპიას $\frac{dQ}{T} = 0$. სტატიაში მოცემულია ენტროპიის ზრდის პრინციპი მაგალითების საშუალებით. მათი ამოხსნის მაგალითზე ჩვენ შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ შუუქცევადი პროცესები თერმოიზოლირებულ სისტემაში ყოველთვის დაკავშირებულია ენტროპიული სისტემის ზრდასთან.