10. Втори принцип на термодинамиката. Ентропия. Закон за нарастване на ентропията. Физически смисъл. Трети принцип на термодинамиката. Термодинамични потенциали.

10.1. Втори принцип на термодинамиката.

В природата се наблюдават много процеси, които протичат само в една посока. Например ако поръсим сол, а след това червен пипер ще получим смес без да полагаме много усилия. Но обратният процес – да се разделят отново на отделни купчинки сол и пипер не се случва. Или когато керамична чаша падне и се счупи. Процес, в който чашата да се сглобява отново от самосебе си не се наблюдава.

Досега дефинирахме нулев и 1ви принципи на термодинамиката. Съгласно тях обаче, всички процеси са възможни, стига енергията да се запазва. Тогава, би следвало да продължим с разглежданията си по-нататък и да въведем критерии за това, които процеси могат наистина да се случат и кои не.

Вторият принцип на термодинамиката и въвеждането на още една термодинамична величина, наречена ентропия, дават отговор именно на това кой процес ще се осъществи при конкретните условия. Най-общо казано **ВТОРИЯТ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА**, както е бил формулиран от Клаузиус (***Rudolf Clausius****, Германия*,1822-1888), твърди, че **топлината не може самопроизволно да премине от по-слабо нагрято към по-силно нагрято тяло.** Това означава, че в естествени условия топлина се предава винаги от по-топлото към по-студеното тяло. Обратният процес се наблюдава само ако имаме външна намеса в системата, например когато извършваме работа върху нея.

Този принцип има още няколко формулировки. Те всички са резулатат от бурното развитие на техника след 1712 година. През тази година е бил конструиран първият бутално-опериращ парен двигател. 50 години по-късно ефективността му е била драстично повишена. Въпреки успехите обаче дълго време стройна теория за това как точно работи такъв двигател не е дадена. Френският учен Карно (***Nicolas Léonard Sadi Carnot****, Франция, 1796-1832*) се занимавал в тази област. Той искал да намери отговор главно на два въпроса:

1) Зависима ли е отделената топлина от извършената работа?
2) Може ли да се подобри ефективността на тези двигатели при замяна на парата с друго работно вещество – газ или течност?

През 1824 година, едва 28 годишен, Карно публикувал статия със заглавие „Размишления върху движещата сила на огъня и за машините, които са способни да я развиват“. Изводите в тази работа надхвърлят далеч само отговорите на поставените въпроси. В този труд е описан идеализиран двигател, наречен **ДВИГАТЕЛ НА КАРНО**. Благодарение именно на това, той обясни принципа на действие на топлинните машини, както и допринесъл за осмислянето на принципа за посоката на процесите (второто начало на термодинамиката). Така Карно става баща на термодинамиката.

За да разберем как точно Карно разсъждавал, са ни нужни някои предварителни дефиниции и обяснения, които ще дадем тук.

Първо нека припомним дефинициите, дадени в самото начало на курса, за 2та вида възможни процеси – обратими и необратими. **ОБРАТИМИТЕ** бяха тези, които можем да извършим, както в права, така и в обратна посока (*например вървим първо от Пловдив до София и след това се връщаме по същия път до Пловдив*) и **НЕОБРАТИМИ** (*счупване на чаша*).

Строго погледнато обратимите процеси изискват отиването и връщането да става по абсолютно същият начин т.е. все едно да искаме по обратния път краката ни да вървят назад, правейки абсолютно същите крачки, както при отиването (*представете си, че сме се записали на филм как вървим и след това пускаме лентата обратно*). Това дефакто означава, че истински обратими процеси в природата няма.

Все пак, нека си представим например, че разширяваме изотермично и бавно идеален газ, като буталото се движи без триене. Правим съвсем малко преместване на буталото, което извежда газа много слабо от равновесие. Преди да направим следващо преместване даваме възможност на газа да възвърне истинското си равновесно състояние. В този случай с добро приближение можем да считаме един такъв процес за обратим.

Какви са критериите обаче? Какво значи малка стъпка и малко време?

Нека си представим, че натискаме внезапно буталото надолу и след неговото спиране започваме да отчитаме времето, за което в газа ще се установи равновесие. В този случай казваме, че протича процес на **РЕЛАКСАЦИЯ**, който е свързан с **ВРЕМЕ НА РЕЛАКСАЦИЯ**. Ако придвижваме

буталото през времеви интервали по-големи от това време на релаксация, ще можем да твърдим, че газът при всяка стъпка е бил в равновесно положение т.е. процесът е обратим.

След като процесът е изцяло обратим, то би следвало и работата и топлината, свързани с всяка стъпка на процеса също да имат непроменени стойности независимо от посоката на извършваване на процеса..

ПАРНА МАШИНА наричаме всяко устройство, което извършва работа за сметка на прието количество топлина.

Във всяка парна машина се разчита на извършване на поредица от обратими процеси, като в крайна сметка газът се връща в началното си състояние. Такъв процес, при който началното и крайното състояние на работното вещество са еднакви се нарича **ЦИКЛИЧЕН (кръгов).** Многократното повтаряне на циклите кара двигателя да „работи".

Съществуват два типа циклични процеси – **ПРАВ** и **ОБРАТЕН**. При правия цикъл приетата топлина отива за извършване на полезна работа (двигател), докато при обратния процес се извършва работа по трансфер на топлина от по-топлото към по-студено тяло (хладилник).

Основната идея за изработването на парна машина е, че топлинната енергия може да се превърне в полезна работа само ако на топлината на двигателя се даде възможност да премине от място с по-висока към място с по-ниска температура. Високата температура ще бележим с $\mathbf{T_H}$ а ниската с $\mathbf{T_L}$. Двете температури се наричат **РАБОТНИ ТЕМПЕРАТУРИ**.

Считаме, че двете температури са гарантирани, с помощта на 2 **ТЕРМОСТАТА** (*устройства, които запазват температурата си постоянна, дори и когато са в контакт с други тела*).

Веществото, което се нагрява и охлажда се нарича **РАБОТНО ВЕЩЕСТВО**.

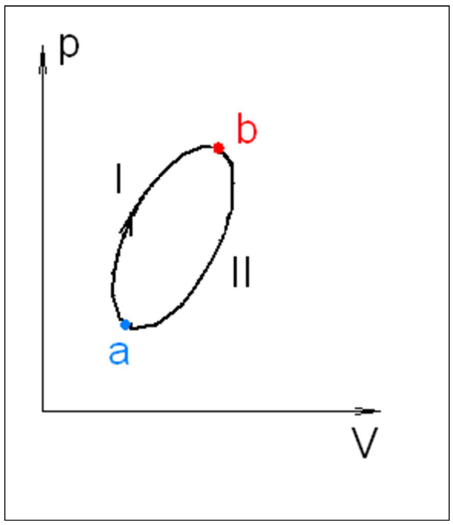
Всеки двигател се характеризира със своята ефективност, респективно **КОЕФИЦИЕНТ НА ПОЛЕЗНО ДЕЙСТВИЕ.** η Той показва каква част от подадената топлина се е превърнала в полезна работа т.е. В случай на топлинен двигател, началната сумарна енергия е $\mathbf{Q_H}$ (от високата температура), а полезната работа е А. Допълнително в системата се отдава топлина при ниската температура - $\mathbf{Q_L}$. Тогава, η ще бъде отношението:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Тогава максимално КПД ще получим, ако постигнем възможно най-ниско Q_L. Практическият опит обаче показва, че не може да се постигне много голям КПД.
С помощта на това разглеждане можем да изкажем друга формолировка на второто начало на термодинамиката:

<u>Не е възможен периодичен процес, при който образуваната при източника топлина, да се преобразува изцяло в извършена работа при постоянна температура.</u>

Същото важи и за направата на идеален хладилник т.е. такова устройство е невъзможно за осъществяване.



Фигура 1

<u>10.2. Ентропия.</u>

Всички дотук представени разглеждания обаче са за много специфичен случай на двигатели или хладилници. За да направим по-общ вид на принципа за неоднозначност на протичането на различни процеси в права и обратна посока, във физиката е въведена величина, наречена **ЕНТРОПИЯ, S**. Тя е свързана в термодинамичната температура (T) и с топлината по следния начин (Q):

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Ентропията е функция на състоянието на дадена система т.е. всяко ТД състояние има точно определена стойност на S. Тази стойност НЕ зависи от пътя, по който системата е достигната до него. С тези си

свойства ентропията е подходяща величина, описваща заедно с налягането (p), обемът (V), количеството вещество (n), температурата (T) и вътрешната енергия (U) състоянието на ТД системата.

За **обратим кръгов процес** (***Фиг.1***) е установено, че ентропията е 0:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Ако разделим общата траектория на цикъла на две части: а-б (траектория I) и b-a (траектория II) от горното равенство получаваме:

$$\oint dS = \int_{I} \frac{dQ}{T} + \int_{II} \frac{dQ}{T} = 0$$

Сега нека си припомним, че ако системата приема топлина, то знакът на Q ще е положителен, а ко системата отдава топлина – знакът е отрицателен. По траектория I (a-b) налягането и обемът се увеличават следователно системата приема топлина (+dQ). По траектория II системата намалява обем и налягане, следователно тя отдава топлина (-dQ). Заместваме топлините с техните знаци и получаваме:

$$\oint dS = \int_{a}^{b} \frac{dQ}{T} - \int_{a}^{b} \frac{dQ}{T} = 0$$

Следователно:

$$\int_{I} \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}$$

Което е доказателство, че независимо от траекторията, величината ентропия ще има еднаква.

Като следствие от току що казаното се явява израза за промяната на ентропията при произволен **обратим процес:**

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_{a}^{b} dS = \int_{a}^{b} \frac{dQ}{T}$$

10.3. Закон за нарастване на ентропията в изолирани системи.

Нека сега разлгедаме **изолирана система**, в която топлината преминава от място с по-висока температура (**H**) към място с по-ниска температура (**L**). Разгледаме процесите в дадена точка от работното вещество (**M**), която ще има междинна температура T_M. От мястото H работното вещество ще приеме топлина, Следователно H ще изгуби топлина ($-Q_H$) и M ще отдаде топлина на L т.е. L приема топлина ($+Q_L$). Приетото количество топлина ще е равно точно на отдаденото, защото системата е изолирана и в нея не се върши работа ($Q_H = Q_L = Q$). Промяната на ентропията, следвайки дефиницията ще е:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = -\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_L}{T_L} = dQ\left(-\frac{1}{T_{HM}} + \frac{1}{T_{LM}}\right)$$

Доколкото T_H е по-голямо от T_L, то $\mathbf{T_{HM} > T_{LM}}$. Следователно:

$$\Delta S > 0$$

Това означава, че при реално **наблюдаваните процеси ентропията се стреми да се увеличи.**

10.4. Физически смисъл на ентропията.

Макар въвеждането на ентропията да изглежда доста абстрактно и неразбираемо, то тази физична величина има много ясен и простичък физически смисъл. Тя показва, че всички системи се стремят от порядък (малка ентропия) към безпорядък (голяма ентропия).

Всички знаем колко усилия ни ковства да си приберем стаята, докато след това сме способни за минути или няколко часа да сътворим невъобразим хаос отново. При това всичко става някак неусетно. **Следователно безпорядъка някак съвсем естествено нараства.**

Случаят със солта и пипера е същият – от подредени слоеве сол и пипер преминаваме в едно по-неподредено състояние на една обща смес. В нея нито една от съставките не е ограничена в пространството.

Същият принцип е движещ и при промяна на агрегатното състояние. Например ледът е подреденото състояние – има точни места, само където се намират молекулите на водата. При нагряване системата се стреми да премине към по-неподредено състояние т.е. ледът се топи и преминава в течност. Същото се случва и на границата между течност и пара.

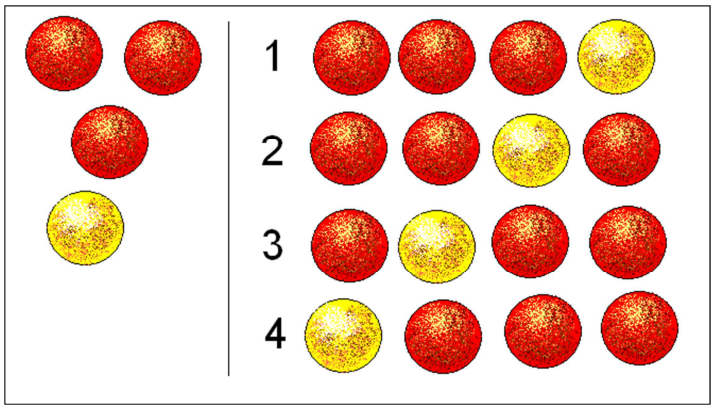
В термодинамиката топлинният поток тече от мястото с по-висока температура към това с по-ниска такава, защото средната кинетична енергия на молекулите на двете части са различни. След известно време в системата се установява ТД равновесие. Достигнатата температурата е междинна. Молекулите на цялата система сега имат еднаква скорост. Това като цяло отново съответсва на по-голям безпорядък.

Друг интересен пример е случаят на камък, падащ на Земата. При движението си камъкът притежава кинетична енергия на движение, която можем да изразим с тази на движение на центъра на масите. Това движение е свързано с кинетична енергия: $E_K^{ЦМ}$. Освен него обаче не наблюдават и допълнителни движения на молекулите на камъка спрямо центъра на масите (ΣE_K). Кинетичната енергия на ЦМ е вид подредена енергия, докато вътрешната на молекулите е свързава с безпорядък. Когато камъкът се удари в земята, част от кинетичната му енергия преминава във вътрешна. Така отново безпорядъкът расте.

Някой може да запита ами не е ли тогава нарушение **еволюцията**! Очевидно разумното същество е в далче по-голяма степен подреден организъм отколкото простите амеби и едноклетъчни. Принципът въпреки това не се нарушава. При своето съществуване всеки организъм има много отпадни продукти. Тяхното отделяне дава по-голямо увеличаване на ентропията, отколкото намаляването и поради подредеността на еволюиралият вид.

Същото следва да се отнася и за вселената – макар на места да има намаляване на ентропията, би следвало в други части да се наблюдава по-голямо сумарно увеличение. Като резулат общата стойност на ентропията се увеличава.

Неразделна част от рабирането на величината ентропия е разглеждането и чрез статистиката. Такова разглеждане дава връзката между микро- и макро състоянието на една термодинамична система.



Фигура 2

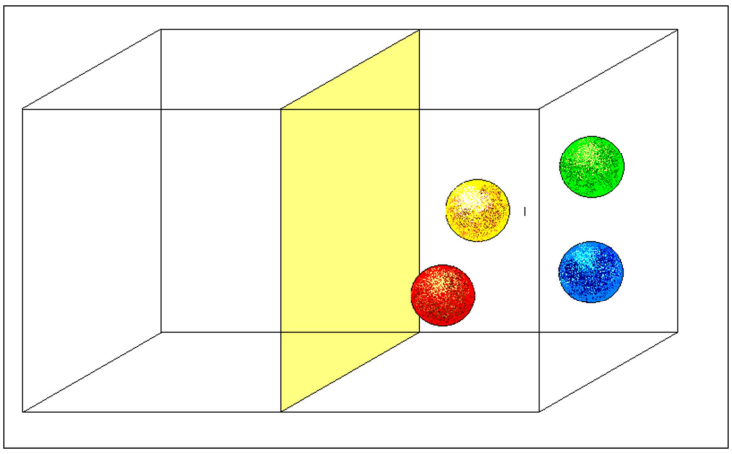
Ако си представим, че разглеждаме коя да е система, която е в равновесие и има температурата T и налягане p. Според молекулно-кинетичната теория обаче молекулите са в непрекъснато движение, което не спира дори и когато системата е в равновесие. Въпреки това термометърът и барометърът показват през цялото време едни и същи стойности. Как да обясним това?

На помощ идва статистиката, която казва, че на много микросъстояния на системата съответства едно единствено макросъстояние. Макросъстоянието ще се определи от енергията на частиците и ако те не се променят, то и макросъстоянието остава същото. Но частиците могат да бъдат разположени по различен начин. Представяме си, че имаме 4 на брой частици, като 3 от тях за червени и неразличими, а една е жълта т.е. различима (***Фиг.2***). Тогава съществуват 4 различни начини да подредим тези частици, като променяме позицията на жълтата частица. Поради пълната хаотичност на

движението на всички частици, то и четирите видове подредба са еднакво възможни т.е. **ЕДНАКВО ВЕРОЯТНИ**. Също така и четирите подредби отговарят на едно и също макросъстояние.

Броят на микросъстоянията, чрез които се реализира едно макросъстояние се нарича **ТЕРМОДИНАМИЧНА ВЕРОЯТНОСТ (Ω)**. Математическата вероятност пък е отношението на броя микросъстояния за реализиране на дадено макросъстояние спрямо общият брой на всички възможни за системата микросъстояния. Тя винаги е по-малка от 1.

Нека си представим сега, че имаме 4 частици с различни цветове. Това са частиците на газ, който може да се разпределя от двете страни на преградена със стена кутия (***Фиг.3***). Сега се опитваме да реализираме състояние, при което 3 частици са в дясната част и една е в лявата (МАКРОСЪСТОЯНИЕ). То може да се осъществи чрез 4 различни начина, като всеки път различно по цвят топче ще е в дясната страна (веднъж жълто, след това червено, след това синъо и веднъж зелено).



Фигура 3

Общият възможен изобщо брой за нареждане на частици от двете страни на преградата е 16. Тогава вероятността за реализиране на МАКРОСЪСТОЯНИЕ 1:3 ще е **4/16** т.е. **0,25.**

Вероятността всички частици да се окажат отново в едната част на съда е **1/16.** Като число е доста по-малко от предишния случай, което показва, че на практика много по-често ще се наблюдава първия случай.

Таблица 1 показва всички възможни подредби и различните вероятности за макросъстоянията.

Таблица 1

Маркосъстояние		**Микросъстояния**		**Ω**	**P**
Брой частици вляво	Брой частици вдясно	Ляво	Дясно		
0	4	-	Ж, Ч, С, З	1	1/16
1	3	Ж Ч С З	Ч, С, З Ж, С, З Ж, Ч, З Ж, Ч, С	4	4/16
2	2	Ж, Ч С, З Ж, С Ч, З Ж, З Ч, С	С, З Ж, Ч Ч, З Ж, С Ч, С Ж, З	6	6/16
3	1	Ч, С, З Ж, С, З Ж, Ч, З Ж, Ч, С	Ж Ч С З	4	4/16
4	0	Ж, Ч, С, З	-	1	1/16

Ако вероятността за даден процес е голяма, то той ще се осъществи. Например, ако имаме вероятност 1/16, то вероятността газ да се свие след първоначално разширение е доста голямо. Разбира се само ако броят частици е много малък. На практика обаче знаем, че броят на частиците в

един газ е милиарди, което пък намалява многоократно вероятността за подобен процес. Именно порадо това реално свиване на газ от самосебе се не се наблюдава.

Тогава можем да дадем още едно определение на **НЕОБРАТИМ ПРОЦЕС, като процес при който вероятността за право протичане е много по-голяма от тази за обратното му протичане.**

Забележете, че няма процеси които по принцип са забранени. Просто в природата протичат онези, които имат по-голяма вероятност!

През 1877 година Болцман намира връзка между термодинамичната вероятност и ентропията, като:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Това отношение на двете величини показва, че ентропията е всъщност също мярка за вероятността за протичане на даден процес. Ако вероятността е по-голяма, то и ентропията нараства. Това твърдение пък е точно законът за нарастване на ентропията в изолирани системи.

10.5 Трети принцип на термодинамиката.

Третият принцип на термодинамиката е свързан с две теореми, тези на Нернст.

Първата **ТЕОРЕМА НА НЕРНСТ** е изказана от немският учен Уолтър Нернст (***Walther Hermann Nernst****, 1864 – 1941*). Нернст разсъждавал върху това, че всъщност ентропията се получава, с помощта на интегриране. Тогава получента стойност е вярна с точност до произволна константа:

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0$$

Експериментите показали, че при понижаване на температурата и доближаване до абсолютната нула. свойствата на веществата все повече се приближават едно до друго. Тогава топлинните капацитети клонят към 0. Разликата в ентропията при промяна клони също към 0, като това не зависи нито от агрегатното състояние, нито от налягането или кои да са други характеристики на материята.
Така ентропията следва да има една минимална стойност, която при абсолютната 0, следва да е също 0:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = \lim_{T \to 0} (S_2 - S_1) = 0$$

Което е и смисъла на **теоремата на Нернст, че всички процеси, протичащи при много ниски температури протичат без изменение на ентропията.**

Планк добавил също, че не само няма изменение, а поради това, че при абсолютната нула всъщност частиците престават да съществуват (т.е. изчезва всяка форма на неподреденост), то и **самата стойност на ентропията в абсолютната нула на температурата е 0:**

$$S_0 = 0$$

Тогава ако интегрираме в интервал от 0 до T, константата е 0 и получаваме:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} + S_0 = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Следствие от твърдението на Планк пък е **ВТОРАТА ТЕОРЕМА НА НЕРНСТ, че при кръгов процес е невъзможно достигането на абсолютната 0 на температурата.**

На базата на тези две Обща формулировка на **ТРЕТИЯТ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА Е: не може да бъде създадено устройство, което да отнема напълно топлинната енергия на друго тяло (т.е. да го охлади до абсолютната нула).**

10.6 Термодинамични потенциали.

Прилагането на законите на термодинамиката дава възможност да се опишат много от свойствата на макросистемите. Исторически са се оформили два начина: с помощта на цикли или чрез намирането на подходящи термодинамични функции.

Методът с помощта на цикли ще опишем в следващата лекция, а тук ще се запознаем с основите на втория метод. Негов основоположник е американецът Джошуа Гиббс (***Josiah Willard Gibbs*** *1839 – 1903).*

Всички ТД функции се извеждат от принципите на ТД и главно от израза за ентропията:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Ако изразим топлината чрез вътрешната енергия и работата се получава:

$$dS.T \geq dU + \delta A$$

В най-общ случай, когато работата е $\delta A = p.dV$ изразът добива вида:

$$dS.T \geq dU + p.dV$$

Полученото неравенство свързва 5 величини. Всяка от тях се разглежда, като функция на състоянието.
В най-общ случай термодинамични функции могат да са всички функции на състоянието – например вътрешна енергия, ентропия – стига да се определя независимо от параметрите на състоянието на системата. Поради това съществуват огромен брой такива функции. Ние ще разгледаме само онези, чиито частни производни са равни на някой параметър на системата.
Доказано е, че ако подберем пълен набор от параметри на системата, то с помощта на такива ТД функции може да се намери точно математично решение.
ТЕРМОДИНАМИЧНА ФУНКЦИЯ тогава е такава, която зависи от p,V,T,S, N (брой частици) и други такива (x_i), които характеризират макросъстоянието на системата. Към тях спадат:
- вътрешната енергия, U=U(S,V,N, x_i)
- енталпията, H=H(S,p,n, x_i)
- свободната енергия – изохорно-изотермичен потенциал F(V, T, N, x_i)
  - изобарно-изотермичен потенциал Z(p, T, N, x_i)

Разглежданията могат да се опростят, ако някои от параметрите на състоянието са фиксирани.
Например броят частици не се мени.

ВЪТРЕШНА ЕНЕРГИЯ:

Нека разгледаме U=U(S,V,N, x_i) при фиксиран брой частици и зависимост само от ентропията и обема.
Тогава пълният диференциал е:

$$dU(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V=const}.dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S=const}.dS$$

Ние дефинирахме, че: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$

Следователно можем да преобразуваме израза за dU: $dU(S,V) = p.dV + T.dS$, което е вече показано вярно твърдение.

СВОБОДНА ЕНЕРГИЯ:

По-горе изведохме, че $dS.T = dU + p.dV$ при обратим процес. Сега поставяме T вътре под знака за диференциране и получаваме:

$$d(S.T) - dU = p.dV$$

Полагаме F=S.T-U и наричаме новата функция изохорно-изотермичен потенциал

$$dF = d(U - T.S) = -SdT - p.dV$$

Вижда се, че F=F(V,T). Тогава по дефиницията за пълен диференциал имаме:

$$dF(V,T) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V=const}.dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=const}.dV$$

Сравняваме горните 2 равенства и се оказва, че:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V=const}.dT = -S \qquad \text{и} \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=const}. = -p$$

За да дадем смисъл на подобни разглеждания нека се опитаме да намерим работата при изотермичен процес:

$$\delta A = TdS - dU$$

При интегриране, при постоянна температура получаваме:

$$A = T(S_2 - S_1) - U_2 - U_1$$

Групираме членовете с индекс 1 и тези с индекс 2 поотделно:

$$A = \left(TS_2 - U_2\right) - (TS_1 - U_1) = F_2 - F_1 = \Delta F$$

Следователно при изотермичен процес извършената работа е за сметка на промяна в свободната енергия. *При адиабатен процес имахме работа, за сметка на промяна във вътрешната енергия.*