

## 1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы.

### 1.9.1. Возрастание энтропии – второе начало термодинамики.

В рамках равновесной термодинамики можно сделать ряд выводов об общих закономерностях, приводящих к равновесию неравновесную систему. Пусть *неравновесная замкнутая система* обладает энергией  $E$ . Разобьем эту систему на подсистемы – квазизамкнутые макроскопические подсистемы с энергиями  $E_i$ . При этом энергия замкнутой системы равна:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots = const \quad (1.9.1)$$

Маленькие подсистемы достигают равновесия быстрее, чем большие. Поэтому возможна ситуация, когда каждая из малых подсистем достигла своего равновесия, но между подсистемами равновесия еще нет. Большая замкнутая система при этом еще не равновесна.

Макроскопическое состояние каждой квазизамкнутой равновесной подсистемы описывается вероятностью  $\Delta P_{E_i}$  и выражается через энтропию подсистемы  $S_i(\langle E_i \rangle)$  (см соотношения (1.8.15-16) предыдущего параграфа). Данное состояние *неравновесной замкнутой системы* по теореме об умножении вероятностей определяется вероятностью

$$\Delta P_E(E_1, E_2, \dots) = \Delta P_E(E_k),$$

где  $E_k$  определяет некоторый набор энергий подсистем. Тогда вероятность неравновесной замкнутой системы иметь некоторый набор энергий подсистем равна произведению всех  $\Delta P_{E_i}$ :

$$\Delta P_E(E_k) \sim \Delta P_{E_1} \cdot \Delta P_{E_2} \cdot \dots \cdot \Delta P_{E_i} \cdot \dots \quad (1.9.2)$$

$$\Delta P_E(E_k) \sim \exp[S_1(\langle E_1 \rangle) + S_2(\langle E_2 \rangle) + \dots + S_i(\langle E_i \rangle) + \dots] \quad (1.9.3)$$

Здесь  $\exp[S_i(\langle E_i \rangle)]$  – быстро меняющаяся функция энергии  $\langle E_i \rangle$ , а все остальные опущенные множители меняются слабо с энергией и на фоне резкой экспоненциальной зависимости их можно считать постоянными.

Нас интересует процесс установления равновесия между подсистемами, приводящий замкнутую систему в равновесие. Здесь средние энергии подсистем  $\langle E_i \rangle$  рассматриваем как переменные энергии, по которым устанавливается равновесие между подсистемами. Наиболее вероятное равновесное состояние системы достигается при максимальном значении суммы энтропии подсистем, стоящих в экспоненте. Если сумма энтропии растет, то соответствующая вероятность  $\Delta P_E$  растет очень быстро.

В рамках классической термодинамики нельзя получить информацию о скорости достижения равновесия, т.е. нельзя найти время релаксации. Однако можно установить *общее направление процессов, которое приводит к росту вероятности*. Процессы, связанные с уменьшением энтропии, маловероятны, т.к.  $\Delta P_E$  резко убывает (по экспоненциальному закону).

Итак, вывод: *если замкнутая макроскопическая система находится в неравновесном состоянии, то наиболее вероятным следствием для нее будет монотонное возрастание энтропии.*

*Закон возрастания энтропии для замкнутых систем – это второе начало термодинамики:*

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (1.9.4)$$

Второе начало было введено сначала Клаузиусом, а затем вероятностное толкование закона возрастания энтропии было дано Больцманом (1870). Больцман писал: “...всегда имеются флуктуационные состояния, соответствующие уменьшению энтропии, и поэтому чрезвычайно маловероятные. Вероятность их настолько мала, что для макроскопических тел эти флуктуации не наблюдаются”.

Во всех имеющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда самопроизвольно не убывает, она увеличивается или остается постоянной  $dS/dt \geq 0$ . Закон возрастания энтропии (1.9.4) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

### 1.9.2. Обратимые и необратимые процессы.

В связи с законом возрастания энтропии все процессы, протекающие в макроскопических телах можно разделить на две группы.

1) **Процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии замкнутой неравновесной системы, называются необратимыми.** Для таких процессов  $dS/dt > 0$  (см рис. 9.1). Обратные к ним процессы оказываются практически невозможными, т.к. в них энтропия уменьшается.

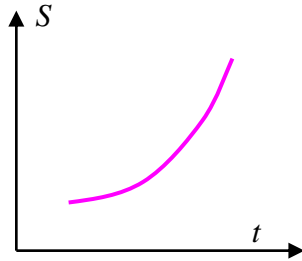


Рис. 9.1.

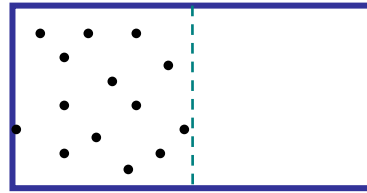


Рис. 9.2.

Пример необратимого процесса: расширение газа в пустоту. На рис. 9.2 изображен газ, сосредоточенный в одной половине сосуда. Убрав перегородку, газ распространится на весь объем. За счет увеличения объема увеличится число микроскопических состояний, реализующих любое из макроскопических состояний газа, т.е. энтропия возрастет. Самопроизвольный обратный процесс, при котором все молекулы газа соберутся в 1/2 сосуда, практически невозможен, т.к. ему соответствует упорядоченное движение молекул газа в одну сторону, уменьшение степени беспорядка, что ведет к уменьшению энтропии.

*Необратимыми* являются все процессы в телах, сопровождающиеся потерями энергии на теплообмен с окружающей средой. Приведем еще примеры необратимых процессов: процессы, происходящие с трением, процессы с выделением Джоулева тепла (электрический ток идет через сопротивление), передача тепла от более горячего тела к более холодному.

2) **Процессы, в которых энтропия замкнутой системы остается постоянной во времени, называются обратимыми.**

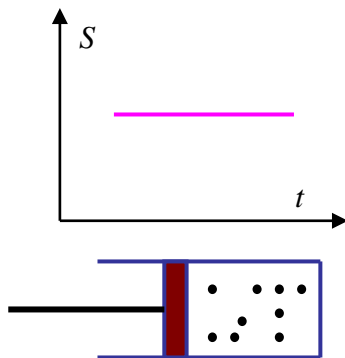


Рис. 9.3.

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (1.9.5)$$

*Квазистатические* процессы – медленные во времени, для которых в каждый момент времени система находится в равновесном состоянии, а поскольку в равновесии энтропия максимальна, то она и не меняется в процессе. Поэтому возможен квазистатический процесс, текущий в обратном направлении. Пример квазистатического процесса: медленное движение поршня в цилиндре с газом (рис. 9.3). Можно вернуть систему в исходное состояние, проходя ту же последовательность равновесных состояний.

Идеально квазистатических процессов нет, поскольку всегда имеются потери на трение или другие необратимые процессы. Однако идеализированное представление о квазистатических процессах очень важно с точки зрения понимания физики и для проведения соответствующих расчетов, т.к. состояние газа при этом характеризуется

малым числом параметров –  $P, V, T$ .

Если замкнутая система состоит из тела и среды, то в квазистатическом процессе равновесными оказываются и тело, и окружающая среда. Энтропия системы равна сумме энтропий:

$$S = S_{\text{тело}} + S_{\text{среда}}.$$

В ходе квазистатического процесса энтропия тела может убывать, но при этом энтропия среды должна возрастать так, чтобы суммарная энтропия  $S$  была постоянна:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{тела}}}{dt} + \frac{dS_{\text{среда}}}{dt} = 0 \quad (1.9.6)$$

Квазистатический процесс можно реализовать и в теплоизолированном теле, в котором изменение состояния тела происходит под действием внешних сил. Такие процессы называются *адиабатическими*. Для адиабатических процессов  $S_{\text{тела}} = \text{const}$  или  $dS_{\text{тела}}/dt = 0$ . Нет теплообмена, нет изменения энтропии.

Реализация на практике адиабатического процесса трудна, т.к. он должен быть достаточно медленным, чтобы выполнялась квазистатичность (чтобы в системе успевало устанавливаться равновесие), а с другой стороны – достаточно быстрым, чтобы не было теплообмена.