

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Первое и второе начала термодинамики

Выполнил:
студент 531 группы
физического факультета
Герасимов А.
Проверил:
к. ф.-м. н. Медведев Б. А.

Саратов 2013

СОДЕРЖАНИЕ

- ТЕРМОДИНАМИКА
- КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
- ИСТОРИЯ НАЧАЛ ТЕРМОДИНАМИКИ
- НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ
- ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ
- ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ
- ЗАКЛЮЧЕНИЕ
- СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Термодинамика

- **Термодинамика** — раздел физики, изучающий соотношения и превращения теплоты и других форм энергии.
- **Термодинамика** – наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.

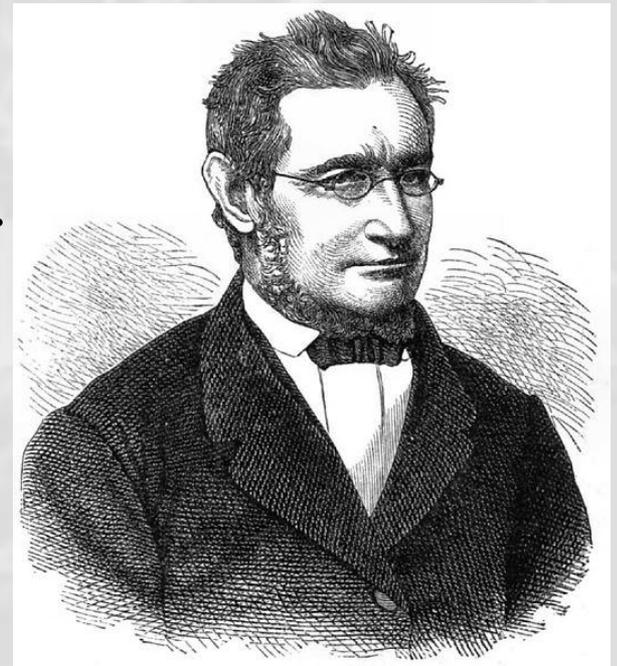
Классическая термодинамика:

- Главные законы термодинамики (иногда также называемые началами).
- Уравнения состояния и прочие свойства простых термодинамических систем (идеальный газ, реальный газ, диэлектрики и магнетики и т. д.)
- Равновесные процессы с простыми системами, термодинамические циклы.
- Неравновесные процессы и закон неубывания энтропии.
- Термодинамические фазы и фазовые переходы

История начал термодинамики

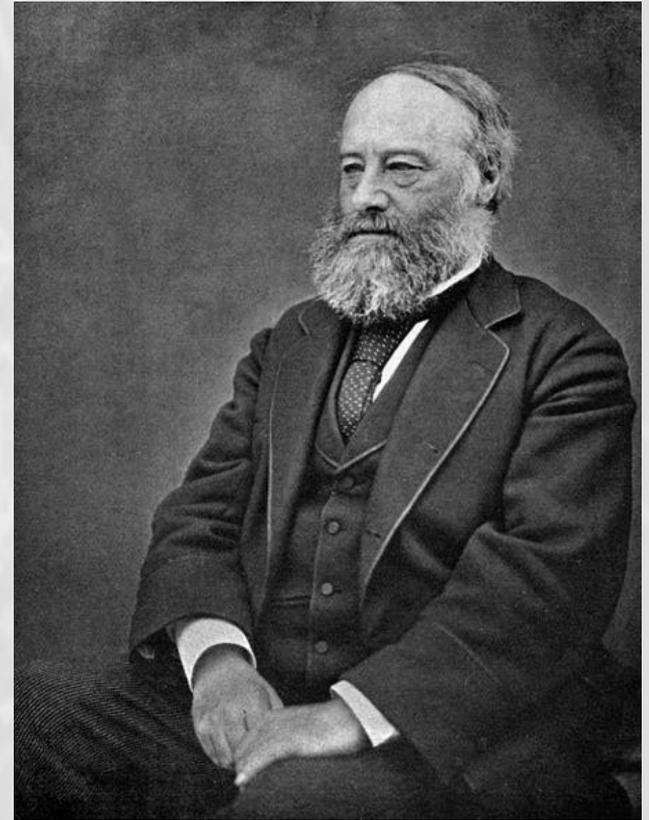
- Первое установленное начало термодинамики, которое в конечном счете стало «Вторым законом», было сформулировано **Садом Карно** в 1824. К 1860, в результате открытий в работах **Рудольфа Клаузиуса** и **Вильяма Томсона**, было уже два установленных «начала» термодинамики, первое начало и второе начало. Спустя годы, эти начала превратились в «законы». В 1873, например, термодинамик **Джозайя Уиллард Гиббс** в его «Графических методах в термодинамике жидкостей» ясно заявил о существовании двух абсолютных законов термодинамики: Первого закона и Второго закона. Теперь, открыто в общей сложности пять законов. За последние 80 лет различные авторы иногда предлагали добавить ещё законы, но ни один из них не был широко признан.

Ю́лиус Ро́берт фон Ма́йер
(1814 —1878) —немецкий врач и
естествоиспытатель. Родился в
семье немецкого зажиточного
пивовара. Изучал медицину
в Тюбингене, Мюнхене и Париже.
В 1842 г. оценил механический
эквивалент теплоты по разности
удельных теплоемкостей воздуха
при постоянном давлении и
постоянном объеме.



Джеймс Прэскотт

Джоуль (1818—1889) — английский физик. Родился в семье богатого пивовара. Получил домашнее образование. В течение нескольких лет его учил математике, физике, началам химии известный физик и химик Джон Дальтон. Опыты Джоуля состояли в измерении количества тепла, выделяющегося в сосуде с водой, в котором под действием опускающегося груза вращался электромагнит, а сам сосуд был помещён в магнитное поле. В этих опытах он впервые определил механический эквивалент теплоты, а в последующие годы исследовал тепловые эффекты при продавливании жидкости через узкие отверстия (1844), сжатии газа (1845) и т.д. Все эти опыты привели Джоуля к открытию закона сохранения энергии. Впоследствии его именем была названа единица измерения всех видов энергии — механической, тепловой, электрической, лучистой и др.



Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (1821— 1894) — немецкий физик, врач, физиолог и психолог. В своих первых научных работах при изучении процессов брожения и теплообразования в живых организмах Гельмгольц приходит к формулировке закона сохранения энергии. В его книге «О сохранении силы» (1847) он формулирует закон сохранения энергии строже и детальнее, чем Роберт Майер в 1842 году, и тем самым вносит существенный вклад в признание этого оспариваемого тогда закона.



КАРНО́ (Никола Леонар) Сади (1796—1832), французский физик и инженер. В 1824 году вышла его первая и единственная работа— «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». В ней был произведён анализ существовавших в то время паровых машин, и были выведены условия, при которых КПД достигает максимального значения. Помимо этого там же были введены основные понятия термодинамики: идеальная тепловая машина, идеальный цикл, обратимость и необратимость термодинамических процессов. Умер Карно в 1832 году от холеры. По правилам всё его имущество, в том числе и бумаги, было сожжено. Таким образом, его научное наследие было утрачено. Уцелела только одна записная книжка — в ней сформулировано первое начало термодинамики.



Лю́двиг Бо́льцман (1844— 1906) — австрийский физик-теоретик. Больцман родился в Вене в семье акцизного чиновника. Важное значение имели труды Больцмана по термодинамике излучения. В 1884 он вывел закон для испускательной способности абсолютно черного тела с учётом пропорциональности

давления равновесного излучения, предсказанного теорией Максвелла, и плотности его энергии. На могильном камне Больцмана выбита установленная им формула

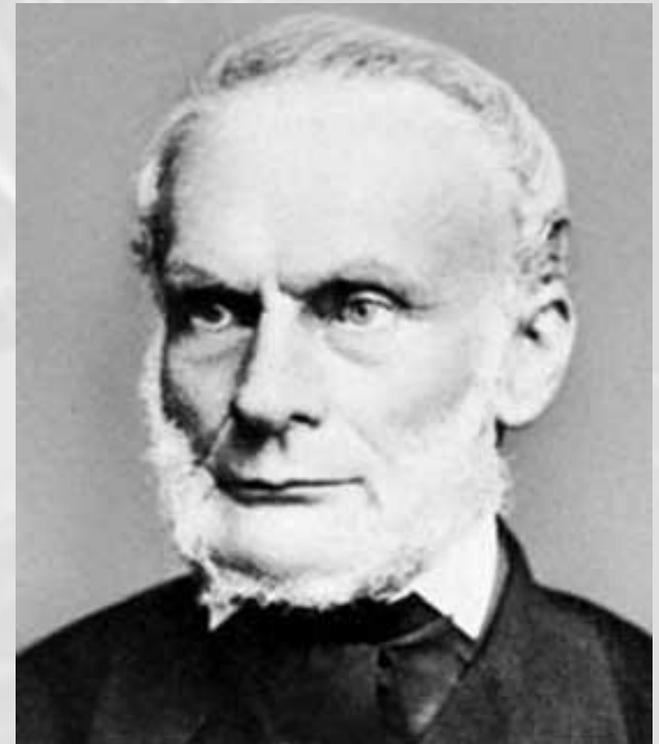
$$S = k \ln W,$$

связывающая энтропию термодинамического состояния с числом соответствующих микросостояний W . Коэффициент



Дж·К⁻¹ носит название *постоянной Больцмана*.
 $k = 1,3806488(13) \times 10^{-23}$

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (имя при рожд. — **Рудольф Готтлиб** (1822—1888) — немецкий физик, механик и математик. Университетское образование Клаузиус получил в Берлине. В работе «О движущей силе теплоты и о законах, которые можно отсюда получить для теории теплоты», опубликованной в 1850 г., Клаузиус сформулировал утверждение, которое позднее назвал *тепловой аксиомой*: «Теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему». Тепловая аксиома Клаузиуса стала первой формулировкой второго начала термодинамики, ныне известной сейчас как *формулировка Клаузиуса*. В ряде последующих работ по механической теории тепла Клаузиус уточнил свою формулировку второго начала и доказал несколько новых теорем, носящих теперь его имя. В 1865 г. появилась работа «О различных удобных для применения формах второго начала математической теории теплоты», в которой Клаузиус ввёл понятие важнейшее для термодинамики энтропии.



Начала термодинамики

Начала термодинамики — совокупность постулатов, лежащих в основе термодинамики. Эти положения были установлены в результате научных исследований и были доказаны экспериментально. В качестве постулатов они принимаются для того, чтобы термодинамику можно было построить аксиоматически.

Необходимость начал термодинамики связана с тем, что термодинамика описывает макроскопические параметры систем без конкретных предположений относительно их микроскопического устройства.

Начала термодинамики независимы, то есть ни одно из них не может быть выведено из других начал.

Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):

Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом.

Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

Полная энергия изолированной системы постоянна;

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.

$$\Delta U = Q + A \quad - \text{уравнение является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного изменения состояния системы} \quad (1)$$

$$dU = \delta Q + \delta A \quad - \text{для бесконечно малого изменения состояния системы} \quad (2)$$

Здесь $A > 0$ если система совершает работу над внешними телами

$Q > 0$ если тепло сообщается системе

Теплота Q и работа A не являются функциями состояния потому, что они описывают процесс обмена энергией, а не являются какими либо видами энергии.

Работа описывает макроскопический процесс обмена механической энергией между Т. Д. системой и внешней средой

Теплота описывает микроскопический процесс обмена энергией, протекающий при непосредственном соударении молекул

Внутренняя энергия это сумма энергий теплового движения молекул и межмолекулярных взаимодействий. В аксиоматической термодинамике движение молекул не рассматривается, и внутренняя энергия термодинамической системы определяется как функция состояния системы; это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3)$$

Следует отметить, что определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно; термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии в ходе какого-либо процесса.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы, совершаемой системой при различных термодинамических процессах (мы будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа).

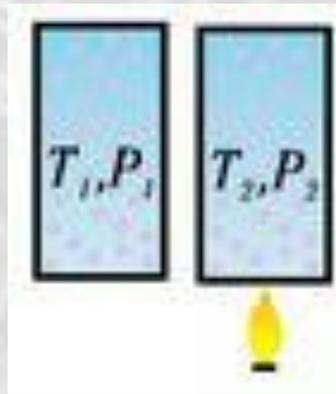
Изохорный процесс ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$)

Поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса получаем:

$$\Delta U = Q - A \quad (4)$$

$$A = P\Delta V = 0 \quad (5)$$

$$\Delta U = Q_V \quad (6)$$



Название процесса	Математическое выражение процесса	Изменение объема (ΔV)	Получение количества теплоты (Q)	Совершение работы (A)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Изменение температуры (ΔT)	Выражение первого начала термодинамики	Графики зависимости $P(V)$
Изохорный		0	>0	0	>0	>0	$Q = \Delta U$	
		0	<0	0	<0	<0		

Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

Из уравнения состояния одного моля идеального газа получаем:

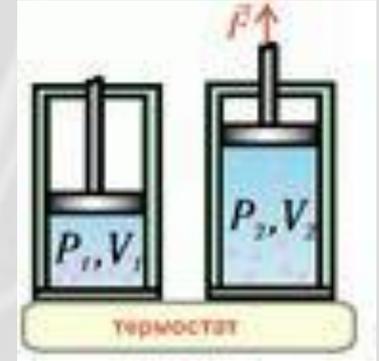
$$P = \frac{RT}{V} \quad (7)$$

Отсюда:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (8)$$

Проинтегрировав выражение (7) от V_1 до V_2 , получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (9)$$

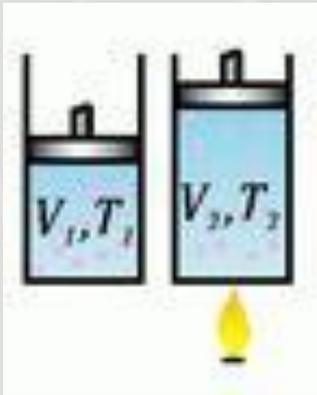


Название процесса	Математическое выражение процесса	Изменение объема (ΔV)	Получение количества теплоты (Q)	Совершение работы (A)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Изменение температуры (ΔT)		Выражение первого начала термодинамики	Графики зависимости $P(V)$
Изохорный		>0	>0	>0	0	0	∞	$Q = A'$	
		<0	<0	<0	0	0			

Изобарный процесс ($P = \text{const}$)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P\Delta V = R(T_2 - T_1) \quad (10)$$

Подставляя полученные выражения для работы различных процессов в уравнение (4), для тепловых эффектов этих процессов получим:



$$Q_V = \Delta U \quad (11)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (12)$$

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad (13)$$

В уравнении (13) сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получаем:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (14)$$

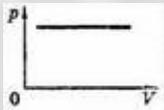
Введем новую функцию состояния системы – энтальпию H , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H \equiv U + PV \quad (15)$$

Тогда выражение (14) преобразуется к следующему виду:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (16)$$

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

Название процесса	Математическое выражение процесса	Изменение объема (ΔV)	Получение количества теплоты (Q)	Совершение работы (A)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Изменение температуры (ΔT)		Выражение первого начала термодинамики	Графики зависимости $P(V)$
Изохор-ный		>0	>0	>0	>0	>0		$Q = \Delta U + A'$	
		<0	<0	<0	<0	<0			

Адиабатический процесс ($Q = 0$)

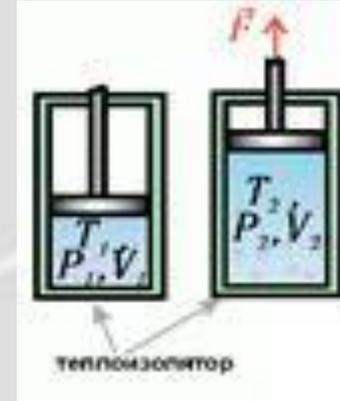
Адиабатический процесс — термодинамический процесс в макроскопической системе, при котором система не обменивается теплотой с окружающим пространством.

При адиабатическом процессе работа расширения совершается за счёт уменьшения внутренней энергии газа:

$$A = - \int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT \quad (17)$$

В случае если C_V не зависит от температуры (что справедливо для многих реальных газов), работа, произведённая газом при его адиабатическом расширении, прямо пропорциональна разности температур:

$$A = -C_V \Delta T \quad (18)$$



Название процесса	Математическое выражение процесса	Изменение объема (ΔV)	Получение количества теплоты (Q)	Совершение работы (A)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Изменение температуры (ΔT)		Выражение первого начала термодинамики	Графики зависимости $P(V)$
Изохорный		>0	0	>0	<0	<0	0	$A' = \Delta U$	
		<0	0	<0	>0	>0			

К особенностям первого начала следует отнести то, что:
первое начало термодинамики не указывает, в каком направлении идут процессы изменения состояния.

Второе начало термодинамики

Для получения математического выражения второго начала термодинамики рассмотрим работу идеальной тепловой машины. Работа машины основана на принципе обратимого циклического процесса – *термодинамического цикла Карно*.

Запишем выражения для работы на всех участках цикла:

Участок 1 – 2: *Изотермическое расширение.*

$$A_1 = Q_1 = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (19)$$

Участок 2 – 3: *Адиабатическое расширение.*

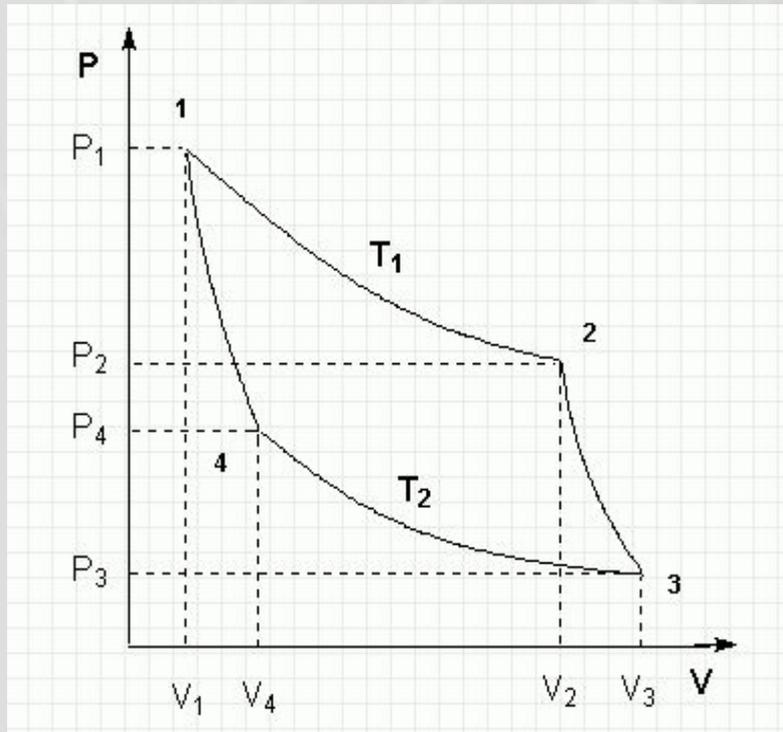
$$A_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (20)$$

Участок 3 – 4: *Изотермическое сжатие.*

$$A_3 = -Q_2 = RT \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (21)$$

Участок 4 – 1: *Адиабатическое сжатие.*

$$A_4 = -\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (22)$$



Цикл Карно

Общая работа в цикле равна сумме работ на всех участках:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (23)$$

Проведя ряд несложных преобразований, получим для КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно:

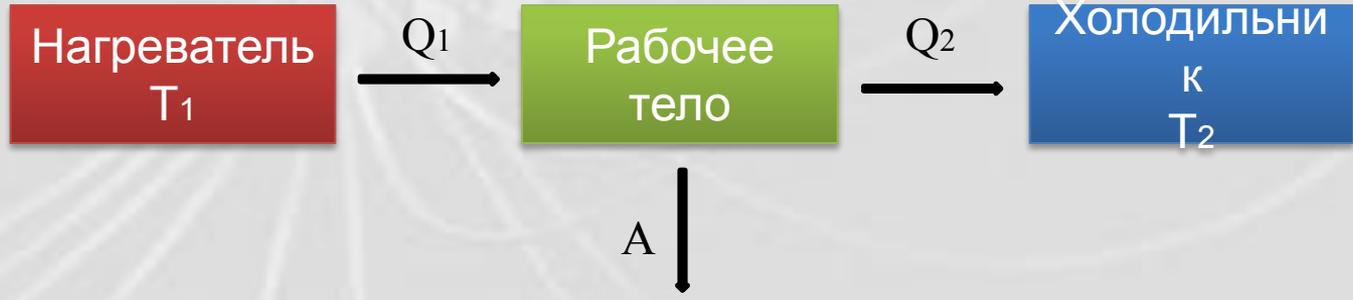
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (24)$$

Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.

Второе начало термодинамики является постулатом, не доказываемым в рамках термодинамики. Оно было создано на основе обобщения опытных фактов и получило многочисленные экспериментальные подтверждения.

Рассмотрим схему теплового двигателя. От термостата с более высокой температурой T_1 , называемого *нагревателем*, за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому *холодильником*, за цикл передается количество теплоты Q_2 и совершается работа.

$$A = Q_2 - Q_1 \tag{25}$$



Отношение работы A , совершенной тепловой машиной, к количеству теплоты Q_1 , полученному от нагревателя, называется термодинамическим коэффициентом полезного действия (КПД) машины η .

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (26)$$

Чтобы термодинамический коэффициент полезного действия теплового двигателя был $\eta = 1$, должно быть выполнено условие $Q_2 = 0$, т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это **невозможно**. Такой двигатель называется **вечным двигателем второго рода**.

В 1824 г. Карно доказал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами. **Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики**.

Приведем некоторые формулировки второго начала термодинамики:

- **Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина).**
- **Невозможен вечный двигатель второго рода (формулировка Томпсона – Планка).**
- **Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему (формулировка Клаузиуса).**

- *Энтропия* – понятие, введённое в термодинамике для определения меры необратимого рассеяния энергии.
- *В статистической физике энтропия* служит мерой вероятности осуществления какого-либо макроскопического состояния, в теории информации – мерой неопределённости какого-либо опыта (испытания), который может иметь различные исходы.

Математической формулировкой второго начала является выражение:

$$dS \geq 0 \quad (27)$$

Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).

При обратимом процессе:

$$dQ = TdS \quad (28)$$

При необратимом процессе, как доказал Клаузиус:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (29)$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS \quad (30)$$

$$TdS \geq dU + dA \quad (31)$$

Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид:

Количественная связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (32)$$

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью. (формулировка Больцмана).

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

Заключение

Термодинамика может быть применена в широком круге вопросов в области науки и техники, таких, как двигатели, фазовые переходы, химические реакции, явления переноса, и даже чёрные дыры.

Термодинамика имеет важное значение для других областей физики и химии, химической технологии, аэрокосмической техники, машиностроения, клеточной биологии, биомедицинской инженерии, материаловедения, и полезно в таких других областях, как экономика.

Источники использованной информации

1. Материалы сайта <http://ru.wikipedia.org/>
2. Материалы сайта <http://gannalv.narod.ru/img/>
3. Материалы сайта <http://схемо.рф/shemy/fizika/orlov-v-a-fizika-shkolnaja-programa-v-tablicah-i-formulah-1998-g/4890.html>
4. Материалы сайта <http://900igr.net/prezentatsii/fizika/Energija/003-Tema-4-PERVOE-NACHALO-TERMODINAMIKI.html>
5. Материалы сайта <http://www.myshared.ru/slide/339608/>
6. Материалы сайта <http://elementy.ru/trefil/21219.html>
7. Материалы сайта http://ens.tpu.ru/POSOBIE_F/06-5.htm
8. Левченков С.И. - Лекции по физической и коллоидной химии
– М.: Просвещение, 2000.
9. Бекман И.Н. Информатика. Курс лекций. Техническая информация и энтропия в историческом контексте. Москва: Наука, 2008. - 22 с.



Спасибо за внимание!