

УДК 621+539

*А.Д. Кульчицький, Д.Ю. Мочернюк*

## ЩОДО НЕОДНОЗНАЧНОСТІ ФІЗИЧНОГО ЗМІСТУ ПОНЯТТЯ ЕНТРОПІЇ ЗАЛЕЖНО ВІД ТИПУ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СИСТЕМИ

*Розглядається фізичний зміст поняття ентропії стосовно відкритих, закритих та ізольованих термодинамічних систем.*

*Рассматривается физический смысл понятия энтропии применительно к открытым, закрытым и изолированным термодинамическим системам.*

Термодинамічною системою називається будь-який макроскопічний матеріальний об'єкт, виокремлений контрольною поверхнею для дослідження його взаємодії з оточуючим середовищем. Класифікуються термодинамічні системи за ознаками їх взаємодії з оточуючим середовищем залежно від властивостей контрольної поверхні:

відкрита – коли контрольна поверхня допускає одночасний обмін тепловою формою енергії і масою із зовнішнім середовищем;

закрита – тоді як є лише обмін тепловою формою енергії, але без наявності масообміну;

ізольована або замкнена – якщо контрольна поверхня ніяким чином не допускає взаємодії із зовнішнім середовищем. Таких систем у природі не існує, але припущення робиться у статистичній фізиці.

Термодинамічний процес – це перехід системи від одного рівноважного стану до іншого. Гіпотетично вважається, що всі процеси в однорідних системах оборотні. Рівноважний (оборотний) процес – це процес, який відбувається в макроскопічній однорідній системі під дією нескінченно малої різниці потенціалів. Основні термодинамічні процеси – ізотермічний, ізобарний, ізохорний та адіабатний.

Ентропія  $S$  – величина, яка наділена всіма властивостями теплової координати стану термодинамічної системи і є аналогом до теплоємності (розмірності ентропії й теплоємності тіл однакові). Різниця полягає в тому, що теплоємність може бути вимірною як при ізобарному, так і при ізохорному процесах, а при ізотермічному процесі вона прямує до безмежності й перестає характеризувати зміну стану речовини. Ентропія якраз характеризує зміну стану речовини при ізотермічному процесі, але не може бути вимірною жодним чином, тому розуміння фізичного змісту ентропії дещо приховане. Числові значення зміни ентропії вираховуються опосередковано через термодинамічні характеристики, які можуть бути виміряні прямими методами.

**1. Фізичний зміст ентропії Клаузіуса**, що використовується лише для характеристики перших двох систем, до третього типу системи ніякого відношення не має.

Для ілюстрації фізичного змісту ентропії в термодинаміці застосуємо діаграму фазових переходів I роду для води і водяної пари в координатах  $T-S$  (рис. 1). Ця діаграма побудована на підставі [1]. Припускається, що термодинамічна система (відкрита або замкнена) здійснює теплообмін з оточуючим середовищем у вигляді термостата з необмеженим джерелом теплоти, при сталій температурі. Виходячи з цієї діаграми, бачимо, що ентропія являє собою екстенсивну величину, яка складається із суми ентропій окремих підсистем:

$$S = S_1 + S_2 + S_3. \quad (1)$$

Очевидно, що величини ентропії  $S_1$ ,  $S_2$  і  $S_3$  характеризують три підсистеми (рис.1):

величина  $S_1$  – гетерогенну систему фазового переходу льоду у рідину;

потрійна точка 2 – гетерогенний стан системи (суміш льоду, води і пари), а точки 3, 4 і 5

– рівноважний стан води й вологої пари. Величини ентропії  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  характеризують фазовий перехід води і вологої пари в суху пару при відповідних ізотермах та ізобарах:

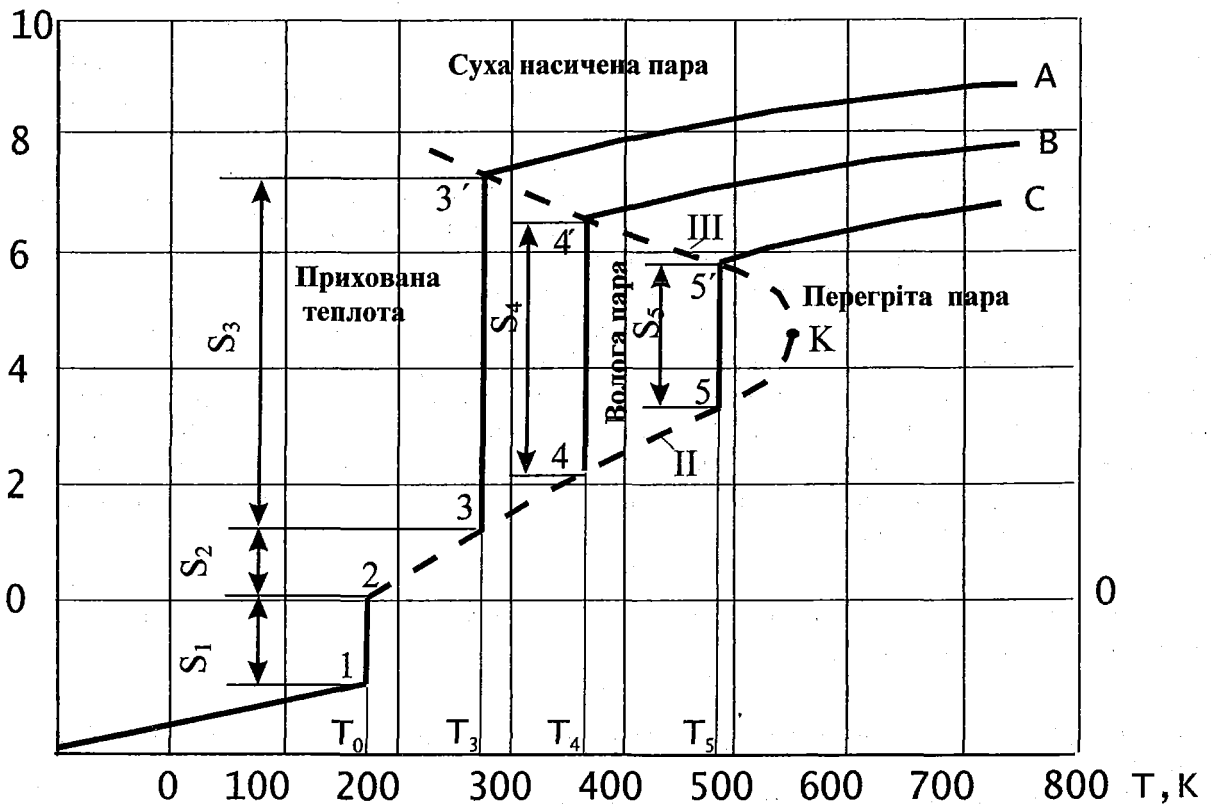
$T_3 = 363 \text{ K}$  ( $P_3 = 0,1 \text{ МПа}$ );  $T_4 = 443 \text{ K}$  ( $P_4 = 1 \text{ МПа}$ );  $T_5 = 583 \text{ K}$  ( $P_5 = 10 \text{ МПа}$ ).

Елементарна кількість теплової енергії, яка надходить у термодинамічну систему від зовнішнього джерела теплоти (рис. 1), у загальному випадку визначається диференціалом добутку

$$d(S \cdot T) = SdT + TdS, \tag{2}$$

де  $T$  – температура;  $S$  – ентропія.

$S$ , Дж/кг К



**Рис.1.** Діаграма зміни ентропії води і водяної пари в залежності від температури для відкритої термодинамічної системи:  
**A, B, C** – криві при ізобарах: **A** – 0,1 МПа; **B** – 1 МПа; **C** – 10 МПа та ізотермах:  
 $T_0 = 273,15$  К;  $T_3 = 363$  К;  $T_4 = 440$  К;  $T_5 = 583$  К; **K** – критична точка  
 $(P_{кр} = 22,13$  МПа;  $T_{кр} = 647,15$  К); **S** – ентропія

З правої частини формули випливає, що елементарна кількість теплової енергії складається з двох різних за змістом частин:

$$\delta Q_s = S dT; \tag{3}$$

$$\delta Q_t = T dS, \tag{4}$$

де  $\delta$  – символ неповного диференціала.

Рівняння (3) характеризує процес, а (4) – стан системи. Звідси випливає, що теплообмін між термодинамічною системою і зовнішнім джерелом теплоти відбувається двома способами:

а) рівняння (3) загальновідоме і характеризує процес теплообміну між точками 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5. Цей процес відбувається через зміну величини температури  $dT$  при сталій величині ентропії  $S$ .

б) рівняння (4) вперше подано Клаузіусом у 1865 р. і вважається аналітичним виразом другого закону термодинаміки для рівноважних (оборотних) процесів. На рис. 1 дане рівняння характеризує зміну стану речовини в системі при ізотермах  $T_0, T_3, T_4, T_5$ , відповідно. Цей при-

хований від спостереження процес фазових переходів, при вказаних ізотермах та ізобарах, характеризується вертикальними стрибками величин ентропії  $S$  на вертикальних відрізках 1 – 2, 3 – 3', 4 – 4', 5 – 5', паралельних до осі ординат.

Зауважимо, що диференціал макроскопічного визначення ентропії за Клаузіусом (4) прийнято записувати так:

$$dS \geq \frac{\delta Q_1}{T} \quad (5)$$

Знак рівності у (5) відповідає оборотним, а знак нерівності – необоротним процесам.

Для закритої і відкритої систем завжди має місце  $dS > 0$ , тобто у природі повністю оборотних циклів обміну енергією не існує. Закони збереження і перетворення форм енергії у термодинамічному циклі порушуються. Всякому, без винятку, термодинамічному циклові притаманна необоротність енергії.

Поняття ентропії Клаузіуса є важливою функцією стану (тепловою ординатою). Другий закон термодинаміки (5), сформульований Клаузіусом, придатний для макроскопічних термодинамічних систем і використовується для технологічних розрахунків різноманітних термодинамічних процесів у реальних закритих і відкритих системах.

**2. Фізичний зміст статистичної ентропії Больцмана**, що характеризує стан ізольованої (замкнutoї) мікросистеми. Больцман встановив, що в ізольованій мікросистемі між величиною ентропії речовини в даному стані і термодинамічною ймовірністю цього стану існує однозначний зв'язок. Зважаючи на адитивність ентропії, робимо припущення, що дві ізольовані підсистеми, які володіють ентропіями  $S_1$  і  $S_2$  та термодинамічними ймовірностями  $W_1$  і  $W_2$ , утворюють сумарну систему з ентропією  $S$  і термодинамічною ймовірністю  $W$  (статистичною вагою мікростану). Використовуючи адитивність у вигляді суми  $S = S_1 + S_2$ , а також термодинамічну ймовірність сумарної системи

$$W = W_1 + W_2 \quad (6)$$

Больцман дійшов висновку, що статистична ентропія визначається як математичне очікування невизначеності у вигляді

$$S^{(B)} = k \ln W, \quad (7)$$

де  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж / К – стала Больцмана (універсальна стала величина, віднесена до однієї молекули).

З рівняння (7) виходить, що максимальна величина статистичної ентропії відповідає найбільшому значенню термодинамічної ймовірності.

Під статистичною ентропією системи маються на увазі неупорядкованість системи і разом з тим міра її структурної організованості. При цьому максимум статистичної ентропії (рівномірного розподілу) відповідає нижчому ступеневі організованості і найбільшій неупорядкованості, що можлива при заданих умовах (енергії, масі й об'ємі).

Водночас Больцман довів, що ніяка система, у принципі, не може перебувати в стані повної рівноваги, тому що в ній обов'язково відбуваються флуктуації (коливання довкола стану рівноваги). Використання принципу флуктуації для технічних потреб виявляється неможливим, через те що ці коливання настільки малі за величиною, що їх ніяк неможливо ні спостерігати, ні вимірювати (йдеться про коливання мікрочастинок).

Згідно із застереженнями Больцмана, розповсюдження принципу зростання ентропії за межі ізольованих макро- і мікросистем нічим не виправдане. Відповідно до (7) станам системи з високим ступенем організованості відповідає низька ентропія системи, тобто з точки зору термодинаміки дуже несприятлива ситуація. Цей факт ставить у скрутну ситуацію тих дослідників, які намагаються застосувати поняття статистичної ентропії до високоорганізованих систем, що зустрічаються в природі, наприклад до живих організмів. Річ у тім, що всі живі організми є відкритими термодинамічними системами, в яких біохімічні процеси протікають при ізобарно-ізотермічних умовах, а статистична ентропія Больцмана обмежується тільки ізольованими системами типу посудини Дьюара.

Для ізольованої система (до якої спочатку підводиться певна кількість енергії з наступною ізоляцією) поняття термодинамічного циклу не існує, тому  $dS = 0$ ,  $S = S_{\max}$ .

Шеннон впровадив поняття інформаційної ентропії системи, яке записується як

$$H^{(S)} = \log_b W . \tag{8}$$

Порівнюючи вирази (7) і (8), бачимо, що шеннонівська і больцманівська ентропії пропорціональні одна одній –

$$S^{(b)} = \text{const } H^{(S)} . \tag{9}$$

Викладене дає підстави повністю зняти з поняття ентропії абстрактність, навколо якої виникали деякі непорозуміння серед філософів при обговоренні “теплової смерті Всесвіту”. Всесвіт є відкритою термодинамічною системою, до якої застосовується ентропія Клаузіуса (5).

Насамкінець, не буде зайвим навести точку зору видатного фізика Е. Шредингера [2], який, характеризуючи поведінку речовини в ізольованій системі, вважає, “якщо неживу систему ізолювати або помістити в однорідні умови, то всякий рух з бігом часу призупиняється внаслідок різного роду взаємного тертя між частинками. Різниця електричних і хімічних потенціалів між частинками вирівнюється. Речовини, які мають тенденцію до утворення хімічних сполук, утворюють їх, і температура в середині системи вирівнюється за рахунок теплопровідності. Згодом система в цілому згасає і перетворюється в мертву масу матерії. При цьому досягається стан, в якому не відбувається ніяких помітних подій”. Учений називає цей стан термодинамічною рівновагою або станом максимальної ентропії. Зрозуміло, що тут йдеться про ентропію Больцмана, а не Клаузіуса.

На підставі вищевикладеного констатуємо, що поведінка ентропії в закритій чи відкритій системах принципово відрізняється від її поведінки в ізольованій системі [3]. Зауважимо, що в ізольованій системі наявний адіабатно-ізобарно-ізотермічний стан речовини, при якому теплообмін відсутній, тому величини ізобарної й ізохорної теплоємностей, а також ентропія зберігають свої “заморожені” числові значення, що характеризують омертвілу масу матерії. Отже, в ізольованій системі всякий процес відсутній, а саме поняття системи штучне, бо в природі ізольованих систем не існує.

1. Вукалович М.П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.-Л., 1965. 2. Кубо Р. Термодинамика. М., 1970. 3. Физический энциклопедический словарь. / Под. ред. А.И. Прохорова. М., 1983.

УДК 539. 377

*В.М. Флячок, Є.М. Федюк*

### **ВАРІАЦІЙНА ПОСТАНОВКА ДИНАМІЧНИХ ЗАДАЧ ТЕРМОПРУЖНОСТІ З ДИСТОРСІЯМИ**

*Показано, що динамічна крайова задача термопружності неоднорідного анізотропно-го тіла з дисторсіями допускає відповідну варіаційну постановку.*

*Показано, что динамическая краевая задача термоупругости неоднородного анизотропного тела с дисторсиями допускает соответствующую вариационную постановку.*

Варіаційні принципи спряженої термопружності досліджувалися багатьма науковцями, зокрема [1, 2, 3]. Інтегральний варіаційний принцип для однорідного ізотропного середовища розглядав Качковський [3]. У даній статті описано поширення цього принципу на неоднорідні анізотропні середовища з урахуванням початкових деформацій.

**Формулювання крайової задачі.** Розглянемо неоднорідне анізотропне деформівне тіло об'єму  $V$ , обмежене поверхнею  $\Sigma$ ; точки простору тіла віднесені до прямокутної декартової системи координат  $x_s$  ( $s=1,2,3$ ). Нехай у момент часу  $\tau$  під дією зовнішніх об'ємних сил  $X_i(x_s, \tau)$ , внутрішніх джерел тепла  $w'(x_s, \tau)$ , тензора дисторсій  $e_{ij}^0(x_s, \tau)$ , а також навантаження, заданого на граничній поверхні, у тілі виникнуть: поля переміщень  $u_i(x_s, \tau)$ , температурне поле  $t(x_s, \tau)$ , потоки тепла  $q_i(x_s, \tau)$ , деформації  $e_{ij}(x_s, \tau)$  і напруження  $\sigma_{ij}(x_s, \tau)$ .