

Лекция №4

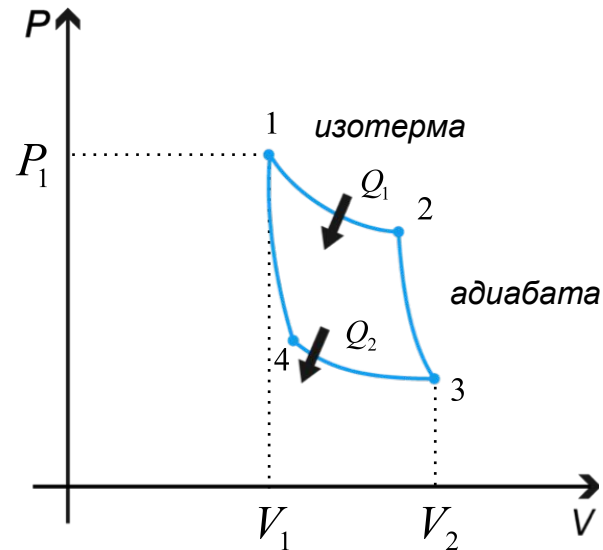
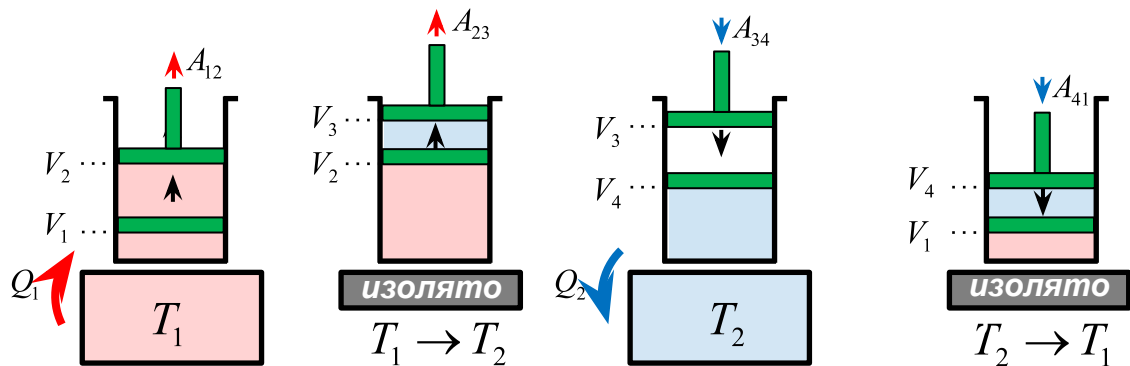
Основы термодинамики

к.ф.-м.н., доцент ШЕН
Стеблій Максим Евгеньевич

г. Владивосток
2019

Цикл Карно

Определим циклический процесс, в результате которого рабочее тело будет совершать работу за счет получения тепла извне.



1. Изотермическое расширение (1→2). В начале процесса рабочее тело имеет температуру T_1 , то есть температуру нагревателя. Затем тело приводится в контакт с нагревателем, который изотермически передаёт ему количество теплоты Q_1 . При этом объём рабочего тела увеличивается, оно совершает механическую работу A_{12} .

2. Адиабатическое расширение (2→3). Рабочее тело отсоединяется от нагревателя и продолжает расширяться без теплообмена с окружающей средой. При этом температура тела уменьшается до температуры холодильника T_2 , тело совершает механическую работу A_{23} .

3. Изотермическое сжатие (3→4). Рабочее тело, имеющее температуру T_2 , приводится в контакт с холодильником и начинает изотермически сжиматься под действием внешней силы, отдавая холодильнику количество теплоты Q_2 . Над телом совершается работа A_{34} .

4. Адиабатическое сжатие (4→1). Рабочее тело отсоединяется от холодильника и сжимается под действием внешней силы без теплообмена с окружающей средой. При этом его температура увеличивается до температуры нагревателя T_1 , над телом совершается работа A_{41} .

Цикл Карно исключает теплообмен при конечной разности температур рабочего тела и окружающей среды (термостатов), когда тепло может передаваться без совершения работы. Поэтому цикл Карно – **наиболее эффективный** круговой процесс из всех возможных при заданных температурах нагревателя и холодильника.

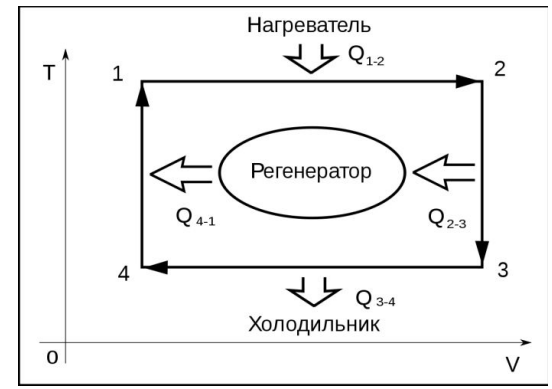
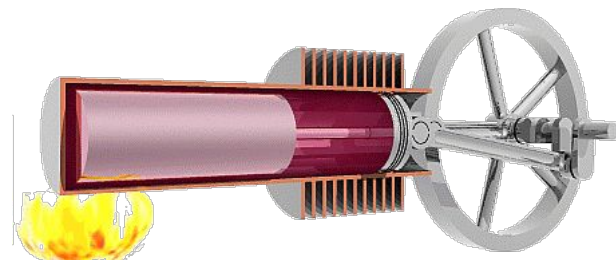


Сади Карно
1796-1832 гг.

Термодинамические циклы

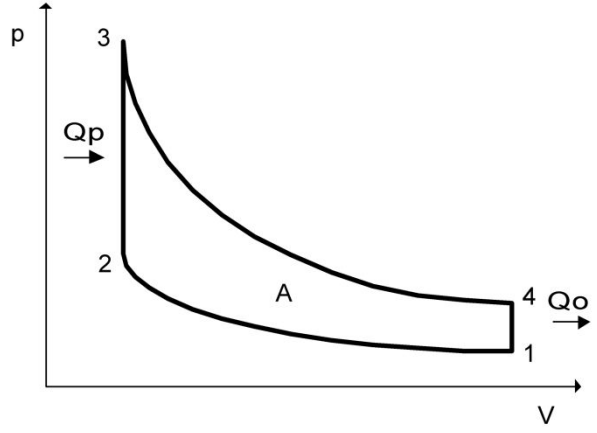
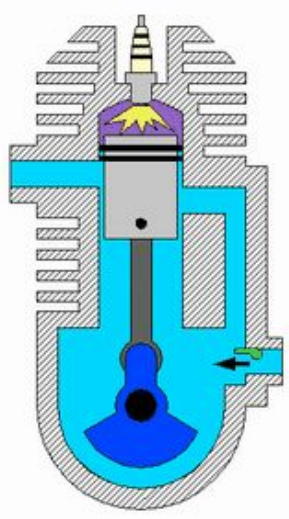
Цикл Стирлинга — термодинамический цикл, описывающий рабочий процесс машины Стирлинга, запатентованной в 1816 г. шотландским изобретателем Робертом Стирлингом.

- 1—2 изотермическое расширение рабочего тела с подводом тепла от нагревателя;
- 2—3 изохорный отвод тепла от рабочего тела к регенератору;
- 3—4 изотермическое сжатие рабочего тела с отводом тепла к холодильнику;
- 4—1 изохорический нагрев рабочего тела с подводом тепла от регенератора.



Цикл Отто — термодинамический цикл, описывающий рабочий процесс двигателя внутреннего сгорания с воспламенением сжатой смеси от постороннего источника энергии, цикл бензинового двигателя.

- 1—2 адиабатное сжатие рабочего тела;
- 2—3 изохорный подвод теплоты к рабочему телу;
- 3—4 адиабатное расширение рабочего тела;
- 4—1 изохорное охлаждение рабочего тела.

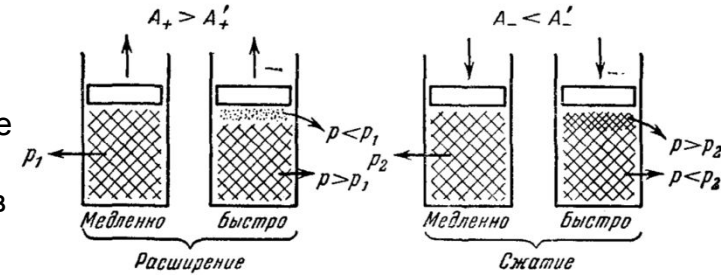


КПД обратимых циклов

Цикл Карно – обратим, равновесный процесс, соответствующий работе идеализированной машины.

Можно доказать, что

- 1) КПД всех обратимых машин, работающих при одной и той же температуре нагревателя и холодильника, одинаков.
- 2) КПД необратимой машины всегда меньше, чем обратимой, работающей в тех же условиях.



Так как КПД всех обратимых машин одинаковый, найдем зависимость КПД на примере работы совершаемой идеальным газом в цикле Карно.

$$\text{КПД по определению: } \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

где Q_1 – тепло, получаемое за цикл от нагревателя, Q_2 – тепло, отдаваемое за цикл холодильнику.

При изотермическом процессе внутренняя энергия остается постоянной, следовательно все полученное тепло переходит в работу. Работа при изотермическом процессе определяется формулой (при расширении и при сжатии):

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

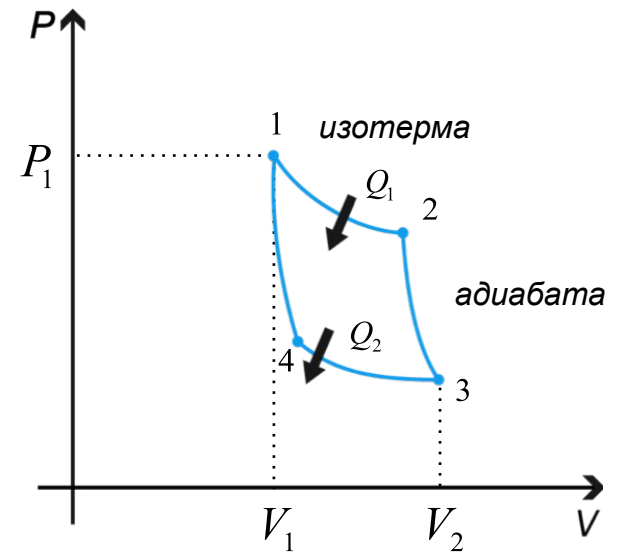
Для того чтобы цикл был замкнутым, нужно, чтобы состояния 4 и 1 лежали на одной и той же адиабате. Условие (при расширении и при сжатии):

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Подставим в формулу для КПД:

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \rightarrow \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

КПД цикла Карно для любой обратимой машины зависит только от температуры нагревателя и холодильника.



Приведенное количество тепла

Используя связь КПД обратимой машины с температурой, и тот факт, что КПД необратимой машины не может быть больше КПД обратимой машины, можно записать:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Знак равенства соответствует обратимой машине, неравенства – необратимой машине. Преобразуем неравенство:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leq \frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Это соотношение называется **неравенство Клаузиуса**.

Отношение количества тепла, полученного системой, к температуре этого тела называется **приведенным количеством тепла**.

Неравенство Клаузиуса говорит о том, что если совершая цикл, система вступает в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами, температуры которых постоянны, то сумма приведенных количеств тепла равна нулю, если цикл обратим, и меньше нуля, если цикл необратим.

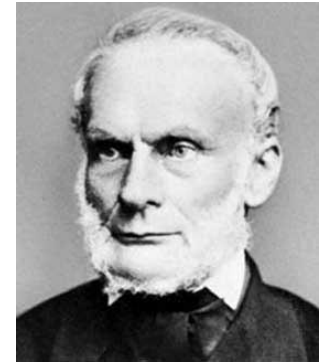
Неравенство верно только в случае, если теплоемкость резервуаров бесконечна и температура остается постоянной. Если же температура изменяется, то необходимо учитывать это в виде:

$$\sum_{i=1} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

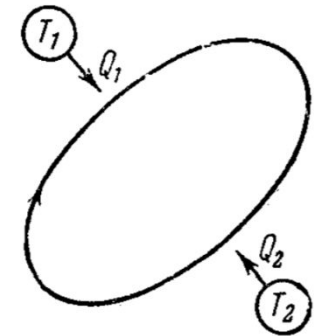
индекс i – соответствует номеру процесса с условно постоянным значением температуры.

В строгом виде неравенство Клаузиуса для замкнутого процесса записывается в виде:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$



**Рудольф
Клаузиус**
1822-1888 гг.



Нулевое начало термодинамики - изолированная термодинамическая система с течением времени самопроизвольно переходит в состояние термодинамического равновесия и остаётся в нём сколь угодно долго, если внешние условия сохраняются неизменными.

Термодинамическое равновесие предполагает наличие в системе механического, теплового и химического равновесий, а также равновесия фаз.

Важность постулата о транзитивности состоит в том, что он позволяет ввести некоторую функцию состояния системы, обладающую свойствами эмпирической температуры, то есть создавать приборы для измерения температуры.

Следствие - функцию термодинамического состояния температуру.

Первое начало термодинамики - универсальный закон сохранения энергии применительно к задачам термодинамики. Исключает возможность создания вечного двигателя первого рода, то есть устройства, способного совершать работу без соответствующих затрат энергии.

Первое начало термодинамики утверждает, что теплота, полученная системой, идёт на увеличение внутренней энергии системы и на совершение этой системой работы, что можно записать в виде:

Следствие - функцию термодинамического состояния внутренняя энергия.

Второе начало термодинамики - Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара **или** Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому. Задаёт ограничения на направление процессов, которые могут происходить в термодинамических системах, и исключает возможность создания вечного двигателя второго рода.

Следствие - функцию термодинамического состояния энтропия.

Третье начало термодинамики (теорема Нернста) - энтропия любой равновесной системы по мере приближения температуры к абсолютному нулю перестаёт зависеть от каких-либо параметров состояния и стремится к определённому пределу.

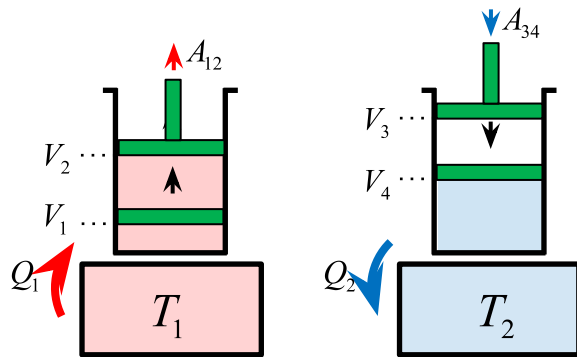
Постулирует существование предела энтропии при стремлении к абсолютному нулю. Численное значение этого предела принято полагать равным нулю, поэтому в литературе иногда говорят о том, что энтропия системы стремится к нулю при стремлении температуры к 0 К. Второе положение теоремы Нернста утверждает, что все процессы вблизи абсолютного нуля, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.

Приведенное количество тепла

Используя связь КПД обратимой машины с температурой, и тот факт, что КПД необратимой машины не может быть больше КПД обратимой машины, можно записать:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Неравенство Клаузиуса говорит о том, что если совершая цикл, система вступает в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами, температуры которых постоянны, то сумма приведенных количеств тепла равна нулю, если цикл обратим, и меньше нуля, если цикл необратим.



Энтропия

Рассмотрим поведение приведенного количества тепла в обратимом процессе.

Возьмем произвольный круговой цикл и выделим на нем произвольные состояния **1** и **2**. Переходу из состояния **1** в **2** соответствует процесс **I**, а переходу из состояния **2** в **1** — процесс **II**. Если система находится в равновесии и равновесности, должно выполняться:

$$\sum_0 \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

Если слагаемые разбить по процессам:

$$\sum_{1 \rightarrow 2}^{(I)} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{2 \rightarrow 1}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

В силу обратимости процесс **II** может выполняться как в направлении **21**, так и в направлении **12**. Если при прямом ходе рабочее тело прилучало количество тепла ΔQ , то при обратном ходе оно отдаст количество тепла $-\Delta Q$.

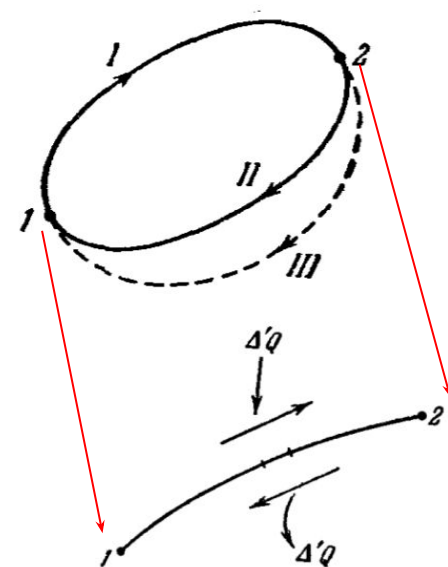
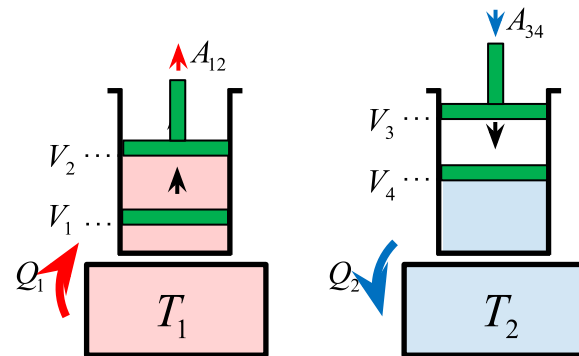
$$\sum_{2 \rightarrow 1}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T} = - \sum_{1 \rightarrow 2}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T}$$

Учитывая это можно переписать уравнение для замкнутого процесса:

$$\sum_{1 \rightarrow 2}^{(I)} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{2 \rightarrow 1}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T} = 0 \rightarrow \sum_{1 \rightarrow 2}^{(I)} \frac{\Delta Q}{T} - \sum_{1 \rightarrow 2}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T} = 0 \quad \sum_{1 \rightarrow 2}^{(I)} \frac{\Delta Q}{T} = \sum_{1 \rightarrow 2}^{(II)} \frac{\Delta Q}{T}$$

С учетом того, что процессы соединяющие состояния **1** и **2** были выбраны произвольным образом, то выводы должны быть верны для любого процесса.

Вывод: сумма приведенных количеств тепла, полученных системой при обратимом переходе из одного состояния в другое, не зависит от пути, по которому совершается переход, и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояния.



Таким же свойством обладает внутренняя энергия – функция состояния. Т.е. величина приведенного количества тепла, удовлетворяя этому условию, также является некоторой функцией состояния.

Эта функция называется энтропией.

$$\frac{\Delta Q}{T} = \Delta S \rightarrow \boxed{\frac{dQ}{T} = dS}$$

Приращение энтропии равно элементарному количеству тепла, получаемому обратимо системой извне, относительно к температуре, при которой это тепло получается. Температура тел участвующих в теплообмене должна быть одинаковой – условие обратимости.

Энтропия - функция состояния, сумма приращений энтропии должна быть равна разности значений энтропии в конечном и начальном состояниях:

$$\sum_{1 \rightarrow 2} \frac{\Delta Q}{T} = \sum_{1 \rightarrow 2} \Delta S = S_2 - S_1$$

В интегральной форме:

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

Выводы полученные для энтропии относились к обратимым процессам. В общем случае, если возможен необратимый процесс, для приведенного тепла используется неравенство Клаузиуса:

$$\sum_0 \frac{\Delta Q}{T} \leq 0$$

Рассмотрим процесс состоящий из обратимой и необратимой ветви. Поскольку цикл в целом не обратим, сумма приведенных количеств тепла, взятая по всему циклу, должна быть меньше нуля:

$$\sum_0 \frac{\Delta Q}{T} < 0 \rightarrow \sum_{1 \rightarrow 2}^{\text{необр}} \frac{\Delta Q}{T} + \sum_{2 \rightarrow 1}^{\text{обрат}} \frac{\Delta Q}{T} < 0$$

Слагаемое для обратимого процесса можно выразить через изменение энтропии:

$$\sum_{1 \rightarrow 2}^{\text{необр}} \frac{\Delta Q}{T} + (S_1 - S_2) < 0$$

Для необратимого процесса следует вывод:

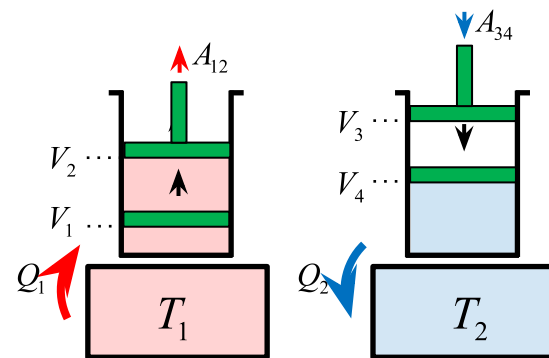
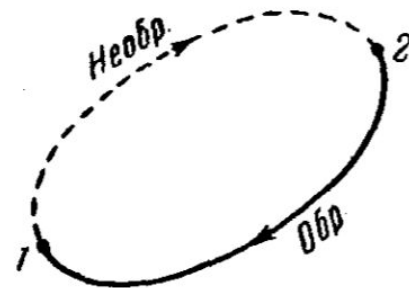
$$(S_2 - S_1) \geq \sum_{1 \rightarrow 2}^{\text{необр}} \frac{\Delta Q}{T}$$

Если система изолирована, т.е. не обменивается теплом с внешней средой, то:

$$S_2 - S_1 \geq 0 \rightarrow \Delta S \geq 0$$

Энтропия изолированной системы может только возрасть (если процессы необратимы), либо оставаться постоянной (если все процессы обратимы).

Энтропия изолированной системы убывать не может.



Энтропия необратимого процесса (пример)

Найдем изменение энтропии при необратимом процессе. Рассмотрим изолированную систему состоящую из двух одинаковых тел с теплоемкостью C и разной температурой: T_1 и $T_2 < T_1$. Теплообмен, приводящий к выравниванию температур – необратимый процесс.

Т.к. теплоемкость одинаковая, то конечная температура будет определяться выражением:

$$T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Ранее полученные выводы для расчета энтропии относятся к обратимым процессам. Введем третье тело, с которым теплообмен будет обратимым. Тогда первое тело отдаст часть тепла и понизит свою температуру до значения T_0 , а второе тело получит тепло так, что повысит свою температуру до значения T_0 .

Используя выводы для обратимых процессов можно записать, что охлаждение первого тела сопровождается приращением его энтропии:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_1}$$

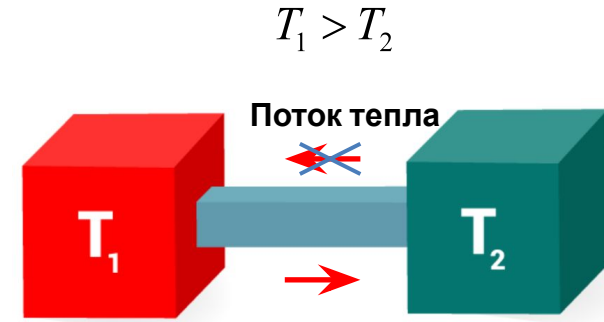
Нагревание второго тела сопровождается приращением его энтропии:

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{dQ}{T} = \int_{T_2}^{T_0} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_2}$$

Изменение энтропии системы складывается:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T_0}{T_1} + C \ln \frac{T_0}{T_2} = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}$$

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$



Выражение под логарифмом больше единицы. Следовательно, энтропия такого процесса больше нуля – возрастает.

Энергетический смысл энтропии

Вычислим работу, совершаемую системой тел при обратимом изотермическом процессе.

$$\delta A = \delta Q - dU$$

При обратимом процессе количество тепла может быть выражено через изменение энтропии:

$$\delta A = TdS - dU$$

Т.к. температура постоянная:

$$\delta A = d(TS) - dU = -d(U - TS)$$

Таким образом, при обратимом изотермическом процессе работа, совершаемая системой над внешними телами, оказывается равной убыли величины:

$$F = U - TS$$

Эта величина получила название **свободной энергии**. Представляет собой ту часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу при обратимом изотермическом процессе.

Видно, что она также является функцией состояния системы.

$$A_{12}^{\text{изотерм}} = F_1 - F_2$$

Величину TS , равную разности между внутренней и свободной энергиями, называют **связанной энергией**.

В случае необратимого процесса знак равенства заменится неравенством:

$$A_{12}^{\text{изотерм}} < F_1 - F_2$$

Убыль свободной энергии определяет наибольшую величину работы.

В случае адиабатического процесса, когда $\Delta Q=0$, совершаемая работа определяется убылью внутренней энергии системы:

$$A_{12}^{\text{адиаб}} = U_1 - U_2$$

Третье начало термодинамики

Выражение определяет только изменение энтропии. Абсолютное значение энтропии определяется с помощью теоремы Нернста.

Теорема Нернста (третье начало термодинамики): при стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Энтропия любого тела при абсолютном нуле равна нулю. На этом основании энтропия в состоянии с температурой T может быть представлена следующим образом:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Третье начало термодинамики (теорема Нернста) - энтропия любой равновесной системы по мере приближения температуры к абсолютному нулю перестаёт зависеть от каких-либо параметров состояния и стремится к определённому пределу.

Постулирует существование предела энтропии при стремлении к абсолютному нулю. Численное значение этого предела принято полагать равным нулю, поэтому в литературе иногда говорят о том, что энтропия системы стремится к нулю при стремлении температуры к 0 К. Второе положение теоремы Нернста утверждает, что все процессы вблизи абсолютного нуля, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.
Следствие теоремы Нернста → Недостижимость абсолютного нуля температур

Из третьего начала термодинамики следует, что абсолютного нуля температуры нельзя достичь ни в каком конечном процессе, связанном с изменением энтропии, к нему можно лишь асимптотически приближаться, поэтому третье начало термодинамики иногда формулируют как принцип недостижимости абсолютного нуля температуры.

Энтропия и вероятность

Энтропия изолированной системы не может убывать.

+

Предоставленная сама себе изолированная система стремится в состояние равновесия.

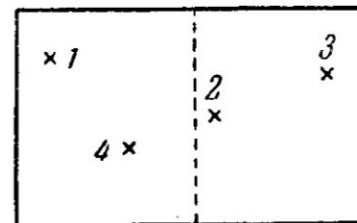
Если одинаковой и притом наибольшей вероятностью обладает не одно, а ряд состояний, то изолированная система сможет переходить из одного из таких состояний в другое.

Больцман установил, что между энтропией и вероятностью состояния существует связь:

$$S = k \ln W$$

где W – термодинамическая вероятность состояния системы – число микросостояний, соответствующее данному микросостоянию.

Рассмотрим пример. В сосуде, мысленно разделенном на две части, находится 4 молекулы.



Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (W)
число молекул слева	число молекул справа	№ молекул, находящихся слева	№ молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
Всего способов				$2^4 = 16$

Энтропия идеального газа

Запишем первое начало термодинамики через изменение температуры и объема:

$$\delta Q = c_V dT + p dV$$

Поделим уравнение на T, что бы ввести величину энтропии:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

Преобразуем уравнение, используя уравнение состояния идеального газа:

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Взяв неопределенный интеграл:

$$S = c_V \ln T + R \ln V + S_0$$

Перейдем от объема к давлению и температуре:

$$S = c_V \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S_0$$

Переобозначим константы и введем замену:

$$S'_0 = R \ln R + S_0; \quad c_p = c_V + R$$

$$S = c_p \ln T - R \ln p + S'_0$$

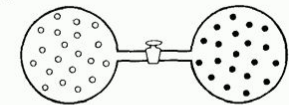
Энтропия – аддитивная величина, энтропия системы равна сумме энтропий ее частей.

Вычислим изменение энтропии при смешении двух различных газов. Пусть два разных газа по 1 молю при одинаковых параметрах, разделены перегородкой. Если убрать перегородку, газы начнут диффундировать. Процесс перемешивания необратим, следовательно, энтропия должна возрастать.

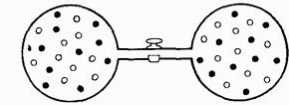
$$S_{нач} = (c_{p1} \ln T - R \ln p + S'_{01}) + (c_{p2} \ln T - R \ln p + S'_{02})$$

μ_1	μ_2
$p_1 = p$	$p_2 = p$
$V_1 = V$	$V_2 = V$

До смешивания



После смешивания



Энтропия после смешивания:

$$S_{кон} = (c_{p1} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S'_{01}) + (c_{p2} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S'_{02})$$

Приращение энтропии равно:

$$\Delta S = S_{кон} - S_{нач} = 2R \ln 2 - 2R \ln \frac{p}{2} = 2R \ln 2$$

Энтропия при смешивании возрастает.