

УДК 535 (075.8)

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ НА ОСНОВЕ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Б.Х. Драганов, доктор технических наук

Национальный институт биоресурсов и природопользования Украины

Выполнен анализ развития понятия энтропии – от феноменологического до статистического представления.

Энтропия, равновесные процессы, обратимость, минимум производства энтропии, энергия Гиббса, статистическая термодинамика.

Реальные процессы являются неравномерными, эволюция произвольного состояния в состояние равновесия состоит в результате необратимых процессов.

Две или более взаимосуществующие и обменивающиеся энергией или веществом (или энергией и веществом) системы, в конце концов достигают состояния теплового равновесия, в котором температуры систем становятся одинаковыми. И так равновесие системы характеризуется равновесным распределением температуры, и для них существуют функции состояния – энергия и энтропия.

Цель исследования – расширить понятия и значимость энтропии на основе современной термодинамики.

Материалы и методика исследований. В 1865 году немецкий физик Р. Клаузиус ввел понятия энтропии, которое зависит только от начального и конечного состояний обратимого процесса. Если S_1 и S_2 значения энтропии в состояниях 1 и 2, то

$$S_1 - S_2 = \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

$$ds = \frac{dQ}{T}. \quad (1)$$

В необратимом цикле в работу превращается меньшая доля исходного значения энтропии Q_1 . Следует, что выражение функции энтропии для обратимого и необратимого процессов имеет вид:

$$\begin{aligned} &\text{- для обратимого} \quad dS = \frac{dQ}{T} = 0 \quad \oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \\ &\text{- для необратимого цикла} \quad dS > \frac{dQ}{T} \quad \oint dS = 0, \oint \frac{dQ}{T} < 0. \end{aligned} \quad (2)$$

В общем случае для системы можно записать

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3)$$

Для «внешней среды», с которой система обменивается теплом, так как dQ имеет противоположный знак, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (4)$$

Изменение энтропии можно представить как сумму двух слагаемых [2]:

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (5)$$

Здесь $d_e S$ – изменение энтропии системы, обусловленное обменом энергии и веществом, а $d_i S$ – изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы. Для закрытой системы, которая не обменивается веществом с внешней средой, $d_e S = dQ/T$. Величина $d_e S$ может быть положительной и отрицательной, а $d_i S$ – только больше или равной нулю.

Локальное производство энтропии

Второй закон термодинамики должен быть локальным законом. Разделим систему на r частей. Тогда [3]

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \dots + d_i S^r \geq 0, \quad (6)$$

где $d_i S^r$ – производство энтропии r -й части, причем для каждого r

$$d_i S^r \geq 0. \quad (7)$$

Несомненно, утверждение, что производство энтропии в каждой части системы, вызванное необратимыми процессами, – положительная величина, является более строгим, чем классическая формулировка второго закона (энтропия изолированной системы может только расти или оставаться без изменения). Заметим, что второй закон термодинамики, сформулированный при такой формулировке не требует, чтобы система была изолирована. Это справедливо для всех систем независимо от граничных условий.

Локальное увеличение энтропии в непрерывных средах может быть определено с помощью плотности энтропии $s(x,t)$. Как и в случае полной энтропии, $ds = d_i s + d_e s$, причем $d_i s \geq 0$. Определим локальное производство энтропии следующим образом:

$$\sigma(x,t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \geq 0; \quad (8)$$

$$\frac{d_i s}{dt} = \int_V \sigma(x,t) dV. \quad (9)$$

Для необратимых процессов, которые можно изучить экспериментально, неравновесная термодинамика основана на явном выражении для σ . Прежде чем выводить это выражение, запишем явные уравнения баланса локальной энергии и локальных концентраций.

Минимум производства энтропии

В термодинамической системе различным силам F_k ($k=1,2,\dots,n$) соответствуют различные потоки I_k . Система может находиться вдали от равновесия, удерживая некоторые силы F_k ($k = 1,2,\dots,s$) при фиксированных ненулевых значениях и оставляя остальные силы F_k ($k = s + 1,\dots,n$) свободными. В этом случае потоки, соответствующие удержанным силам, достигают постоянных значений ($I_k = \text{const}$, где $k = 1,2,\dots, s$), в то время как свободные силы приводят соответствующие потоки к нулевому значению $I_k = 0$ ($k = s+1,\dots, n$).

В линейном режиме полное производство энтропии систем для потоков энергии и вещества $ds/dt = \int \sigma dV$ (где σ – генерация энтропии) в равновесном состоянии достигает минимального значения. Это положение, так называемое «принцип наименьшей диссипации энтропии», был предложен Рэлеем [3].

Свободная энергия Гиббса и химический потенциал

Большой вклад в термодинамику химических процессов внес Дж. У. Гиббс. Он рассматривал гетерогенную систему, состоящую из нескольких гомогенных частей, каждая из которых содержала вещества S_1, S_2, \dots, S_n с массами m_1, m_2, \dots, m_n .

Полагая, что изменения энергии dU некоторой гомогенной части должно быть пропорционально масс вещества dm_1, dm_2, \dots, dm_n , Гиббс предложил следующие уравнение, которое выполняется в любой гомогенной части системы:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n, \quad (10)$$

где μ_k – химический потенциал.

Химические реакции неудобно описывать с помощью изменения масс реагентов. Гораздо привычнее и удобнее использовать для этого изменения числа молей, так как скорости химических реакций и законы диффузии легче всего формулировать с помощью молярных величин. Запишем соотношение (10) выразив количество вещества в молях:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n. \quad (11)$$

Принимая во внимания зависимость (11) будем иметь

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k d_i N_k > 0. \quad (12)$$

Для закрытой системы $d_e N_k = 0$. Скорость химической реакции по компоненту k определяется величиной dN_k / dt , поэтому производство энтропии можно записать следующим образом:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0. \quad (13)$$

Выше речь шла о гомогенных системах. Термодинамические зависимости можно сформулировать с помощью энтропии $sT(x)$, $m_k(x)$, которая есть функция температуры и плотностей числа молей.

Выразим плотности энтропии и энергии как функции локальной температуры $T(x)$ и плотностей числа молей $n_k(x)$ (обе величины доступны для прямых измерений):

$$\begin{aligned} u &= u(T(x), n_k(x)), \\ s &= s(T(x), n_k(x)). \end{aligned} \quad (14)$$

Полная энтропия и полная энергия системы получаются интегрированием соответственно плотности энтропии и плотности энергии по объему системы:

$$\begin{aligned} S &= \int_V s(T(x), n_k(x)) dV, \\ U &= \int_V u(T(x), n_k(x)) dV. \end{aligned} \quad (15)$$

Так как система в целом не находится в термодинамическом равновесии, полная энтропия S в общем случае не является функцией полной энергии U и полного объема V . Тем не менее, термодинамическое описание остается возможным, если температура вполне определена в каждой точке пространства.

Заключение

Энтропия служит мерой потерь энергии (необратимости) явлений, имеющих место во многих областях производства: тепловых и массообменных, физико-химических, дисперсных структур, флуктуации и т.д. В дальнейшем с появлением новых технических решений энтропия, нет сомнений, будет играть роль оценочной мерой совершенства в энергетическом отношении исследуемых явлений.

Список литературы

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1982. – 344с.
2. Новиков И.И. Термодинамика. – М.: Машиностроения, 1984. – 582с.
3. Причижин И.М. Современная термодинамика тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. — М.: «Мир», 2002.— 461с.
4. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statical Mechanics - New - Hawen Ya le University Press, 1902.
5. Драганов Б.Х. Иерархические системы в эволюционных процессах / Б.Х. Драганов // Пром. теплотехника, 2008. – Т.30. – №3. – С. 89-91.
6. Ансельм А.И. Основы статической физики в термодинамики / А.И.Ансельм. – М.: – Физмаш, 1973. – 424с.

Виконано аналіз розвитку поняття ентропії - від феноменологічного до статистичного уявлення.

Ентропія, оборотність, мінімум виробництва ентропії, енергія Гіббса, статистична термодинаміка.

The analysis of the development of the concept of entropy - from the phenomenological to statistical representation.

Entropy, reversibility, minimum entropy production, Gibbs energy, statistical thermodynamics.