

## ТЕМА 15: ВТОРИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

### 1. Равновесни състояния

Една термодинамична система се намира в термодинамично равновесие, ако макроскопичните величини, определящи състоянието ѝ, остават постоянни. Това се отнася в най-голяма степен за налягането и температурата. В състояние на равновесие не могат да протичат такива явления като топлопроводност, дифузия, химически реакции, фазови преходи.

Термодинамичното равновесие съществено се отличава от механичното по това, че дори когато макроскопичните величини остават постоянни, градивните частици на системата не преустановяват движенията си. А обстоятелството, че хаотичното движение не пречи системата да остане в равновесие, се дължи на огромния брой частици.

### 2. Обратими и необратими процеси

Ако една термодинамична система се изведе от равновесното си състояние, тя спонтанно (без външни въздействия) се стреми към равновесие. Може да се каже, че равновесието е такова състояние, в което преминава всяка термодинамична система при отсъствие на външни въздействия. Процесът на преход към равновесно състояние, се нарича *процес на релаксация*, а времето, необходимо за този процес – *време на релаксация*. След като равновесното състояние е вече установено, системата не може от само себе си да се върне в първоначалното неравновесно състояние, т.е. преходът в обратна посока не може да се осъществи без външно въздействие. Поради това процесите на релаксация са *необратими термодинамични процеси*. Примери за необратими процеси:

- Всички процеси, съпроводени с триене;
- Всички процеси, при които се предава топлина от по-топло към по-студено тяло (топлопроводност);
- Разширение на газ във вакуум;
- Процесите на дифузия.

Разгледаните примери показват, че естествените процеси, които протичат в термодинамичните системи, са необратими. По това те се отличават от чисто механичните процеси, които (при пренебрегване на силите на триене, на съпротивление и на нееластични взаимодействия) са обратими. Причина за необратимостта е огромния брой микрочастици и пълната хаотичност на движенията им.

*Обратим се нарича процес, за който е възможен обратния преход от крайното в началното състояние на системата през същите междинни състояния (но в обратен ред), като при това не настъпват никакви изменения в телата извън разглежданата система.*

### 3. Квазистатични процеси

Да си представим процес (например свиване на газ в цилиндър под бутало), който протича много по-бавно от процесите на релаксация за разглежданата система. При това условие във всеки момент стойностите на параметрите се изравняват и процесът може да се разглежда като поредица от безкрайно близки равновесни състояния. Такива процеси се наричат *равновесни*, или *квазистатични*. Равновесните състояния и равновесните процеси могат да се изобразяват графично (например в  $pV$  – диаграма).

Един неравновесен процес по принцип не може да бъде обратим, т.е. *неравновесните процеси са необратими*. От друга страна, *равновесните процеси са обратими*.

Има процеси, които при едни условия са равновесни (т.е. протичат обратимо), а при други могат да се окажат необратими. В случая на свиване или разширение на газ времето на релаксация се определя от времето за разпространение на звукови вълни в газа. Процесът е квазистатичен, ако скоростта на преместване на буталото е много по-малка от скоростта на звука в газа.

#### 4. Топлинна машина и формулировка на втория принцип на термодинамиката по Келвин-Планк

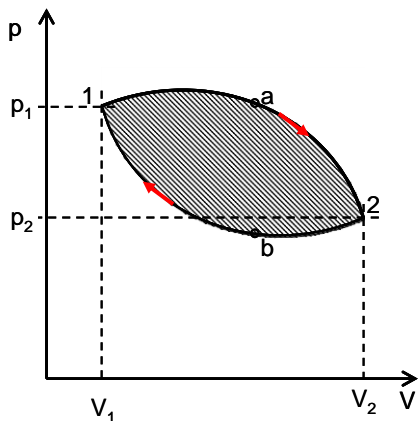
Според първия принцип на термодинамиката

$$\delta A = \delta Q - dU \quad (15.1)$$

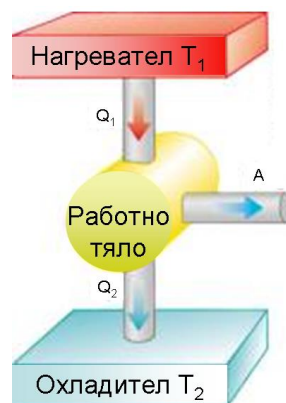
Най-голяма работа се извършва при изотермичен процес, когато вътрешната енергия на системата не се изменя, т.е.  $\delta A = \delta Q$ .

За техниката представлява интерес не единично преобразуване на топлината в механична работа. Реално съществуващите устройства за превръщане на топлината в работа (парна машина, двигатели с вътрешно горене и т.н.) действат както е известно циклично, т.е. в тях процесите на предаване на количество топлина и превръщането му в работа периодично се повтарят. За това е необходимо тялото, извършващо работа, след получаване на топлина от източника да се върне в изходно състояние, за да може отново да започне същия процес. С други думи работното тяло трябва да извършва кръгов процес (фиг. 15. 1).

Възниква важният въпрос: може ли при кръгов процес да се получи работа, равна на топлината, получена от източника? На пръв поглед изглежда, че няма никакви пречки – в резултат на цикъла тялото, извършващо работа, се връща в изходно състояние, вътрешната му енергия остава непроменена и работата трябва да бъде равна на погълнатата топлина. В действителност обаче, натрупаните експериментални данни ни задължават да отговорим отрицателно на поставения въпрос. Отговорът е формулиран през 1854 г. от Томсън (Келвин) във вид на общ принцип: *не е възможен термодинамичен процес, единственият резултат от който да бъде превръщането на погълнатото от работното вещество количество топлина изцяло в полезна работа*. Този принцип представлява една от формулировките на *втория принцип на термодинамиката*.



Фиг. 15. 1



Фиг. 15. 2

И така, за да се преобразува топлината в работа е необходимо тялото, което извършва работа (работното тяло) да отнеме количество топлина от източника (нагревателя), да се разшири, при което извършва работа, и връщайки се в изходно състояние (свивайки се), да предаде част от топлината на трето тяло (охладител). Ролята на охладител много често се изпълнява от външната среда. Принципната схема на топлинен двигател е представена на фиг. 15. 2.

За да изясним нуждата от допълнително тяло, което получава част от топлината, да разгледаме цикличния процес, представен на фиг. 15. 1, който се извършва по посока на часовниковата стрелка. Работното тяло получава от нагревателя количество топлина  $Q_1$ , разширява се и извършва работа  $A_{1 \rightarrow 2}$ , съответстваща на площта  $V_1 a_2 V_2$ . След това за да се върне в първоначално състояние, е необходимо да се свие, т.е. над тялото трябва се извършва работа  $A' = |A_{2 \rightarrow 1}|$ . Очевидно

$$A' < A_{1 \rightarrow 2} \quad (15.2)$$

тъй като в противен случай топлинната машина няма да трансформира топлина в механична работа. Условието (15.2) е изпълнено, ако процесът на свиване се представя в  $pV$ -диаграмата с крива, лежаща по-ниско от  $1a_2$  (например процес  $2b1$ ). На този процес съответства по-ниска температура. Следователно преди свиването работното тяло трябва да бъде охладено. От него е необходимо да се отнеме количество топлина  $Q_2$ , което се предава на охладителя.

Работата, извършена от работното тяло при кръговия процес, намираме:

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \quad (15.3)$$

Като пример за топлинна машина ще разгледаме парната машина (фиг. 15. 3)



Фиг. 3

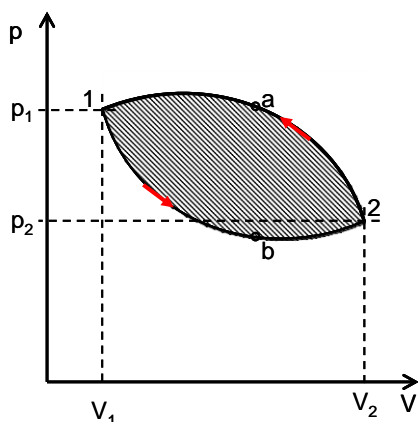
Водата и парата, явяващи се работното вещество, извършват кръгов процес. Водата в котела се превръща в пара при висока температура  $T_1$ . При това парата поглъща количество топлина  $Q_1$ . Парата постъпва в работния цилиндър, там адиабатно се разширява и, изтласквайки буталото, извършва работа. Преминавайки в кондензора, парата се охлажда от вода с температура  $T_2$  и частично кондензира. При това кондензорът получава количество топлина  $Q_2 < Q_1$ . Накрая с помощта на помпа кондензираната пара под формата на вода отново се подава в котела.

Отношението на работата  $\oint \delta A$ , извършена от работното тяло по време на цикъла, към количеството топлина  $Q_1$ , погълнато от нагревателя, се нарича термодинамичен коефициент на полезно действие (КПД) на топлинната машина:

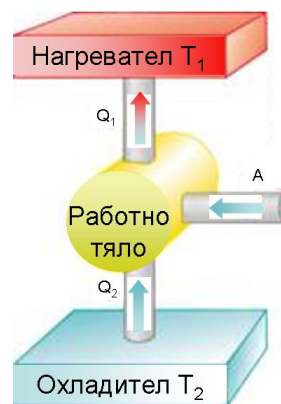
$$\eta = \frac{\oint \delta A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 \quad (15.4)$$

## 5. Хладилна машина и формулировка на втория принцип на термодинамиката по Клаузиус

Да разгледаме сега кръгов процес, който се извършва в посока, обратна на посоката на часовниковата стрелка (фиг. 15. 4).



Фиг. 15.4



Фиг. 15.5

В този случай при разширението на газа състоянието на системата се изменя по процеса 1b2. При това се извършва положителна работа  $A_{1 \rightarrow 2}$ , съответстваща на площта  $V_1 b 2 V_2$ . При свиването газът се връща в изходно състояние по процеса 2a1, извършвайки отрицателна работа  $A_{2 \rightarrow 1}$ , която съответства на площта  $V_2 2 a 1 V_1$ . Сумарната работа на системата за един цикъл е  $A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 1} = A < 0$  и графично се изразява с площта, ограничена от затворената крива. Тъй като разширението се осъществява при по-ниска температура, отколкото свиването, количеството топлина  $Q_2$  се взема от по-студеното тяло, а  $Q_1$  се предава на по-топлото (фиг. 15. 5). Машина, извършваща такъв цикъл, се нарича *хладилна*. Тя работи за сметка на външна сила, която извършва работа  $A' = |A|$ .

От разгледания принцип на хладилна машина следва изводът: не може без да се извърши работа да се прехвърли количество топлина от по-студено на по-топло тяло. Той изразява съдържанието на втория принцип на термодинамиката, формулиран от Клаузиус: *не е възможен термодинамичен процес, единственият резултат от който да бъде предаване на топлина от тяло с по-ниска към тяло с по-висока температура.*

## 6. Цикъл на Карно

В резултат на изследване на причините за много ниския КПД на топлинните двигатели през 1824 г., далеч преди формулирането на втория принцип на термодинамиката, Карно достига до следното заключение:

Максималният КПД за даден цикличен процес може да се достигне, ако са изпълнени две условия:

- Получаването и отдаването на топлина от работното вещество трябва да става при постоянна температура;
- Температурата на работното вещество трябва да се изменя само в резултат на извършване на работа (адиабатно, без топлообмен).

При тези условия процесът е напълно обратим, тъй като при изотермичните процеси се осъществява идеален равновесен топлообмен, а при адиабатните няма топлообмен. С други думи липсват необратими процеси на топлопроводност.

Обратим цикличен процес, който се състои от две равновесни изотерми и две равновесни адиабати, се нарича идеален цикъл на Карно (фиг. 15. 6).

Предполагаме, че нагревателят и охладителят на идеалната топлинна машина на Карно имат огромни топлинни капацитети, така че температурите им ( $T_1$  и  $T_2$  съответно) не се променят при контакта им с работното вещество. Предполагаме освен това, че всички процеси протичат достатъчно бавно, т.е. те са квазистатични.

$A \rightarrow B$  – изотермен процес ( $T_1 = \text{const}$ ):

Работното тяло е в контакт с нагревателя, като температурата му е диференциално малко по-ниска от температурата  $T_1$  на нагревателя. Работното тяло се разширява изотермично, извършва се работа за сметка на топлината, получена от нагревателя (например премества се бутало).

$B \rightarrow C$  – адиабатен процес ( $Q_{BC} = 0$ ):

Работното тяло се изолира от нагревателя и му се дава възможност да се разшири адиабатно, при което температурата му се понижава, като става диференциално малко по-висока от температурата  $T_2$  на охладителя. Извършва се допълнително работа.

$C \rightarrow D$  – изотермен процес ( $T_2 = \text{const}$ ):

Работното тяло е в контакт с охладителя. То се свива изотермично за сметка на външна работа и отдава топлина на охладителя.

$D \rightarrow A$  – адиабатен процес ( $Q_{DA} = 0$ ):

Работното тяло се изолира от охладителя и допълнително се свива адиабатно за сметка на външна работа, за да повиши температурата си и се върне в началното си състояние.

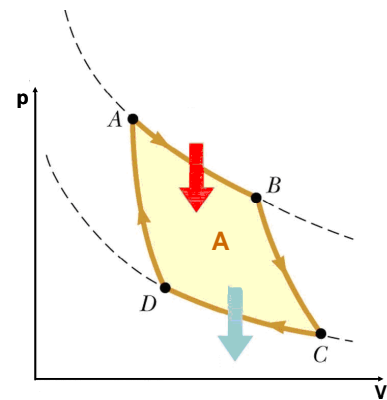
Може да се покаже, че КПД на идеалната машина на Карно се изразява с равенството:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (15.5)$$

**Първа теорема на Карно:** Получихме, че КПД на обратимата машина на Карно с работно вещество идеален газ зависи само от температурите на нагревателя и охладителя. Доказва се, че този резултат не зависи от вида на работното вещество. Това е съдържанието на първата теорема на Карно:

*Всички обратими машини, работещи по идеалния цикъл на Карно с даден нагревател ( $T_1 = \text{const}$ ) и охладител ( $T_2 = \text{const}$ ) имат еднакъв КПД, т.е. КПД на обратимия цикъл на Карно не зависи от вида на работното вещество и се определя от израза:  $\eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1}$*

При напълно обратимата топлинна машина, работеща по идеалния цикъл на Карно, са осигурени възможно най-изгодните условия за превръщане на топлинната енергия в работа. Във всичките си етапи той се провежда така, че да се избегне контакт между тела с различни температури и да се изключи възможността за необратим процес на топлообмен. Изменението на обема също се провежда обратимо, при което се обезпечават максимум на извършената



Фиг. 15. 6

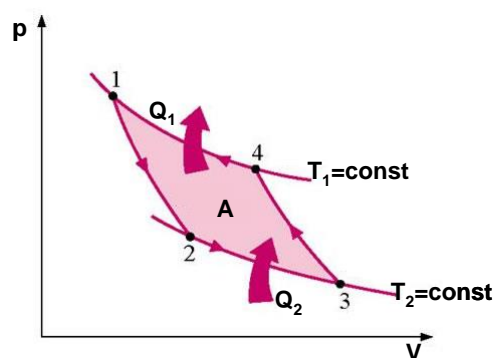
работа. Цикълът на Карно е идеализиран. Никоя реална топлинна машина не работи по този цикъл. Въпреки това той има принципно значение в термодинамиката, защото определя теоретичната горна граница на КПД на топлинните машини.

**Втора теорема на Карно:** *Топлинна машина, работеща при дадени температури на нагревателя и хладилника, не може да има КПД по-голям от топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно при същите температури на нагревателя и хладилника:*

$$\frac{A}{Q_1} \leq \eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (15.6)$$

**Обратен цикъл на Карно:** Обратимият процес се характеризира с това, че ако се проведе в обратна посока, тялото, участващо в процеса, преминава през същите състояния, но в обратен ред. В случая на цикъла на Карно това означава, че топлина ще се придава не от нагревателя към охладителя, а обратно – от охладителя към нагревателя. Следователно машина, работеща по обратния цикъл на Карно представлява *хладилна машина*.

Обратният цикъл на Карно (фиг. 15. 7.) започва с това, че работното тяло, намиращо се например в състояние, съответстващо на точка 1, адиабатно се разширява до състояние, съответстващо на точка 2, а след това изотермично се разширява до точка 3. През тези първи два етапа работното тяло се разширява и извършва работа. През втората половина на цикъла – по адиабатата 3→4 и изотермата 4→1 – работното тяло се свива за сметка на работа, извършена над него от външен източник на енергия. Тази работа е по-голяма от работата, извършвана от работното тяло при разширението. Следователно резултатът от обратния цикъл на Карно не е извършване на работа, а пренос на топлина от охладителя към нагревателя, т.е. от по-студеното към по-топлото тяло. В този случай се въвежда величината *коэффициент на ефективност*:



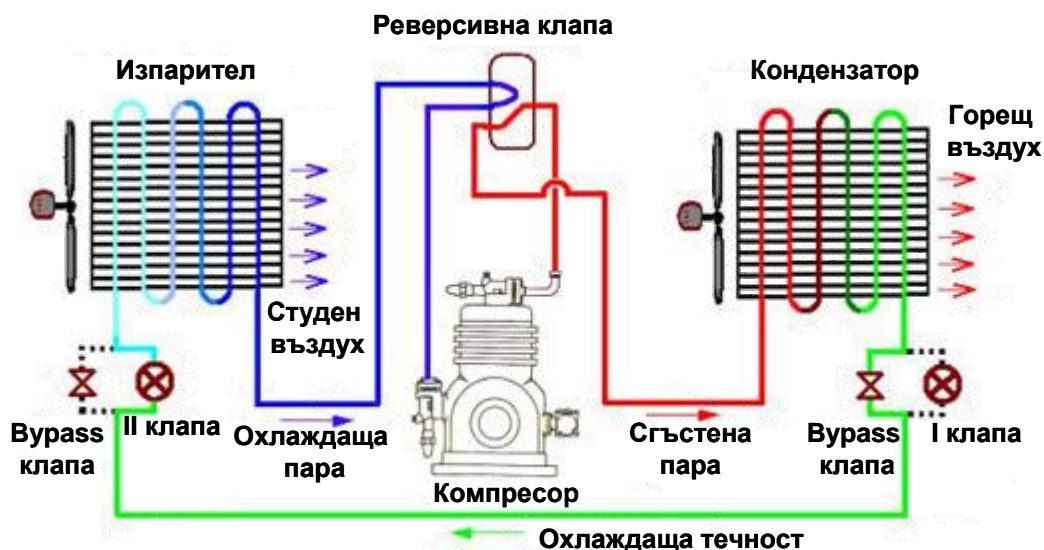
Фиг. 15. 7

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1 \quad (15.7)$$

## 7. Топлинна помпа

Топлинната помпа е механизъм, който използва работа на външна сила за да пренесе количество топлина от по-студено към по-топло тяло. Тя е подложена на същите ограничения от втория принцип на термодинамиката както всички топлинни машини и нейната максимална ефективност може да се определи от цикъла на Карно. Топлинната помпа лежи в основата на климатиците и може да работи в два режима – на охлаждане и на загряване. Работата и се основава на компресионно-кондензаторен цикъл. При него топлината се “извлича” от обема, който я доставя (вътрешен или външен въздух) под формата на топлина за изпаряване на някакъв течен хладилен агент. След съгъстяване на парите в компресор до значително по-високо налягане и по-висока температура, те кондензират, като отдават своята топлина на кондензация на околното пространство, което може да бъде въздух или вода.

### Режим на охлаждане:



Фиг. 15.8

Кондиционерът по същество представлява топлинна помпа, към която са добавени една реверсивна клапа, две разширителни клапи и две bypass клапи. Реверсивната клапа дава възможност циркулацията на охладителя да се промени и един и същ агрегат да работи едновременно и при охлаждане и при загряване. Принципът на действие е следния (фиг. 15.8):

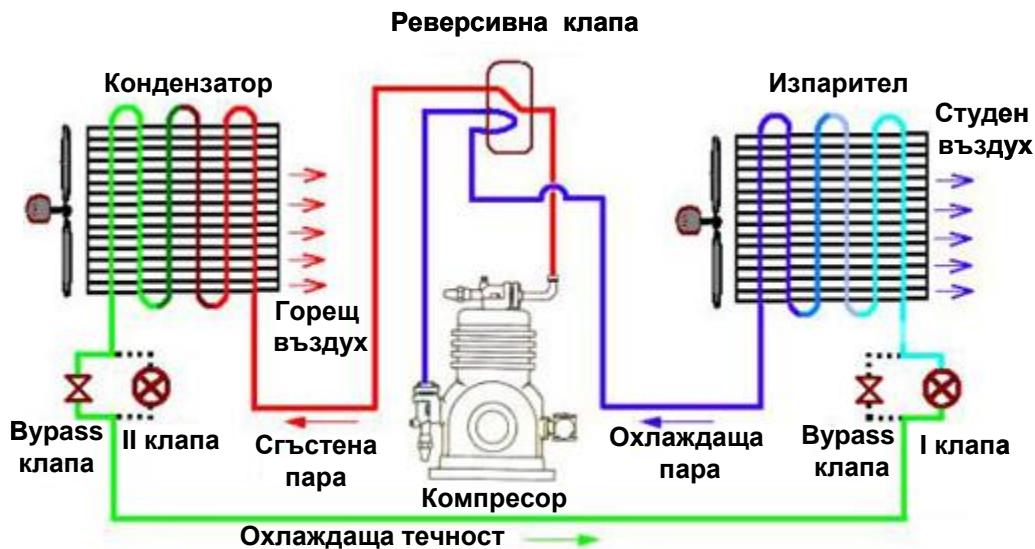
- Компресорът сгъстява парата на хладилния агент и я изпомпва към обратната клапа;
- Обратната клапа насочва сгъстената пара към кондензатора (външния топлообменник), където хладилният агент се охлажда и кондензира до течност; При това температурата на кондензация (а оттам и налягането на парите на хладилния агент след компресора) трябва да бъде доста по-висока от температурите, които трябва да се достигнат в стаята.
- Въздухът, движещ се в серпантината на кондензатора, отнема топлината от хладилния агент;
- Втечненият хладилен агент преминава през първата разширителна клапа и се придвижва през втората разширителна клапа в изпарителя (вътрешния топлообменник), разширява се в изпарителя и се трансформира в пара. Температурата на изпарение трябва да се достатъчно ниска, за да се „извлече“ топлина от стаята.
- Хладилният агент отнема количество топлина от въздуха, циркулиращ през серпантината на изпарителя и охладеният въздух излиза от другата страна на серпантината.
- Хладилният агент под формата на пара се връща отново до реверсивната клапа за да бъде насочен към компресора, след което охлаждащият цикъл се повтаря.

Отношението на полученото от по-студеното тяло количество топлина  $Q_2$  към вложената под формата на работа механична енергия за сгъстяване на парите на хладилния агент се нарича *коэффициент на използване на енергията*. Неговата максимална стойност може да се оцени като се използва теоремата на Карно:

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (15.8)$$

Следователно коефициентът на използване на енергията е толкова по-голям, колкото по-малка е разликата в температурите  $T_1$  и  $T_2$ , т.е. при повишаване на температурата на изпаряване и понижаване на температурата на кондензация на хладилния агент.

### Режим на загряване:



Фиг. 15.9

Топлинната помпа, работеща в режим на загряване е представена на фиг. 15.9. Разликата между двата режима е, че реверсивната клапа насочва сгъстените пари на хладилния агент към вътрешния топлообменник. В случая той работи като кондензатор и отделя топлинна енергия. Топлината се предава на въздуха, който циркулира през серпантината и топлият въздух се насочва към помещението. Външният топлообменник изпълнява ролята на изпарител. Течният хладилен агент преминава през втората разширителна клапа, придвижва се към първата разширителна клапа, където се разширява в изпарителя. Трансформира се в пара и поглъща количество топлина от околния въздух.

Отношението на предаденото на по-топлото тяло количество топлина  $Q_1$  към вложената енергия се нарича *коефициент на трансформация*:

$$\eta'' = \frac{Q_1}{A} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (15.9)$$

## 8. Теорема на Клаузиус

Съгласно теоремата на Карно, КПД на всички квазистатични топлинни машини, работещи по цикъла на Карно е:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

КПД на топлинна машина с два източника на топлина изобщо е:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$



Тогава за квазистатична машина, работеща по цикъла на Карно, е в сила равенството:

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ откъдето}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Отношението на количеството топлина, получена от системата, към температурата, при която е получено това количество топлина, се нарича *приведена топлина*.

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (15.10)$$

Ако системата извършва квазистатичен кръгов процес, който графично може да се представи във вид на две изотерми и две адиабати, то сумата от приведените топлини, получени от системата по време на цикъла, е равна на нула.

Формула (15.10) може да се обобщи и за квазистатичен цикъл, който не се състои от адиабати и изотерми.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (15.11)$$

Формула (15.11) представлява математическия израз на теоремата на Клаузиус – за квазистатичен кръгов процес контурният интеграл от приведеното количество топлина е равен на нула.

## 9. Ентропия и втори принцип на термодинамика за квазистатични процеси

От теоремата на Клаузиус е ясно, че сумата от приведените топлини  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  при квазистатичен преход от дадено начално състояние 1 до крайно състояние 2 не зависи от процеса на прехода – тя зависи само от началното и крайното състояние.

Следователно съществува функция на състоянието, чийто пълен диференциал е  $\frac{\delta Q}{T}$ .

Тази функция се нарича *ентропия* и се означава с  $S$ . За малко квазистатично изменение на състоянието на системата приведеното количество топлина е равно на изменението на ентропията на системата, т.е.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{квазист}}}{T} \quad (15.12)$$

Равенство (15.12) е *математическия израз на втория принцип на термодинамиката за квазистатични процеси*.

Изменението на ентропията при квазистатичен преход на системата от състояние 1 в състояние 2 се изчислява по формулата:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (15.13)$$

## 10. Изменение на ентропията в адиабатни системи и посока на протичане на термодинамичните процеси в изолирани системи

**10.1 . Изменение на ентропията при квазистатичен адиабатен процес.** При адиабатния процес  $\delta Q = 0$ . Следователно

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

*При квазистатичен адиабатен процес ентропията на системата не се променя. Адиабатните квазистатични процеси са изоентропийни процеси.*

**10.2 Изменение на ентропията при неравновесни адиабатни процеси.** Ако процесът, протичащ в адиабатна система е нестатичен, то въпреки, че и в този случай  $\delta Q = 0$ , изменението на ентропията не е нула и не може да бъде изчислено съгласно зависимост (15.13), тъй като последната е в сила само за квазистатични процеси.

Изчисляването на изменението на ентропията при неравновесни процеси в адиабатни системи е основано на следните съображения. Ентропията е функция на състоянието на системата и изменението ѝ при преминаване от едно състояние в друго не зависи от вида на процеса – дали е квазистатичен или неравновесен. Поради това при изчисление на изменението на ентропията при преход от състояние 1 в състояние 2 можем да използваме произволен квазистатичен процес.

**10.3 Посока на протичане на термодинамичните процеси в изолирани системи.** Основен въпрос в термодинамиката е в каква посока се развиват процесите. Въпросът за протичане на квазистатичните процеси в изолирани системи няма смисъл, тъй като сами по себе си квазистатични процеси не протичат – те трябва да бъдат „проведени”. Квазистатичните процеси представляват безкрайна последователност от равновесни състояния, безкрайно малко отличаващи се едно от друго. Посоката на квазистатичните процеси зависи от знака на безкрайно малката разлика между температурата на системата и на източника на топлина, между налягането на системата и външното налягане и т.н. Самопроизволно могат да протичат само неравновесни процеси. Само такива са възможни в изолирани системи. При нестатични процеси ентропията винаги нараства. Следователно *в изолирана система всички процеси протичат в посока на нарастване на ентропията*. При това състоянието на системата все повече се доближава до равновесното и когато настъпи състояние на равновесие, ентропията на системата достига максимална стойност. Така *условието за равновесие в затворена система се явява максимум на ентропията*.

## 11. Втори принцип на термодинамиката за неравновесни процеси и основно уравнение на термодинамиката.

Съгласно теоремата на Карно КПД на топлинни машини, работещи по необратим цикъл не могат да надвишат КПД на топлинна машина, работеща по обратимия цикъл на Карно т.е.  $\eta < \eta_K$ . Тогава

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ или}$$

$$\sum \frac{Q_{\text{неравн.}}}{T} < 0$$

Това равенство, записано за цикъл с два термостата, може да се обобщи и за неравновесен цикъл получаваме, че

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{неравн.}}}{T} < 0 \quad (15.14)$$

*Изразът (15.14) се нарича неравенство на Клаузиус и изразява втория принцип на термодинамиката за неравновесни кръгови процеси.*

В най-обобщен вид вторият принцип на термодинамиката може да се запише:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{dT} \text{ или } TdS \geq \delta Q \quad (15.15)$$

*Ентропията на една изолирана система остава постоянна при равновесни (обратими) процеси и може само да нараства при неравновесни (необратими) процеси.*

Ако в израза за първия принцип на термодинамика заместим  $\delta Q$  с (15.15), получаваме

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (15.16)$$

*Израз (15.16) се нарича основно уравнение на термодинамиката и е обобщена форма на първия и втория принцип на термодинамиката.*

## 12. Физически смисъл на ентропията. Ентропия и вероятност

Според втория принцип на термодинамиката необратимите процеси (а такива са практически всички естествено протичащи топлинни процеси) протичат така, че ентропията в системата нараства и се стреми към максимална стойност. Максималната ентропия се достига при равновесно състояние на системата.

В същото време самата необратимост на топлинните процеси е свързана с това, че преходът към равновесно състояние е по-вероятен в сравнение с всички други преходи. Затова се реализират само тези изменения на състоянието, при които системата преминава от по-малко вероятно към по-вероятно състояние.

От направените разсъждения е ясно, че величините ентропия и вероятност имат сходно поведение – и двете нарастват при прехода към равновесие. Точна връзка между двете величини е открита от Болцман. Така, прилагайки методите на физическата статистика, се достига до по-дълбоко разкриване на същността на разглежданите явления и до разбиране границите на приложимост на термодинамичните закони. Така например, оказва се, че процесите, „забранени“ от втори принцип на термодинамиката, от статистическа гледна точка са изключително малко вероятни.

За да разкрием статистическия смисъл на втория принцип на термодинамиката, ще въведем някои нови понятия:

➤ **Макроскопично състояние на термодинамична система** – състоянието на една термодинамична система (например газ), характеризирано с неговите микроскопични параметри  $p$ ,  $V$  и  $T$ .

➤ **Микроскопично състояние на термодинамична система.** Най-пълна информация за газа ще имаме, ако познаваме положенията и скоростите на всичките му  $N$  на брой молекули, т.е. техните координати  $(x_i, y_i, z_i)$  и компонентите на скоростите им  $(v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$ ,  $i=1,2,3,\dots,N$ .

Това са  $6N$  на брой параметри, които трябва да се разглеждат като случайни величини. Състояние на газа, характеризирани с положенията и скоростите на всичките му микрочастици, се нарича микроскопично състояние.

Микроскопичното състояние на газа може да бъде описано само чрез статистически методи, като се използва понятието вероятност. При това се правят две предположения:

а) Микроскопична различимост на частиците. Частиците на газа, въпреки че имат съвсем еднакви свойства, се считат микроскопично различни, т.е. те могат да бъдат номерирани. Това означава, че две микросъстояния, в които две от частиците са си разменили местата, се считат различни. Физическото основание за това предположение е, че на системата ѝ е необходимо време, за да премине през различаващите се по такъв начин микросъстояния;

б) Постулат за равна вероятност на микросъстоянията. Поради пълната хаотичност на движенията на микрочастиците се счита, че всяко микросъстояние се осъществява еднакво често, т.е. вероятността за осъществяване на кое да е от микросъстоянията на системата е една и съща.

➤ Термодинамична вероятност. Да разгледаме газ, който заема обем  $V$  и се намира в равновесно състояние при неизменни външни условия. Неговите макроскопични параметри ( $p, V$ ) са еднакви във всички части на обема и остават постоянни, равни на своите средни стойности. При тези условия макроскопичното състояние на газа остава непроменено. Поради хаотичното движение на молекулите обаче неговото микроскопично състояние непрекъснато се променя. Следователно на едно и също макроскопично състояние съответства огромен брой микроскопични състояния. Броят на микросъстоянията, чрез които се осъществява дадено макросъстояние, се нарича термодинамична вероятност ( $W_T$ ) на макросъстоянието.

Тъй като броят на микросъстоянията, чрез които се осъществява дадено макросъстояние, е огромен, термодинамичната вероятност  $W_T$  се изразява с много голямо число и не представлява вероятност в математически смисъл.

Математическата вероятност  $P$  за дадено макросъстояние се получава, като разделим неговата термодинамична вероятност на общия брой на възможните микросъстояния на системата. Тя се изразява с число, по-малко от 1.

Да разгледаме следния моделен експеримент на разширение на газ във вакуум. Разглеждаме четири микроскопично различни частици ( $a, b, c, d$ ), които се намират в съд, мислено разделен на две равни части.

Поради хаотичните движения на частиците разпределението им между двете части на съда ще се променя. Ще характеризираме макросъстоянията на тази моделна система чрез броя на частиците, които се намират в лявата и дясната част на съда. Микросъстоянията ще различаваме по това кои точно частици се намират вляво и вдясно. Резултатите от това разглеждане са представени в таблицата. Тъй като всяка от частиците с еднаква вероятност може да се намира както в лявата, така и в дясната половина на съда, всяко от получените 16 микросъстояния се осъществява еднакво често. Именно поради това броят на начините, чрез които се реализира едно макросъстояние, определя неговата термодинамична вероятност.

Може да се покаже, че така дефинираните микросъстояния на  $N$  частици в двете половини на съда е равен на  $2^N$ . Ако  $N \sim 10^{20}$ , вероятността всички молекули да се съберат отново в едната половина на съда ще бъде нищожно малка, което означава, че такъв процес е практически неосъществим. Така достигаме до важното заключение, че необратимостта на процеса на разширение на газ във вакуум има статистически характер, т.е. обратният процес на спонтанно свиване на газа е изключително малко вероятен. Това заключение може да се

обобщи по следния начин: *Необратим е този процес, обратният на който е изключително малко вероятен.*

Макросъстояния		Начини за реализация (микросъстояния)		W <sub>T</sub>	P
Брой молекули вляво	Брой молекули вдясно	Кои молекули са вляво	Кои молекули са вдясно		
0	4	-	a, b, c, d	1	$\frac{1}{16}$
1	3	a b c d	b, c, d a, c, d a, b, d a, b, c	4	$\frac{4}{16}$
2	2	a, b a, c a, d b, c b, d c, d	c, d b, d b, c a, d a, c a, b	6	$\frac{6}{16}$
3	1	a, b, c a, b, d a, c, d b, c, d	d c b a	4	$\frac{4}{16}$
4	0	a, b, c, d	-	1	$\frac{1}{16}$
Общ брой микросъстояния				16 = 2 <sup>4</sup>	

Всъщност обратният процес не е принципно невъзможен, но вероятността той да протече е нищожна. С други думи, процесите в изолирана система протичат така, че системата преминава в състояние, вероятността за което е по-голяма. Ентропията на изолирана система също нараства. През 1877 Болцман намира връзка между ентропията и термодинамичната вероятност, като дава статистическа интерпретация на ентропията: *ентропията на система, която се намира в дадено състояние, е мярка за вероятността на това състояние.* Болцман извежда закон на пропорционалност между ентропията на едно състояние и естествения логаритъм на термодинамичната му вероятност:

$$S \sim \ln W_T$$

По-късно Планк въвежда коефициента k (Болцмановата константа), който осигурява правилната размерност:

$$S = k \ln W_T \quad (15.17)$$

Връзката между ентропията и термодинамичната вероятност води до статистическа интерпретация на втория принцип на термодинамиката, която се състои в следното:

➤ Вторият принцип на термодинамиката губи своята категоричност. Той може да се изкаже например така: *най-вероятното изменение на ентропията на изолирана система е*

нейното нарастване. По принцип не са изключени процесите, при които ентропията намалява, но те са изключително малко вероятно;

➤ Вторият принцип на термодинамиката и неговите следствия (например необратимостта на процесите) имат смисъл само за системи, които се състоят от огромен брой микрочастици. За малък брой или отделни микрообекти те не са приложими поради статистическия си характер. Следователно статистическата интерпретация определя границата на приложимост на термодинамичните понятия и закони;

➤ Ентропията може да се разглежда като мярка за неподредеността на макроскопичните системи. Основанията за това са следните: Топлинната (вътрешната) енергия на една система е енергията на хаотичното, неподредено движение на нейните частици. Именно по хаотичността си топлинното движение се различава от макроскопичното механично движение. Следователно превръщането на вътрешната енергия в механична се свежда до превръщане на неподреденото движение в подредено; а превръщането на механичната енергия във вътрешна е преход от подреденост към хаотичност. Необратимостта на естествените процеси отразява необратимостта между подреденост и неподреденост. При всеки естествен процес неподредеността на системата нараства, но нараства и ентропията (разширение на газ във вакуум, топлопроводност, дифузия);

➤ Вероятностният характер на необратимостта се проявява във факта, че в природата съществуват малки кратковременни спонтанни отклонения от равновесното състояние, при които ентропията намалява. Такива отклонения на една система от равновесието се наричат флуктуации.

### 13. Трети принцип на термодинамиката

Тъй като ентропията  $S$  се дефинира чрез диференциал  $dS$ , то самата величина  $S$  се определя само с точност до интеграционна константа. За крайни преходи на системата от състояние 1 до състояние 2 изменението на ентропията може да се изчисли от израза:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_y(T)dT}{T} = \overline{C_y} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

където  $y = p, V$ . По такъв начин е възможно да се определи само разликата на ентропията  $\Delta S$ . За да се получи абсолютната стойност на ентропията, е необходимо да се знае нейната стойност в изходното състояние. Ако например предположим, че при  $T=0$  тази стойност е известна и равна на  $S_0$ , то стойността  $S$  за произволна друга температура ще бъде:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

Експерименталните изследвания показват, че при понижаване на температурата в области, близки до абсолютната нула, топлинните свойства на всички вещества се „нивелират“, топлинните им капацитети се стремят към нула ( $\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_v(T) = 0$ ), разликата  $\Delta S$ , изчислена за краен процес от определен интеграл, рязко намалява и се доближава до нулеви стойности, независещи от налягането, агрегатното състояние и други характеристики на веществото. Следователно ентропията има граница на изменение – тя

приема някаква стойност  $S_0$ , след достигането на която повече не може да се променя. Ето защо може да се приеме, че при  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta S \rightarrow 0$ , т.е.

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

Този израз представлява математически запис на теоремата на Нернст (1906), според която *при температури, близки до абсолютната нула, всички процеси протичат без изменение на ентропията.*

Съгласно класическата теория, при абсолютната нула топлинното движение на молекулите напълно спира, затова може да се положи, че в този случай неподредеността на частиците е равна на нула. Във връзка с това има смисъл ентропията на всички вещества при температурата на абсолютната нула да се счита нула. Използвайки тези представи, Планк изказва предположението, че при абсолютната нула не само изчезва разликата в ентропията, но и самата ентропия на произволно химически еднородно твърдо или течно тяло трябва да става равна на нула, т.е. при  $T=0$ ,  $S_0=0$ .

В резултат на това предположение, ентропията на телата, намиращи се при температура  $T$ , може да се определи от равенството:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}$$

Планк формулирал топлинната теорема на Нернст по следния начин: *ентропията на кондензираните (т.е. твърди или течни) химически еднородни вещества в точката на абсолютната нулева температура има стойност нула.*

Едно от теоретичните следствия на топлинната теорема се явява принципът за недостижимост на абсолютната нула, който Нернст формулирал в 1912 г. по следния начин: *не съществува такъв протичащ в крайни измерения кръгов процес, при който тялото да може да се охлади до абсолютната нула.*

Тъй като топлинната теорема на Нернст била като напълно независим принцип, Нернст предложил тя да се разглежда като нов (трети) принцип на термодинамиката, който формулирал в следната отрицателна форма: *не може да се изобрети приспособление, отнемащо изцяло топлинната енергия на тялото, т.е. охлаждащо тялото до температурата на абсолютната нула.*

Изучаването на въпроса за границите на приложимост на третия принцип на термодинамиката показало, че той е точен само за такива тела, структурата на които при  $T=0$  може да се възпроизведе при един начин на разположение на частиците. Това означава, че той е валиден само за идеални кристали, но не е верен за реалните кристали с дефектни решетки, а също за смеси, разтвори, вещества, намиращи се в аморфно състояние.

Така третият принцип на термодинамиката може да се изкаже във вида, че *ентропията на химически чистите вещества във вид на идеални кристали е равна на нула при температурата на абсолютната нула.*

От третият принцип на термодинамиката следва, че при  $T \rightarrow 0$  топлинният капацитет на телата, коефициентът на топлинно разширение, коефициентът на свиваемост и т.н. се стремят към нула и при  $T=0$  стават равни на нула. Тази тенденция се потвърждава опитно.