

Изменение на ентропията при термодинамичните процеси. Теорема на Нернст

Изменение на ентропията при термодинамичните процеси

Нека да 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 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 газът ще се разширява ($V_2>V_1$), а при изобарен 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 и първия принцип на термодинамиката (7 въпрос), като приложим и законът на Клапейрон – Менделеев:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{m}{\mu} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$
$$(1) \quad \Delta S = \int_1^2 dS = \frac{m}{\mu} \left(C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

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 (1) 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:

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

Ще пресметнем и 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 ще получим:

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

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.

Получените резултати за изопроцесите и необратимите произволни процеси потвърждават получения в 12 въпрос извод $\Delta S \geq 0$ за всички затворени системи.

Теорема на Нернст

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 $S = k \ln n$ (12 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.