

§ 12. Энтропия как функция состояния системы

Выраженное соотношением (11.7) свойство обратимых циклов лежит в основе определения важнейшей функции состояния термодинамической системы, получившей название **энтропия**. Рассмотрим систему C , равновесные состояния которой отображаются точками, например, на диаграмме (p, V) . Пусть A и B два равновесных состояния системы C (рис. 5). Существует множество обратимых процессов (процессов, состоящих из отрезков изотерм и адиабат), с помощью которых систему C можно перевести из состояния A в состояние B . На рис. 5 две непрерывные кривые условно изображают два возможных обратимых пути такого перевода, отвечающие обратимым процессам I и II . Рассмотрим интеграл $\int_A^B \frac{dQ}{T}$,

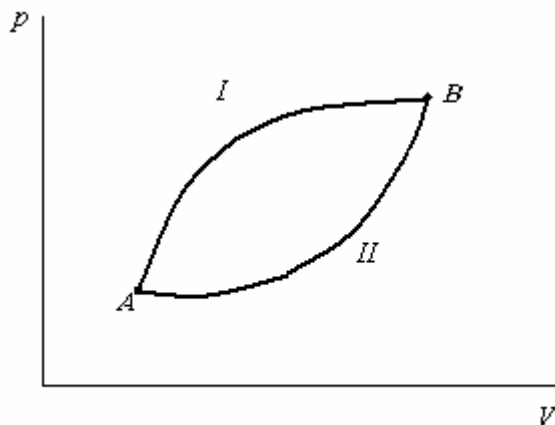


Рис. 5

соответствующий некоторому обратимому процессу перевода системы C из состояния A в состояние B . Докажем, что значение этого интеграла будет одним и тем же для **всех обратимых путей** перехода из A в B .

Для доказательства достаточно показать, что, если I и II – обратимые процессы, переводящие систему C из состояния A в состояние B , то

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}, \quad (12.1)$$

где интегралы берутся соответственно по пути I и II . Составим циклический процесс, последовательность совершения которого ясна из его символического обозначения $AIBIIA$. Этот процесс обратим. Согласно (11.7) имеем поэтому

$$\left(\oint \frac{dQ}{T} \right)_{AIBIA} = 0. \quad (12.2)$$

Для интеграла в левой части (12.2) по определению справедливо

$$\left(\oint \frac{dQ}{T} \right)_{AIBIA} = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II}. \quad (12.3)$$

Поскольку второй интеграл в правой части (12.3) берется по обратимому пути II от B к A , на каждом отрезке которого система C обменивается с соответствующим источником такой же по абсолютной величине, но противоположной по знаку, порцией теплоты dQ , что и на обратимом пути I от A к B , то

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = - \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (12.4)$$

Из (12.2) – (12.4) следует доказываемое равенство (12.1).

Свойство обратимых процессов, выраженное равенством (12.1) позволяет ввести новую функцию состояния системы, называемую **энтропией**. Выберем некоторое равновесное состояние O рассматриваемой системы в качестве исходного или стандартного состояния. Пусть A – произвольное равновесное состояние системы. Интеграл

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}, \quad (12.5)$$

взятый при фиксированном состоянии O по обратимому процессу (пути), переводящему систему из состояния O в состояние A , не зависит от того, с помощью какого обратимого процесса (пути) совершен переход, а зависит только от состояния A (от параметров состояния A). Другими словами – интеграл в (12.5) является функцией состояния A . Определяемая этим интегралом функция $S(A)$ и называется **энтропией**. Соотношение (12.5) следует рассматривать как **интегральную форму представления энтропии**.

Произвол в выборе исходного состояния O выражается, очевидно, в том, что соотношение (12.5), определяет энтропию с точностью до постоянной. Такая неопределенность характерна для термодинамики и никак в ней не проявляется, по-

скольку в действительности имеют значения лишь приращения таких функций состояния, как внутренняя энергия или энтропия.

Для приращения энтропии или, что то же самое, для разности энтропий двух равновесных состояний A и B определение (12.5) дает

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (12.6)$$

где интеграл берется по любому обратимому процессу, переводящему систему из состояния A в состояние B . Для близких состояний приращение dS энтропии выражается через количество теплоты dQ , полученное системой при бесконечно малом обратимом переходе при температуре T , дифференциальным соотношением. Это соотношение вытекает из (12.5), (12.6) и часто записывается в виде

$$TdS = dQ, \quad (12.7)$$

Выражение (12.7) дает **дифференциальную форму представления энтропии**.

Энтропия – аддитивная величина. Энтропия системы, состоящей из нескольких частей, каждая из которых находится в равновесном состоянии, равна сумме энтропий всех частей. Это верно, если внутренняя энергия всей системы равна сумме энергий всех частей и если работа, совершаемая системой равна сумме работ, совершаемых ее отдельными частями. Обычно указанные условия выполняются, если можно пренебречь энергией взаимодействия различных частей системы по сравнению с внутренней энергией каждой из частей.

Предположим для простоты, что система C состоит из двух подсистем C_1 и C_2 . Пусть внутренняя энергия системы C равна сумме внутренних энергий подсистем, а работа, совершенная системой во время некоторого обратимого процесса, равна сумме работ, совершенных соответственно подсистемами C_1 и C_2 . Тогда из первого начала термодинамики вытекает, что теплота Q , полученная всей системой во время процесса равна сумме теплот Q_1 и Q_2 , полученных каждой из ее частей. Это дает возможность определить энтропию системы C в состоянии A соотношением, обобщающим (12.5):

$$S(A) = \int_{O_1}^{A_1} \frac{dQ_1}{T_1} + \int_{O_2}^{A_2} \frac{dQ_2}{T_2}. \quad (12.8)$$

Символы A_1, A_2 в (12.8) обозначают соответственно состояния подсистем C_1 и C_2 , реализующие в совокупности состояние A системы C . Символы O_1, O_2 обозначают соответственно состояния подсистем, реализующие в совокупности стандартное состояние O системы C . Интегрирование в (12.8) ведется по соответствующим обратимым путям. Возможность разбиения системы на аддитивные подсистемы позволяет определить энтропию, даже если части системы не находятся в равновесии друг с другом. Это учтено в (12.8). Температуры T_1, T_2 подсистем в общем случае могут быть различными.

Вернемся к соотношению (12.6). Если интеграл в правой его части взят по необратимому пути, то вместо (12.6) будем иметь

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (12.9)$$

Убедимся в справедливости данного соотношения. Рассмотрим необратимый цикл, состоящий из необратимого процесса I , по которому берется интеграл в (12.9), и обратимого процесса R , переводящего систему из состояния B в состояние A . Запишем соотношение (11.6) для данного необратимого цикла

$$\left(\oint \frac{dQ}{T} \right)_{AIBRA} = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R \leq 0. \quad (12.10)$$

Согласно (12.6) имеем

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B). \quad (12.11)$$

Из (12.10), (12.11) следует (12.9). Для бесконечно малого необратимого процесса соотношение (12.9) записывается в дифференциальной форме

$$TdS \geq dQ \quad (12.12)$$

и так же, как и (11.1), называется неравенством Клаузиуса.

Для **теплоизолированных** систем, для которых $dQ = 0$, неравенство (12.9) приобретает вид

$$S(B) \geq S(A) \quad (12.13)$$

и раскрывается так. Для любого **самопроизвольного** (а, значит, необратимого) процесса, происходящего в **теплоизолированной** системе, энтропия конечного состояния никогда не может быть меньше энтропии начального состояния. Следовательно, когда **теплоизолированная** система приходит в состояние равновесия, ее **энтропия должна принимать максимальное значение**, соответствующее энергии системы и ее объему, поскольку в состоянии равновесия (по определению) никакие процессы в системе невозможны.

Тот факт, что все самопроизвольные процессы в теплоизолированной системе идут в направлении увеличения энтропии, хорошо иллюстрируется следующим примером. Представим себе систему, состоящую из двух слабо взаимодействующих частей. Пусть для наглядности это будут два хорошо проводящих тепло металлических тела, разъединенные теплоизолирующей прокладкой. Высокая теплопроводность металла и наличие теплоизолирующей прокладки позволяют каждому из тел иметь свою, одинаковую в пределах тела температуру. Обозначим через T_1 температуру менее нагретого тела, через T_2 температуру более нагретого тела в некоторый момент времени. Какой бы ни была теплоизолирующей прокладкой, медленный теплообмен между телами всегда будет иметь место. Пусть dQ - небольшая порция теплоты, перешедшей (самопроизвольно) от более нагретого тела к менее нагретому. Порция настолько небольшая, что ее уход от одного тела и приход к другому практически не меняет их температуры. Произошедшее в результате этого процесса изменение dS энтропии всей системы равно

$$dS = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2}. \quad (12.14)$$

Первое слагаемое правой части равно приращению энтропии менее нагретого тела, второе – убыли энтропии более нагретого тела. Поскольку $T_2 > T_1$, то, очевидно, $dS > 0$.

При анализе приведенного примера может, однако, возникнуть логическое затруднение, связанное с комментарием, приведенным после формулы (11.5). Согласно этому комментарию в знаменателе каждой из дробей в правой части

(12.14) должна стоять температура того источника теплоты, с которым и обменивается теплотой соответствующее тело. Кажется, что для более нагретого тела таким источником является менее нагретое и наоборот. Если действовать согласно с таким заключением, то вместо возрастания энтропии мы обнаружим ее убывание. Ключ к разрешению затруднения находится в теплоизолирующей прокладке, через которую и происходит переход теплоты. Благодаря ее низкой теплопроводности в месте ее контакта с более нагретым телом прокладка имеет температуру T_1 , а в месте ее контакта с менее нагретым телом температуру T_2 . Таким образом, каждое тело эффективно обменивается теплотой с источником, имеющим температуру тела.