

2.4. Изменение энтропии в необратимых процессах

Рассмотрим систему, в которой происходит необратимый процесс передачи теплоты от источника с температурой T рабочему телу с температурой T_1 (рис. 2.10). Изменение энтропии источника в этом процессе составляет $\Delta S_{\text{и}} = -q/T$, а рабочего тела $\Delta S_{\text{р.т}} = q/T_1$. Так как $T_1 < T$, то $\Delta S_{\text{р.т}} > \Delta S_{\text{и}}$ или, переходя к дифференциальному виду, $ds > dq/T$. Это соотношение, несмотря на то, что получено на простейшем примере, справедливо для необратимых процессов любой природы. Поэтому, имея в виду его и (2.2), *аналитическое выражение второго закона термодинамики* записывается как

$$ds \geq dq/T \quad (2.18)$$

где T есть температура источников теплоты. Знак равенства в этом выражении относится к обратимым процессам, знак 'больше' – к необратимым.

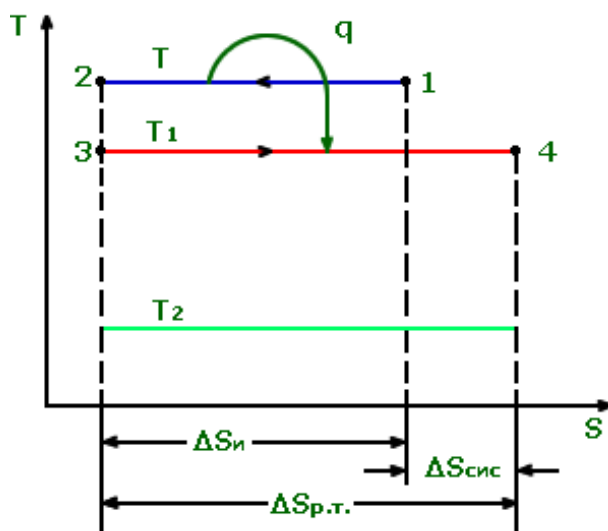


Рис. 2.10

Возвращаясь к нашему примеру, для изменения энтропии этой изолированной системы (никакого взаимодействия с внешней средой у нее нет) получим

$$\Delta S_{\text{сис}} = \Delta S_{\text{р.т.}} + \Delta S_{\text{и}} > 0$$

Когда же в системе происходят обратимые процессы, то из самого определения обратимого процесса следует, что никакого изменения энтропии системы нет. Отсюда следует закономерность изменения энтропии изолированной системы

$$dS_{\text{сис}} \geq 0, \quad (2.19)$$

причем знак равенства относится к системе, в которой протекают обратимые процессы, знак 'больше' – к системе, в которой происходят самопроизвольные необратимые процессы.

Выявленная закономерность изменения энтропии изолированной системы позволяет прояснить физическую сущность энтропии, введенной ранее в разделе 2.2 достаточно формально:

-Энтропия является критерием протекания в системе обратимых процессов. Если в результате процесса в системе не произошло возрастания энтропии, процесс был обратимым, если произошло –необратимым.

-Энтропия служит указателем направления самопроизвольных процессов –они могут развиваться только по пути, ведущему к увеличению энтропии системы. Протекание их в противоположном направлении невозможно.

-Энтропия является критерием равновесного состояния системы. Естественные самопроизвольные процессы, сопровождающиеся ростом энтропии системы, ведут к выравниванию всех неоднородностей (давления, температуры и т.д.) в системе. Этот процесс идет до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального для этой системы значения. По определению максимума любое смещение от него ведет к уменьшению энтропии системы, что исключено вторым законом термодинамики в формулировке (2.19). Следовательно, такое состояние может сохраняться бесконечно долго, то есть это есть равновесное состояние системы. Условием его будет

$$S_{\text{сис}} = S_{\text{max}}; dS_{\text{сис}} = 0; d^2S_{\text{сис}} < 0 \quad (2.20)$$

-Энтропия может служить мерой обесцененности энергии системы, причем под этим понимается оценка энергии с точки зрения возможности получения работы за счет нее. Когда система далека от равновесия, в ней есть разности температуры, давления, которые можно использовать для получения работы. Энтропия системы при этом далека от максимальной величины. В ходе самопроизвольных процессов все разности выравниваются, уменьшается возможность получения работы, растет энтропия. В состоянии равновесия все разности сгладились, энтропия достигла максимума. Энергия системы согласно первому закону термодинамики не изменилась, она лишь перешла из одних форм в другие. Но система изменилась качественно –в ней потеряна возможность получения работы, так как второй закон термодинамики запрещает получение работы за счет источника одной температуры. Это качественное изменение системы отражается только в изменении ее энтропии. Численная характеристика способности системы производить работу, включающая энтропию, будет рассмотрена в дальнейшем.

Заканчивая рассмотрение изменения энтропии в необратимых процессах, возвратимся к расчету свойств смесей идеальных газов. Энтропия идеального газа, в отличие от других калорических свойств, является функцией не только температуры, но и давления. Так как в процессе смешения давление каждого компонента изменяется от первоначального давления p до

парциального его давления в смеси p_i (см. раздел 1.4), то в соответствии с (2.5), энтропия смеси в расчете на киломоль возрастет на величину

$$\Delta \mu S_{см} = R_{\mu} \sum x_i \ln(p_i/p)$$

Выразив парциальное давление компонента через давление смеси $p_i = x_i p$, получим

$$\Delta \mu S_{см} = R_{\mu} \sum x_i \ln x_i^{-1} \quad (2.21)$$

и энтропия смеси составит

$$\mu S_{см}(p, T) = \sum x_i \mu S_i(p, T) + R_{\mu} \sum x_i \ln x_i^{-1} \quad (2.18)$$

Таким образом, энтропия смеси не подчиняется правилу аддитивности, а возрастание ее отражает тот факт, что процесс смешения есть типичный необратимый процесс.

Заметим, что в программном модуле [4] предусмотрен расчет энтропии смешения газов и энтропии смесей.