

Изменение на ентропията при термодинамичните процеси. Теорема на Нернст (трети принцип на термодинамиката)

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:

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

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

$$(1) \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_1^2 dS_1 + \int_1^2 dS_2 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dQ_2}{T} = C \left(\int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} \right) = C \left(\ln T \Big|_{T_1}^{T_0} + \ln T \Big|_{T_2}^{T_0} \right) = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}.$$

Ако температурите на тялото и водата са равни ($T_1 = T_2 = T_0$), от (1) 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.

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 определението за ентропия (19 въпрос) 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 определението за ентропия (19 въпрос) и първия принцип на термодинамиката (18 въпрос), като приложим и законът на Клапейрон – Менделеев (16 въпрос):

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} \\ (2) \quad \Delta S &= \int_1^2 dS = \frac{m}{\mu} \left(C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned}$$

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 (2) 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.

Теорема на Нернст (трети принцип на термодинамиката)

Когато намаляваме температурата на една термодинамична система, намаляваме средната скорост на движение на молекулите ѝ. По този начин намаляваме броя на енергетичните състояния, които може да заемат молекулите и съответно цялата система. Когато температурата клони към **0 К**, всички термодинамични системи се стремят да достигнат до основното си състояние т.е. всяка система достига до макросъстояние, което се реализира с минимален брой микросъстояния като в повечето случаи този брой микросъстояния е $n_{\min}=1$. Тъй като ние дефинирахме ентропията като $S = k \ln n$ (19 въпрос), когато температурата на системата клони към **0 К**, ентропията ѝ ще клони към някаква константа ($k \ln n_{\min}$), която в повечето случаи е нула. Този факт се утвърждава и от теоремата на Нернст, според която:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \text{const}.$$

Както казахме по-горе тази константа в повечето случаи е нула, тъй като повечето системи имат само едно основно състояние ($n_{\min}=1$). Съществуват т.нар. изродени системи, които могат да съществуват в няколко равноправни състояния и за тях константата не е нула, но при всички случаи е много малко число.

Теоремата на Нернст понякога се нарича трети принцип на термодинамиката.