

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

5.1 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Природним процесам властиві спрямованість і необоротність, однак більша частина законів, які вивчаються у курсі загальної фізики, цей факт не враховує - принаймні, явно. Розбити яйця та зробити омлет не складно, відтворити ж сирі яйця з готової яєчні - неможливо. Запах з відкритого флакона парфумів наповнює кімнату - однак назад у флакон його не збереш.

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії. Він не дозволяє визначити напрямок теплових процесів та не забороняє самочинний перехід тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого. Насправді, процес мимовільної передачі теплоти від холодного тіла до більш нагрітого не суперечить першому закону термодинаміки за умови, що зменшення енергії холодного тіла буде дорівнювати збільшенню енергії гарячого тіла. Але всі ми знаємо з практичного досвіду, що таке ніколи не відбувається. Узагальнення великої кількості експериментальних даних призвело до необхідності розширення термодинаміки.

Насамперед, цей закон має декілька рівноправних формулювань, запропоновані в різні роки фізиками різних поколінь.

1 Неможливим є процес мимовільної передачі теплоти від холодного тіла до теплого (Р. Клаузіус).

2 Ніякий двигун не може перетворювати теплоту в роботу зі стовідсотковою ефективністю (С. Карно).

3 Неможливо створити вічний двигун другого роду.

4 Ентропія замкнутої системи не може зменшуватися (Л.Больцман).

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

На перший погляд може видатися, що між цими формулюваннями немає нічого спільного, однак усі вони логічно еквівалентні між собою. З будь-якого формулювання другого закону математично виводяться інші.

Візьмемо **формулювання Клаузіуса**. Для його ілюстрації розглянемо наступний приклад: візьмемо з холодильника кубик льоду та покладемо його в раковину. Через деякий час лід розтане, оскільки теплота від теплішого тіла (повітря) передається більш холодному (кубику льоду). Закон збереження енергії не забороняє передачі тепла від льоду (лід ставав би холоднішим) до теплого повітря, яке б грілося. Той факт, що це не відбувається, свідчить про певну спрямованість фізичних процесів.

Чому саме так взаємодіють лід і повітря, можна легко пояснити, розглядаючи цю взаємодію на молекулярному рівні. З молекулярно-кінетичної теорії відомо, що чим швидше рухаються, молекули, тим вищою є температура тіла. Молекули повітря рухаються швидше за молекули води в кубіку льоду. При зіткненні молекул повітря і води на поверхні льоду, швидкі молекули, у середньому, уповільнюються, а повільні прискорюються. Таким чином, молекули води починають рухатися усе швидше, температура льоду підвищується. Саме це ми маємо на увазі, коли говоримо, що тепло передається від повітря до льоду. І в рамках цієї моделі перше формулювання другого закону термодинаміки логічно випливає з поведінки молекул.

Переміщення тіла під дією певної сили супроводжується виконанням роботи. Тут ми знову маємо справу зі спрямованим процесом. Перевести роботу в теплоту можна зі стовідсотковою ефективністю - це відбувається кожний раз, коли водій натискає на педаль гальма у своєму автомобілі: вся кінетична енергія руху автомобіля плюс енергія витрачена на натискання на гальма повністю пере-

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

творюються в теплоту, що вивільняється в процесі тертя колодок об гальмові диски. Друге формулювання другого закону термодинаміки стверджує, що зворотний процес є неможливим, оскільки теплові втрати в навколишнє середовище неминучі.

Проілюструвати друге формулювання в дії нескладно. Уявіть собі циліндр двигуна внутрішнього згоряння автомобіля. У нього впорскується високооктанова паливна суміш, що стискується поршнем до високого тиску, після чого вона запалюється в малому зазорі між голівкою блоку циліндрів і щільно пригнаним до стінок поршнем. При вибуховому згорянні суміші виділяється значна кількість теплоти у вигляді розпечених продуктів згоряння, що розширюються, їх тиск штовхає поршень. В ідеальному світі ми могли б досягти КПД використання теплової енергії, що виділилася, на рівні 100%, повністю перевівши її в механічну роботу поршня.

У реальному світі ніхто і ніколи не збере такий ідеальний двигун з двох причин. По-перше, стінки циліндра неминуче нагріваються внаслідок горіння робочої суміші, частина теплоти втрачається системою охолодження в навколишнє середовище. По-друге, частина роботи неминуче йде на подолання сили тертя, що, знову ж, спричиняє нагрів стінок циліндрів - ще одна тепла втрата (навіть при самому гарному моторному маслі). По-третє, циліндру потрібно повернутися до вихідної точки стиску, а це також робота з подолання тертя з виділенням теплоти, витрачена вхолосту. У підсумку ми маємо те, що маємо, а саме: найдосконаліші теплові двигуни працюють із ККД не більшим за 50%. Таке трактування другого закону термодинаміки закладені в **принципі Карно**, який вплинув на розвиток інженерної техніки на багато поколінь уперед, хоча й має прикладний характер.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії, він не забороняє можливість створення **вічного двигуна другого роду**, тобто періодично діючого двигуна, який виконує роботу за рахунок охолодження одного джерела теплоти (наприклад, за рахунок внутрішньої енергії океану). Узагальнення величезного експериментального матеріалу привело до висновку про неможливість побудови такого двигуна і отримало назву другого закону термодинаміки.

Четверте формулювання другого закону термодинаміки, є найбільш відомим. **Ентропія** - це показник неупорядкованості системи. Чим вищою є ентропія - тим хаотичнішим є рух матеріальних частинок, які складають систему. Больцману вдалося розробити формулу для прямого математичного опису ступеня впорядкованості системи.

Поняття ентропії більш детально буде розглянуте у розділах 5.3 - 5.7.

5.2 КОЛОВІ ПРОЦЕСИ. ЦИКЛ КАРНО

Повернемося до понять оборотного і необоротного процесів.

Термодинамічний процес, виконуваний системою, називають **оборотним**, якщо після нього можна повернути систему і всі тіла, які з нею взаємодіяли у вихідний стан таким чином, щоб в інших тілах не виникло ніяких залишкових явищ. Іншими словами, під час оборотного процесу система може повернутися у вихідний стан так, що в оточуючому середовищі не залишиться ніяких змін. У термодинаміці стверджується, що *необхідною умовою оборотності термодинамічного процесу є його рівноважність*, тобто будь-який оборотний процес є рівноважним. Але не кожний рівноважний процес є оборотним. Наприклад, ква-

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

зістатичний процес рівномірного руху тіла по жорсткій поверхні під дією взаємно зрівноважених сили тяги і сили тертя є необоротним.

Прикладом оборотного процесу є незатухаючі коливання тіла, підвішеного у вакуумі на абсолютно пружній пружині. Механічні коливання такої пружини не викликають змін енергії теплового руху частинок системи.

Прикладом необоротного процесу є гальмування тіла під дією сили тертя. Коли ця сила є єдиною, що діє на тіло, то швидкість тіла зменшується і нарешті воно зупиниться. При цьому енергія механічного руху тіла як цілого зменшується і витрачається на збільшення енергії теплового руху частинок тіла і оточуючого середовища. Розглянутий прямий процес є мимовільним: він здійснюється без будь-яких процесів, які відбуваються з оточуючими тілами. Для здійснення зворотного процесу повернення системи у вихідний стан необхідно, щоб тіло, яке зупинилось, знову почало рухатися за рахунок енергії, яка виділиться при охолодженні тіла і оточуючого середовища. Досліди доводять, що хаотичний рух частинок тіла не може самохільно привести до виникнення упорядкованого руху усіх частинок тіла як цілого. Для здійснення такого руху потрібен компенсуючий процес. Він полягає в охолодженні тіла і оточуючого середовища до початкової температури і у виконанні над тілом роботи. Тому, хоча в результаті система тіло – середовище повертаються у початковий стан, стан зовнішніх тіл змінюється. Це означає, що **всі процеси, які супроводжуються тертям, є необоротними.**

Усі реальні процеси відбуваються з кінцевою швидкістю і супроводжуються тертям.

Тобто усі реальні процеси є необоротними. Але в деяких випадках умови протікання процесів є такими, що їх наближено можна вважати оборотними.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Циклом, або коловим процесом, називають сукупність термодинамічних процесів, внаслідок яких система повертається у вихідний стан.

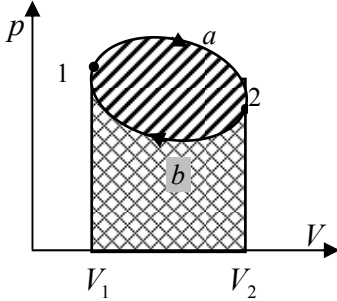


Рисунок 5.1 - Прямий цикл

Тіло, що виконує коловий процес називають **робочим тілом**. Зазвичай таким тілом є газ. Колові процеси є основою усіх теплових машин – двигунів внутрішнього згоряння, парових і газових турбін, холодильних машин і т.ін.,

тому вивчення колових процесів є однією з найважливіших задач термодинаміки.

Графік циклу являє собою замкнуту лінію. Цикл, зображений на рисунку 5.1- прямий, оскільки він відповідає тепловій машині, тобто пристроєві, який отримує кількість теплоти від деякого тіла – **нагрівача**, виконує роботу і віддає частину цієї теплоти іншому тілу – **охолоджувачу**.

Довільний рівноважний коловий процес можна розділити на два процеси (рис.5.1): розширення газу із стану 1 в стан 2 (крива **1-a-2**) і стискання газу із стану 2 в стан 1 (крива **2-б-1**). Під час розширення газ виконує додатну роботу, яка вимірюється площею фігури **1-a-2-V₂-V₁-1**. При стисканні газу над газом виконують роботу зовнішні сили. Ця робота визначається площею фігури **1-б-2-V₂-V₁-1**. З рисунка видно, що $A_1 > A_2$, тому загалом за цикл газ виконує додатну роботу. Вона чисельно дорівнює площі, обмеженої замкнутою кривою процесу **1-a-2-б-1**. Розглянутий нами цикл є **прямим**. Прикладом прямого циклу є цикл, який виконується робочим тілом у тепловому двигуні. У

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

випадку, коли цикл, зображений на рис. 5.1. протікає в оберненому напрямку, тобто проти годинникової стрілки, то сумарна робота виконувана газом за цикл виявилася в від'ємною і вимірялася б знову площею фігури $1-6-2-V_2-V_1-1$. Такий цикл називається **оберненим**. Прикладом оберненого циклу є цикл, який виконує робоче тіло в холодильній машині. В оберненому циклі робоче тіло передає тепло від холодного тіла до нагрітого за рахунок роботи зовнішніх сил.

Оскільки внутрішня енергія робочого тіла залежить тільки від його термодинамічного стану, то повна зміна внутрішньої енергії робочого тіла внаслідок колового процесу дорівнює нулю $\Delta U = 0$. Таким чином, для будь-якого циклу, згідно з першим законом термодинаміки, має виконуватися умова

$$\Delta Q = A, \quad (5.1)$$

де ΔQ - загальна кількість теплоти надана тілу в даному циклі; A - робота виконувана за цикл робочим тілом.

У прямому циклі $\Delta Q > 0$, тобто робочому тілу надається більше тепла, ніж відбирається. Відповідно за цикл виконується додатна робота $\Delta Q = A$. В оберненому циклі $\Delta Q < 0$ і за цикл зовнішні сили виконують роботу $A' = -A > 0$.

Коефіцієнтом корисної дії (ККД) теплової машини або прямого циклу називають відношення виконаної роботи до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівача:

$$\eta = A / Q. \quad (5.1)$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

ККД характеризує економічність циклу теплового двигуна.

Будь-яка тепла машина складається з наступних компонентів.

1) **Нагрівач** – це тіло, яке передає робочому тілу певну кількість теплоти Q_1 . Це може бути великий резервуар з водою.

2) **Робоче тіло**. В ідеальному процесі це ідеальний газ.

3) **Охолоджувач** (теплоприймач) - це тіло, температура якого менша за температуру нагрівача і робочого тіла.

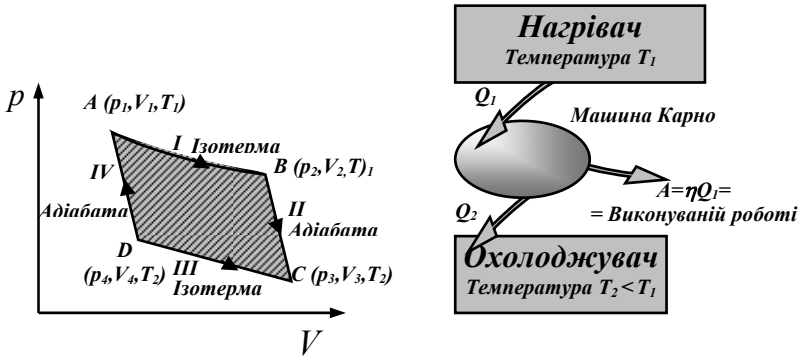


Рисунок 5.2 – Цикл Карно і машина Карно

Охолоджувач відбирає тепло у робочого тіла.

Розглянемо оборотний коловий процес, вперше вивчений С. Карно (1824) і тому названий **циклом Карно**. Цикл Карно відіграв величезну роль у розвитку термодинаміки і теплотехніки, оскільки дозволив провести аналіз коефіцієнтів корисної дії теплових двигунів. Цей цикл складається з чотирьох оборотних процесів: двох ізотермічних і двох адіабатних. Прямий цикл Карно зображений на рис. 5.2. Газ, який знаходиться в циліндрі з рухомим по-

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

ршнем, у процесі ізотермічного розширення AB знаходиться у тепловому контакті з нагрівачем, температура якого складає T_1 . В процесі BC газ повністю теплоізолюють і його розширення відбувається адіабатично. На ділянці CD відбувається тепловий контакт робочого тіла з охолоджувачем, температура якого складає T_2 ($T_2 < T_1$), газ ізотермічно стискається і передає охолоджувачу теплоту $-Q_2$. У стані D газ знову повністю теплоізолюється і адіабатно стискається до початкового стану A , де цикл Карно завершується.

Робота, яку виконує тіло в прямому циклі Карно дорівнює

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (5.2)$$

Тоді коефіцієнт корисної дії циклу Карно визначається співвідношенням

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (5.3)$$

Машина Карно – це ідеальний двигун, який працює за циклом Карно. У машині Карно сили тертя між поршнем і циліндром та теплові втрати дорівнюють нулю. Поршень може вільно переміщуватися між двома **тепловими резервуарами** - с високою температурою та з низькою температурою. (Для зручності уявимо, що гарячий тепловий резервуар нагрівається за допомогою спалювання суміші бензину з повітрям, а холодний – остуджується водою або повітрям кімнатної температури.) В такій тепловій машині відбувається наступний ідеальний чотирирохфазний цикл:

1. Спочатку циліндр контактує із гарячим резервуа-

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

ром (нагрівачем), і ідеальний газ розширюється при сталій температурі ($T_1 = const$). На цій фазі газ одержує від гарячого резервуара певну кількість теплоти Q_1 .

2. Потім циліндр оточується ідеальною теплоізоляцією, за рахунок чого кількість тепла, наявна в газі, зберігається, і газ продовжує розширюватися адіабатично, доки його температура не зменшиться до температури холодного теплового резервуара (охолоджувача) T_2 .

3. На третій фазі теплоізоляція знімається, і газ у циліндрі, будучи в контакті з холодним резервуаром (охолоджувачем), стискується ізотермічно ($T_2 = const$), віддаючи при цьому частину тепла холодному резервуару.

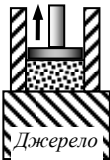
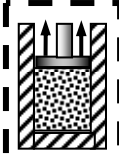
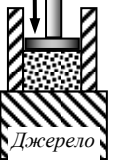
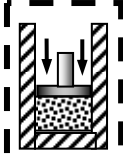
4. Коли стиск досягає певного значення, циліндр знову оточується теплоізоляцією, і газ стискується за рахунок підняття поршня доти, доки його температура не зрівняється з температурою гарячого резервуара (нагрівача) T_1 . Після цього теплоізоляція віддаляється і цикл повторюється знову з першої фази.

Двигун Карно має багато спільного з реальними двигунами: він працює за замкнутим циклом (який називається, відповідно, **циклом Карно**); він одержує енергію ззовні завдяки високотемпературному процесу (наприклад, при спалюванні палива); частина енергії розсіюється у навколишнє середовище. При цьому виробляється певна робота (у випадку двигуна Карно - за рахунок поступального руху поршня). ККД, виражається формулою:

Доведемо, що коефіцієнт корисної дії циклу (та машини) Карно η_K залежить тільки від температур нагрівача та охолоджувача. Скористаємося таблицею 5.1. та виконаємо розрахунок балансу.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Таблиця 5.1 Параметри циклу Карно

Процес	I Ізотермічне розширення	II Адіабатичне розширення	III Ізотермічне стискання	IV Адіабатичне стискання
Хід процесів (робочим тілом є ідеальний газ)	$T_1 = const$  Джерело тепла Температура T_1	$\partial Q = 0$  Теплова ізоляція	$T_2 = const$  Джерело тепла Температура T_2	$\partial Q = 0$  Теплова ізоляція
Зміна об'єму	$V_1 \rightarrow V_2$	$V_2 \rightarrow V_3$	$V_3 \rightarrow V_4$	$V_4 \rightarrow V_1$
Зміна температури	$T_1 = const$	$T_1 \rightarrow T_2 < T_1$	$T_2 = const$	$T_2 \rightarrow T_1 < T_2$
Робота, виконувана системою чи над системою	$A_I = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$A_{II} = C_V (T_1 - T_2)$	$A_{III} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$	$A_{IV} = C_V (T_2 - T_1)$
Теплота, отримана системою	$Q_1 = A_I$	$Q_2 = 0$	$Q_3 = A_{III}$	$Q_4 = 0$

БАЛАНС

Робота, виконана машиною Карно є сумою робіт окремих циклів

$$\begin{aligned}
 A &= A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV} = \\
 &= \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2) + \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V (T_2 - T_1) =
 \end{aligned}$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

$$= \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

З рівняння адіабатного процесу

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_4^{\gamma-1}$$

Знаходимо, що

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}.$$

Тоді **робота циклу Карно** дорівнює

$$A = \nu R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.4)$$

ККД циклу знайдемо після підставлення в (5.3) співвідношення (5.4)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\nu R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.5)$$

Виходячи з другого закону термодинаміки, можна довести **теорему Карно**: К.К.Д. всіх теплових машин, що

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ

ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

працюють за циклом Карно з однаковими нагрівачем і холодильником, однакові і не залежать від робочої речовини та конструкції машини, що виконує цикл; К.К.Д. реальної машини менший за К.К.Д. машини Карно.

Таким чином, гіпотетичний двигун Карно має велике значення для техніки. З одного боку він встановлює межу ефективності реальних двигунів, з іншого – вказує на шляхи підвищення їх ефективності. Підвищити К.К.Д. реальних теплових двигунів можна знижуючи температуру охолоджувача, і наближаючи її роботу до роботи ідеального циклу Карно.

Крім величезних переваг, які надає людству сучасна енергетика, використання теплових двигунів негативно впливає на навколишнє середовище, як то: теплове забруднення навколишнього середовища, викиди вуглекислоти, що підсилюють парниковий ефект, викиди інших продуктів згоряння палива, що приводять до забруднення атмосфери і ґрунтів.

5.3 ЕНТРОПІЯ

Запишемо коефіцієнт корисної дії теплової машини і порівняємо його до ККД циклу Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

або

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Розділимо почленно ліву частину на Q_1 , а праву – на T_1 , та отримаємо

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \text{const.} \quad (5.6)$$

Величину, яка не змінюється в циклі Карно $\frac{Q}{T}$ називають **зведеною теплотою**.

Виявилось, що ця величина має відношення до фундаментальної функції стану термодинамічної системи – **ентропії**

$$dS = \frac{\partial Q}{T}. \quad (5.7)$$

Ентропія є повним диференціалом і має характеризувати якісь фундаментальні властивості системи. Які саме стало зрозуміло з аналізу Больцмана, який встановив зв'язок ентропії з вірогідністю протікання теплових процесів.

Зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q}{T}. \quad (5.8)$$

Найбільш загальним формулюванням другого закону термодинаміки є:

Ентропія замкнутої системи не може зменшуватися при будь-яких процесах, що в ній відбуваються

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.9)$$

5.4 СТАТИСТИЧНЕ ТЛУМАЧЕННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

У попередніх розділах при розгляді другого закону термодинаміки, ми використовували термодинамічні методи дослідження і не цікавилися внутрішньої будовою тіл. Але існує зв'язок другого закону термодинаміки з молекулярно-кінетичною теорією будовою речовини. Цей зв'язок дозволяє встановити фізичний зміст другого закону термодинаміки.

З молекулярно-кінетичної точки зору кожному стану газу (або іншого тіла) відповідають певний розподіли молекул за об'ємом та за швидкостями.

Припустимо, що в деякому об'ємі знаходяться три мічені молекули газу a, b, c , а весь об'єм посудини розділений на три рівні частини I, II і III. Припустимо, що різні стани газу відрізняються тільки розподілом молекул a, b, c по трьом коміркам об'єму. Всього можливим є двадцять сім різних розподілів (див. таблицю 5.2).

Повна хаотичність руху молекул газу приводить до того, що якщо спостерігати за можливими розподілами молекул a, b, c по коміркам об'єму, то всі 27 розподілів будуть зустрічатися однаково часто. Для характеристики ступеня можливості появи в заданих конкретних умовах певної події в математиці вводять поняття вірогідності ω цієї події. Наприклад, якщо за даних умов можуть почергово здійснюватися N різних подій і всі вони рівно вірогідні, то вірогідність однієї певної події

$$\omega = \frac{1}{N}. \quad (5.10)$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Таблиця 5.2 – Розподіл молекул a, b, c за комірками

№ розподілу	Комірка		
	I	II	III
1	abc	-	-
2	-	abc	-
3	-	-	abc
4	ab	c	-
5	ab	-	c
6	ac	b	-
7	ac	-	b
8	bc	a	-
9	bc	-	a
10	c	ab	-
11	-	ab	c
12	b	ac	-
13	-	ac	b
14	a	bc	-
15	-	bc	a
16	c	-	ab
17	-	c	ab
18	b	-	ac
19	-	b	ac
20	a	-	bc
21	-	a	bc
22	a	b	c
23	a	c	b
24	b	a	c
25	b	c	a
26	c	a	b
27	c	b	a

Згідно з наведеною формулою, вірогідність однієї з рівно вірогідних подій дорівнює $\frac{1}{27}$. Але ця вірогідність відрізняється від вірогідності термодинамічного стану системи, який відповідає цьому розподілу. Річ в тім, що в однорідному газі усі молекули тотожні одна одній. Тому всі стани, які відповідають однаковій кількості молекул в кожній комірці, будуть тотожні незалежно від того, які саме молекули газу знаходяться в даній комірці. Наприклад, розподіли 4,6 і 8 відповідають тому самому стану, в якому в першій комірці знаходяться дві молекули, в другій – одна, в третій – жодної.

Вірогідність такого стану дорівнює $\frac{3}{27}$ і вона втричі більша за вірогідність кожного з розподілів 4,6 і 8.

Вірогідність W будь-якого стану тіла (або системи) більша за вірогідність ω окремого розподілу в Ω разів

$$W = \omega\Omega, \tag{5.11}$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

де Ω - **термодинамічна вірогідність**(або **статистична вага**) тіла чи системи. Термодинамічна вірогідність дорівнює числу можливих мікророзподілів частинок за координатами і швидкостями, що відповідають даному термодинамічному стану (макростану). На відміну від ω і Ω , які завжди менші чи дорівнюють одиниці, P завжди більша або дорівнює одиниці.

Больцмана довів, між ентропією системи і термодинамічною вірогідністю її стану існує зв'язок, який називається **формулою Больцмана для ентропії**

$$S = k \ln \Omega, \quad (5.12)$$

де k - стала Больцмана.

Стан, який здійснюється за допомогою невеликої кількості способів, називають **упорядкованим і не випадковим**. Стан, який здійснюється багатьма способами є **хаотичним і випадковим**. Таким чином, **ентропія термодинамічної системи є мірою хаосу у системі**. Чим більшою є ентропія системи, тим менше в ній упорядкованості. Ця обставина пояснює зміст другого закону термодинаміки. Найбільш загальним формулюванням другого закону термодинаміки є:

ентропія замкнутої системи не зменшується

$$S \geq 0. \quad (5.13)$$

Таким чином, **другий закон термодинаміки є статистичним законом**. Він виражає необхідні закономірності хаотичного руху великої кількості частинок, що входять до складу замкнутої системи. Усі процеси в природі протікають із стану з меншою вірогідністю в стан з більшою ві-

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

рогідністю.

Не можна розповсюджувати другий закон термодинаміки, встановлений для замкнутих систем на весь Всесвіт. Подібна екстраполяція привела деяких відомих фізиків і філософів до висновку про неминучість вирівнювання температур усіх тіл у Всесвіті та припинення усіх форм руху крім хаотичного теплового руху. Р. Клаузіус назвав такий стан «**тепловою смертю**» Всесвіту. Стан «теплової смерті» має бути рівноважним з максимумом ентропії.

На разі доведено, що внаслідок існування гравітаційних сил однорідний ізотропний розподіл речовини у Всесвіті не відповідає максимуму ентропії, оскільки не є найбільш вірогідним. Річ у тім, що наш Всесвіт нестационарний – він розширюється і спочатку однорідна речовина розпадається під дією сил тяжіння, утворюючи скупчення галактик, галактики, зірки і т. ін. Ці процеси супроводжуються зростанням ентропії, тобто узгоджуються з другим законом термодинаміки.

Другий закон термодинаміки є фундаментальним законом природи. Його глобальним наслідком є необоротність часу (односпрямованість).

5.5 ЗМІНА ЕНТРОПІЇ ПРИ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Знайдемо зміну ентропії при різних термодинамічних процесах

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q}{T}.$$

Кількість теплоти візьмемо з першого закону термодинаміки

$$\partial Q = dU + \partial A,$$

тоді

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{m}{M} C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (5.14)$$

Визначення зміни ентропії в різних термодинамічних процесах наведено у таблиці 5.3.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Таблиця 5.3 – Зміна ентропії в різних термодинамічних процесах

Процес	Перший закон термодинаміки	Зміна ентропії
$p = const$ Ізобарний процес	$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT + \frac{m}{M} R dT =$ $= \frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R dT = C_p \frac{m}{M} dT$	$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{m}{M} \frac{dT}{T} =$ $= C_p \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}$
$V = const$ Ізохорний процес	$\delta Q = dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT =$ $= C_v \frac{m}{M} dT$	$\Delta S = C_v \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} =$ $= C_v \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}$
$T = const$ Ізотермічний процес	$dQ = dA = p dV =$ $= \frac{m}{M} R T \frac{dV}{V}$	$\Delta S = \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$ $= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$
$dQ = 0$ Адіабатний процес	$dQ = 0$	$\Delta S = 0$ - ізоентропійний процес

5.6 ТЕРМОДИНАМІЧНА ДІАГРАМА $T - S$ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ

При вивченні термодинамічних процесів і деяких загальних питань термодинаміки широко використовують $T - S$ діаграму. На діаграмі $T - S$ (рис 5.3 а) елементарна теплота dQ зображується заштрихованою площею. Кількість теплоти Q_{DE} надана системі у процесі DE дорівнює площі фігури $DES_E S_D$

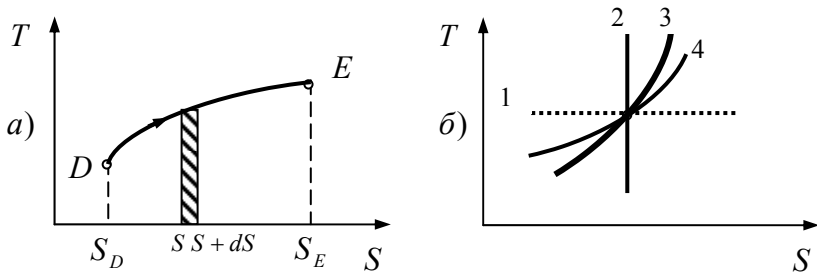


Рисунок 5.3 – Термодинамічні діаграми $T - S$

$$Q_{DE} = \int_D^E \partial Q = \int_{S_D}^{S_E} T dS. \quad (5.15)$$

У випадку ізотермічного процесу ця формула спрощується :

$$Q = T(S_2 - S_1) \quad (5.16)$$

На рисунку 5.3 б) зображено ізопроеци на $T - S$ діаграмі: 1 – ізотермічний, 2 – адіабатний; 3 – ізохорний; 4 –

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

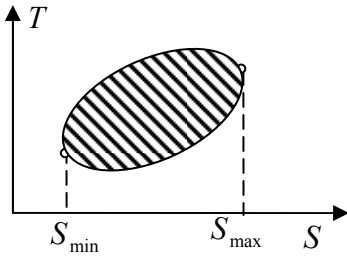


Рисунок 5.4 – $T-S$ діаграма довільного термодинамічного циклу

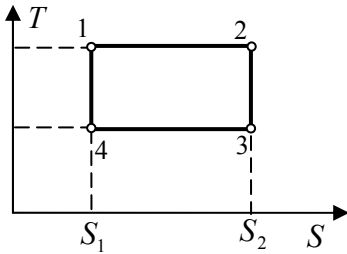


Рисунок 5.5 – $T-S$ діаграма циклу Карно

отримує від нагрівача з температурою T_1 кількість теплоти

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1). \quad (5.17)$$

На ділянці 3-4 тіло віддає охолоджувачу з температурою T_2 кількість теплоти

$$Q_2 = -T_2(S_1 - S_2). \quad (5.18)$$

ізобарний.

На рис.5.4 зображено на $T-S$ діаграмі довільний оборотний прямий цикл. Площа циклу чисельно дорівнює кількості теплоти, отриманої тілом за цикл. $Q > 0$, якщо цикл виконується за годинниковою стрілкою і $Q < 0$, коли цикл виконується проти годинникової стрілки. На рис.5.5 зображений цикл Карно. Площа прямокутника $S_1-1-2-S_2$ чисельно дорівнює Q_1 , а площа прямокутника $S_1-4-3-S_2$ - Q_2 . На ділянці 1-2 робоче тіло

Тоді ККД циклу Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.19)$$

5.7 ЕНТРОПІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Отримаємо вираз для ентропії ідеального газу. Підставимо $\delta Q = TdS$ у формулу першого закону термодинаміки:

$$TdS = dU + pdV, \quad (5.20)$$

Звідки

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (5.21)$$

Напишемо співвідношення (5.21) для одного моля газу, враховуючи, що $U_M = C_V \cdot T$, а $\frac{p}{T} = \frac{R}{V_M}$.

$$dS_M = \frac{dU + pdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV_M}{V_M}. \quad (5.22)$$

Інтегрування останнього виразу дає співвідношення для ентропії одного моля ідеального газу

$$S_M = C_V \ln T + R \ln V_M + S_0. \quad (5.23)$$

Де S_0 - стала інтегрування. Оскільки ентропія є адитивною величиною, то **ентропія m маси газу**

$$S = \nu \cdot S_M = \frac{m}{M} S_M. \quad (5.24)$$

5.8 ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Надання системі теплоти спричиняє підсилення хаотичного руху молекул. Це означає, що ступінь безладу у системі збільшується. Чим вищою є температура, тим внутрішня енергія системи більша, тим меншим є відносне збільшення безладу у системі, обумовлене наданням системі теплоти.

При **абсолютному нулі температури** $T = 0$ будь-яке тіло знаходиться у стані, статистична вага якого дорівнює одиниці $\Omega = 1$, тобто ентропія в такому стані дорівнює нулю.

$$S = k \ln 1 = 0. \quad (5.25)$$

Термодинамічному стану системи при абсолютному нулі відповідає мінімальний хаос.

Третій закон термодинаміки (теорема Нернста):

При абсолютному нулі температури будь-які зміни стану відбуваються без зміни ентропії.

Але абсолютний нуль $T = 0$ температури є недосяжним, оскільки інакше був би можливий вічний двигун другого роду $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1$.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Можна якісно довести недосяжність абсолютного нуля $T = 0$ з третього закону термодинаміки:

охладження системи здійснюється повторенням послідовно процесів адіабатичного розширення (для зниження температури) і ізотермічного стискання (для зменшення ентропії). Але при $T > 0$ ентропія S перестає змінюватися, і набуває певного постійного значення (прийнятого за нуль!). Тому за кінцеве число циклів стан з $S = 0$ недосяжний, отже, недосяжним є і абсолютний нуль температури: до абсолютного нуля температури можна лише асимптотично наближатися.

5.9 АБСОЛЮТНИЙ НУЛЬ І ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Абсолютний нуль — це одна з концепцій з назвою, що інтригує, та має оманливо просте визначення. До появи квантової механіки визначення абсолютного нуля дійсно було простим. Молекулярно-кінетична теорія виявила статистичний зв'язок між рухами атомів і молекул і температурою, і природу температури стало можливо уявити наочно: чим швидше рухаються молекули, тим вищою є температура, і навпаки. При такій картині неважко здогадатися, що є нижня межа температури, по досягненні якої атоми і молекули припиняють рух остаточно. Значення абсолютного нуля виявилось рівним приблизно 273°C .

У рамках квантової механіки значення абсолютного нуля не змінилося, однак у корені змінилося наше розуміння того, як поведуться атоми. Якби атоми просто зупинилися як укопані, ми б, у такому випадку, могли одночасно виміряти їх швидкість і місце розташування з абсолютною точністю, а це є порушенням принципу невизначеності Гейзенберга. Тому навіть при абсолютному нулі атом

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

має уявлятися нам злегка розпливчастим, якщо використовувати хвильове подання про нього, або злегка коливним, якщо використовувати корпускулярну концепцію. Тому потрібно говорити, що при абсолютному нулі атом не припиняє будь-який рух, а лише приходить у такий коливний стан, при якому він більше не може віддавати енергію назовні (така залишкова енергія атома називається **нульовою енергією**). Кінцевий же підсумок, з макроскопічної точки зору, залишається незмінним: є мінімальне значення можливої температури речовини, і воно дорівнює тому самому значенню – приблизно 273°C .

Насправді, існування нульової енергії добре ілюструє досить цікавий момент у квантовій теорії. При прагненні температури до абсолютного нуля хвильова природа матерії (див. Рівняння Шредінгера) стає усе очевиднішою і важливішою, а квантово-механічні ефекти починають переважати над ефектами класичної механіки, при яких атом поводить себе подібно до більярдних куль.

Так вийшло, що -273°C - єдина температура, що фігурує у фундаментальних фізичних законах. Вона використовується у визначенні температурної шкали Кельвіна, який в основному використовується в точних науках. За нуль у ній приймається абсолютний нуль, а одинична поділка шкали дорівнює 1° за звичною шкалою Цельсія. Таким чином, за шкалою Кельвіна абсолютний нуль дорівнює 0 K , точка замерзання води - 273 K , а кімнатна температура становить близько 300 K .

Третій закон термодинаміки просто констатує, що абсолютний нуль є недосяжним - і в цьому він подібний до швидкості світла: матеріальне тіло може як завгодно близько підійти до нього, але досягти - ніколи. Справа в тому, що чим ближче система підходить до абсолютного нуля температури, тим більше роботи потрібно витратити

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

на її подальше охолодження. Насправді, у лабораторних умовах ученим вдавалося одержувати температури гранично близькі до нульової. Сьогодні температури, що відстоять від абсолютного нуля на мільярдні частки градуса, можна одержати практично в будь-якій криогенній лабораторії.

Існує значна кількість способів зниження температури матеріального тіла. Можна випаровувати рідину з його поверхні, і вона буде віднімати теплоту в тіла - саме тому люди пітніють у спеку. Можна різко розширювати газ, що перебував під високим тиском, - от чому прохолоджується аерозольний балончик, коли ви довго випускаєте з нього вміст. Подібними методами вчені доводять температуру до рівня декількох градусів вище абсолютного нуля. Однак щоб одержати по-справжньому наднизькі температури, доводиться надовго підвішувати незначну кількість атомів речовини у сильних електростатичних і магнітних полях. Після цього підвішені атоми обробляються лазерним променем певної довжини хвилі, який спочатку змушує атоми випустити залишки енергії збуджених електронів у вигляді світлових квантів, а потім - розігнати атоми нарізно, «розприскати» їх з аерозольного балончика. Саме так сьогодні отримують температури порядку декількох нанокельвінів ($1\text{нК} = 10^{-9}\text{ К}$). Однак, як би далеко не поширився розвиток техніки, третій закон термодинаміки стверджує, що ми не тільки не перетнемо бар'єр абсолютного нуля, але навіть ніколи не досягнемо його.

Один фізик з гарним почуттям гумору дав власні формулювання трьох законів термодинаміки:

Перший закон термодинаміки: Вам не виграти.

Другий закон термодинаміки: Вам не зіграти внічю.

Третій закон термодинаміки: Вам навіть зіграти не дадуть.