

Втори принцип на термодинамиката. Ентропия. Изменение на ентропията при термодинамичните процеси

Втори принцип на термодинамиката

Казахме, че процесите в природата са необратими и естествени – протичат спонтанно само в една посока. Например, ако поставим в топлинен контакт две тела с различна температура, топлината ще се предава от по-топлото към по-студеното тяло. Ако поставим в дифузионен контакт два съда с различни газове, те ще се смесят. Обратните процеси на горепосочените не се наблюдават, въпреки че не са забранени от първия принцип на термодинамиката (ЗЗЕ). Следователно трябва да съществува друга забрана, свързана с посоката на естествените процеси. Такава забрана се налага от **втория принцип на термодинамиката**, т.е. той определя посоката на процесите, които протичат в природата. Известни са много различни формулировки на този принцип. Една от формулировките е на Клаузиус, според която **топлината в естествени условия преминава винаги от по-топлото към по-студеното тяло**. Пренасянето на топлина от по-студено към по-топло тяло е невъзможно от само себе си и може да се осъществи единствено чрез външна намеса, т.е. ако върху системата се извърши работа. По друг начин можем да формулираме втория принцип чрез резултатите, получени при разглеждане на цикъла на Карно – **не е възможно да се построи периодично действаща топлинна машина, която да превръща изцяло топлинната енергия в механична работа**. Видяхме, че винаги $\eta < 1$ и следователно винаги $A < Q$. Вторият принцип на термодинамиката отразява качествените различия между топлинните и механичните процеси. Извършената механична работа върху едно тяло може да се превърне изцяло в топлина, но погълнатата от едно тяло топлина не е възможно да се превърне изцяло в работа. От формулата за коефициента на полезно действие чрез температурите (формула (4) от 20 въпрос) следва още, че за действието на всяка топлинна машина е необходимо температурата на нагревателя T_1 да бъде различна и то по-голяма от тази на охладителя T_2 . Ако $T_1 = T_2$, $\eta = 0$. От това следва още една формулировка на втория принцип на термодинамиката, дадена от лорд Келвин: **не е възможно построяването на топлинна машина без охладител**.

Ентропия

Тези формулировки на втория принцип на термодинамиката са твърде конкретни, тъй като се отнасят към определен вид процеси. Най-точната формулировка на втория принцип, която не зависи от типа на извършвания от газа процес, се дава чрез величината ентропия S на термодинамичната система – това е **еднозначна функция на състоянието на системата, чието изменение при равновесен процес се дава от количеството топлина, което приема или отдава системата при дадена температура**:

$$(1) \quad dS = \frac{dQ}{T}.$$

От (1) се вижда, че мерната единица е $[J/K]$. Също както при вътрешната енергия, ние ще се интересуваме само от промяната на ентропията. При преминаване на системата от някакво начално състояние **1** до крайно състояние **2** при равновесен процес, промяната на ентропията ще бъде:

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

За кръгов обратим процес ентропията не трябва да се променя, тъй като тялото (системата) се връща в първоначалното си състояние т.е. крайното състояние съвпада с началното, а ентропията е еднозначна функция на състоянието ($S_1 = S_2$):

$$(2) \quad \oint_{\text{обр}} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Ако процесът, който протича е реален (т.е. неравновесен и необратим), системата няма да се върне в началното си състояние и промяната на ентропията ще бъде различна от нула. Тази промяна можем да пресметнем, ако знаем параметрите на системата в началното и крайно състояние, тъй като ентропията е еднозначна функция на състоянието и няма значение по какъв начин е достигнала от **1** до **2**. С други думи, ако системата преминава от състояние **1** до състояние **2** по различни начини, но е с едни и същи начални и крайни параметри, промяната на ентропията ѝ е една и съща, независимо от процесите, които се извършват при прехода между двете състояния.

Ентропията, също както и енергията, е адитивна величина – ентропията на цялата система е сума от ентропиите на отделните части. Следователно, промяната на ентропията на една сложна система можем да пресметнем като сумираме промяната на ентропиите на отделните ѝ подсистеми.

Изменение на ентропията при термодинамичните процеси

Първо ще пресметнем изменението на ентропията при произволен необратим и неравновесен процес в затворена термодинамична система – напр. потапяме тяло с температура T_1 в съд с вода с температура T_2 . След определено време, вследствие топлообмена между телата, трябва да настъпи топлинно равновесие в системата при някаква температура T_0 . При това по-топлото тяло ще отдаде количество топлина Q на по-студеното. Промяната на ентропията на системата тяло–вода след като пуснем тялото във водата ще бъде сума от измененията на ентропията на двете тела. За опростяване на пресмятането ще предположим, че топлинните капацитети на тялото и на водата са еднакви ($C_1=C_2=C$). В такъв случай промяната на температурата на двете тела трябва да е една и съща, но с противоположен знак:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 = C_1 \Delta T_1, \quad Q_2 = C_2 \Delta T_2 \\ C_1 = C_2 = C \\ Q_1 = -Q_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta T_1 = -\Delta T_2.$$

За изменението на ентропията на системата при процеса на достигане до топлинно равновесие, независимо от температурите на тялото и водата, ще получим:

$$(3) \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_1^2 dS_1 + \int_1^2 dS_2 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dQ_2}{T} = C \left(\int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} \right) = C \left(\ln T \Big|_{T_1}^{T_0} + \ln T \Big|_{T_2}^{T_0} \right) = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}.$$

Ако температурите на тялото и водата са равни ($T_1=T_2=T_0$), от (3) следва, че промяната на ентропията е равна на нула. Ако температурите T_1 и T_2 са различни, имаме два възможни случая:

1. $T_1 > T_2$ – потапяме горещо тяло в студена вода.

Тогава $T_0 = T_1 - \Delta T = T_2 + \Delta T$, $T_1 - T_2 = 2\Delta T$ и за промяната на ентропията получаваме:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 - \Delta T)(T_2 + \Delta T)}{T_1 T_2} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} - \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

2. $T_1 < T_2$ – потапяме студено тяло в гореща вода.

Тогава $T_0 = T_2 - \Delta T = T_1 + \Delta T$, $T_2 - T_1 = 2\Delta T$ и за промяната на ентропията получаваме:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_2 - \Delta T)(T_1 + \Delta T)}{T_1 T_2} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} - \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

Виждаме, че и в двата случая ентропията на системата се увеличава. Същият резултат ще получим и ако топлинните капацитети са различни. Следователно, при необратимите процеси ентропията на системата не може да намалява. Като обединим получения резултат за необратимите процеси (реални) и формула (2) за обратимите кръгови процеси (идеализирани) можем да запишем:

$$(4) \Delta S \geq 0.$$

Неравенството (4) се отнася за произволна затворена система, в която протича някакъв термодинамичен процес (кръгов, обратим или необратим). Ако процесът е идеализиран (обратим) $\Delta S = 0$, а ако е реален – $\Delta S \geq 0$. Това неравенство (4) е най-общият израз на вторият принцип на термодинамиката – **в затворена термодинамична система ентропията не може да намалява**.

Нека да видим как се променя ентропията в отворени системи. За тази цел ще пресметнем промяната на ентропията за четирите изопроцеса, които разгледахме. Ако системата е топлоизолирана ($dQ=0$) имаме адиабатен процес. В такъв случай от (1) следва, че $dS=0$. Следователно при адиабатен процес ентропията не се променя – той е изоентропиен процес.

Ако внесем в системата някакво количество топлина dQ ($dQ > 0$), в системата е възможно да се извърши някакъв друг изопроцес. При изохорен процес температурата трябва да се повишава ($T_2 > T_1$), при изотермен процес газът ще се разширява ($V_2 > V_1$), а при изобарен процес ще се повишава температурата и ще се увеличава обемът ($T_2 > T_1$ и $V_2 > V_1$). Изменението на ентропията ще получим от (1) и първия принцип на термодинамиката (18 въпрос), като приложим и законът на Клапейрон – Менделеев:

$$(5) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \frac{m}{\mu} \left(C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

При изобарен процес се променят и температурата и обема (нарастват) и следователно $\Delta S > 0$:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad (T_2 > T_1, V_2 > V_1).$$

При изотермен процес $T_1=T_2$ и (5) ще придобие вида:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (V_2 > V_1),$$

т.е. ентропията също нараства. При изохорен процес ще получим същия резултат:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \quad (T_2 > T_1).$$

Това са естествените процеси, които протичат в системата. Виждаме, че при тях ентропията нараства. Ако извършим някаква работа над системата или ѝ отнемем количество топлина, можем да намалим ентропията ѝ – напр. ако охладим даден газ и го втечним или ако намалим обема му, чрез свиване в съд с подвижно бутало. Но при тези процеси не се нарушава вторият принцип на термодинамиката, защото термодинамичната система, която разглеждаме, не е затворена.