

Втори принцип на термодинамиката. Ентропия

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 обаче 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. Тази формулировка е твърде конкретна, тъй като се отнася към определен вид процеси. 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 израза за КПД $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$ 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

Най-точната формулировка на втория принцип на термодинамиката, 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 състояние 1 до 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 ($S_1 = S_2$):

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

Ако процесът, който протича е реален (т.е. неравновесен и необратим), промяната на ентропията можем да пресметнем като приемем, че системата е извършила някакъв равновесен процес от състояние 1 до състояние 2, със същите начални и крайни параметри, тъй като ентропията е еднозначна функция на състоянието и няма значение по какъв начин е достигнала от 1 до 2.

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.

Величината ентропия може да се дефинира и от гледна точка на статистическата физика. Оказва се, че тя е свързана с броя микросъстояния n , чрез които може да се реализира дадено конкретно макросъстояние. Така ентропията от гледна точка на статистическата термодинамика се представя като:

$$S = k \ln n,$$

където k е константата на Болцман. Ако общият брой на възможните микросъстояния на системата е N , вероятността за осъществяване на това конкретно състояние е n/N , т.е. колкото по-вероятно е дадено състояние, толкова по-голяма е ентропията на системата в него. Тъй като всяка реална система оставена без външно въздействие се стреми към най-вероятното си състояние на топлинно равновесие, което има максимална ентропия, ясно е, че ентропията на затворена система не може да намалява – ако системата не е в равновесие ще се стреми към него т.е. ентропията ѝ ще нараства, а при достигане до равновесното състояние ентропията няма да се променя. Като комбинираме получените заключения за реалните, необратими процеси с казаното (2) за обратимите процеси можем да запишем:

$$(3) \Delta S \geq 0.$$

Неравенството (3) се отнася за произволна затворена система, в която протича някакъв термодинамичен процес. Ако процесът е идеализиран (обратим) $\Delta S=0$, а ако е реален – $\Delta S>0$. Това неравенство (3) е най-общият израз на вторият принцип на термодинамиката – в затворена термодинамична система ентропията не може да намалява.