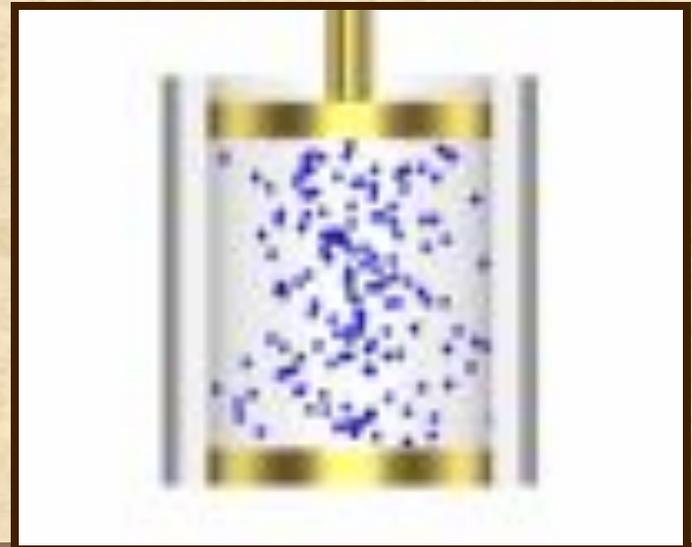
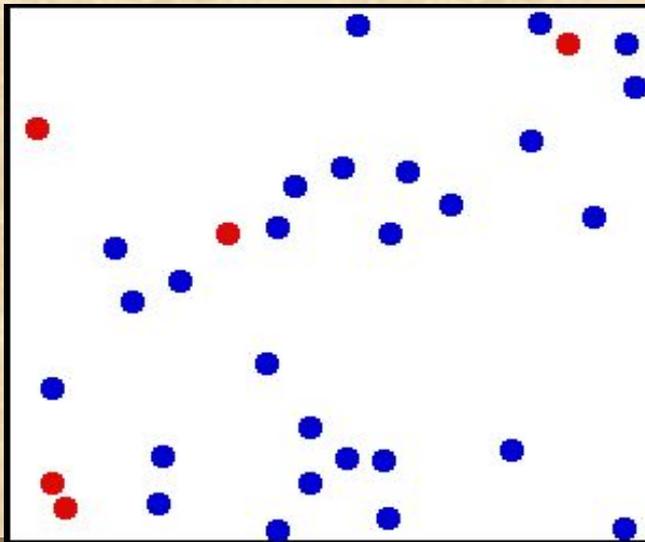


Термодинамика и статистическая физика



Лекция № 3

Второе начало термодинамики.

1. Обратимые и необратимые процессы.
2. Энтропия. Второе начало термодинамики.
3. Неравенство Клаузиуса. Закон возрастания энтропии.
4. Различные формулировки второго начала термодинамики.

Обратимым процессом называется такое **изменение состояния системы** (или одного отдельного тела), которое будучи проведено в обратном направлении, **возвращает её в исходное состояние** так, чтобы система прошла **через те же промежуточные состояния**, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности, а **состояние тел вне системы остались неизменным.** Или **обратимым** термодинамическим **процессом** называется термодинамический процесс, допускающий возможность **возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений в окружающей среде.** Необходимым и достаточным **условием обратимости** есть **равновесность.**

Процесс называют обратимым, если он протекает таким образом, что после окончания процесса он может быть проведен в обратном направлении через все те же промежуточные состояния, что и прямой процесс (обратим в узком смысле).

После проведения кругового обратимого процесса никаких изменений в среде, окружающей систему, не произойдет.

При этом под средой понимается совокупность всех не входящих в систему тел, с которыми система непосредственно взаимодействует.

Процесс называется необратимым, если он протекает так, что после его окончания систему нельзя вернуть в начальное состояние через прежние промежуточные состояния.

Нельзя осуществить необратимый круговой процесс, чтобы нигде в окружающей среде не осталось никаких изменений.

Свойством обратимости обладают только равновесные процессы.

Каждое промежуточное состояние является состоянием термодинамического равновесия, нечувствительного к тому, идет ли процесс в прямом или обратном направлении.

Например, **обратимым можно считать процесс адиабатического расширения или сжатия газа.**

При **адиабатическом расширении** газа условие теплоизоляции системы исключает непосредственный теплообмен между системой и средой. Поэтому, производя *адиабатическое расширение газа*, а затем *сжатие*, можно вернуть газ в исходное состояние так, что в окружающей среде никаких изменений не произойдет.

Адиабатный (адиабатический) процесс

Это процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой, т.е.

$$\delta Q = 0$$

При адиабатном процессе работа системы (или над системой) совершается за счет изменения внутренней энергии газа:

$$dU + \delta A = 0$$

(из I начала ТД: $\delta Q = dU + \delta A$ при $\delta Q = 0$).

Вывод уравнения адиабаты.

$$dU = C_V dT \quad \text{и} \quad \delta A = PdV :$$

$$C_V dT + PdV = 0$$

Для 1 моля идеального газа:

$$PV = RT \rightarrow T = PV / R$$

$$dT = \frac{PdV}{R} + \frac{VdP}{R} \quad \text{Подставляя } dT \text{ в уравнение:}$$

$$\frac{C_V}{R}(PdV + VdP) + PdV = 0 \quad \text{Группируя } PdV:$$

$$(C_V + R)PdV + C_VVdP = 0$$

$$(C_V + R) = C_P$$

$$C_P PdV + C_V VdP = 0 \quad \text{Делим на } C_V PV$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \quad \text{где } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

Т.к. $\gamma = \text{const}$ (для одноатомного газа $\gamma = 5/3$,
для 2-х атомного $\gamma = i+2/i = 7/5 = 1,4$), то:

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \gamma \ln V + \ln P = \text{const}$$

$$\ln(PV^\gamma) = \text{const}$$

$PV^\gamma = \text{const}$ -уравнение Пуассона или
уравнение адиабаты для
идеального газа

Или в переменных T и V уравнение
адиабаты для идеального газа:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Адиабатический процесс

Адиабатическим называют процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой

$$Q = 0$$

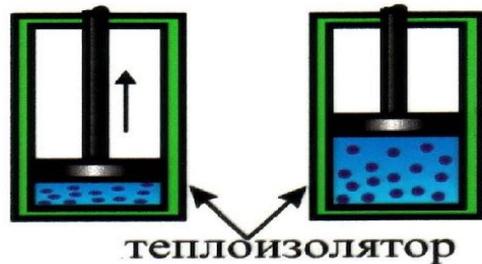
Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$
$$\delta Q = 0$$

$$\delta A = -dU$$

$$\nu C_v dT + PdV = 0$$

$$dV > 0, dT < 0$$
$$dV < 0, dT > 0$$



Уравнение Пуассона

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; PV^{\gamma} = \text{const}; PT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{const}$$

$$\text{где } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

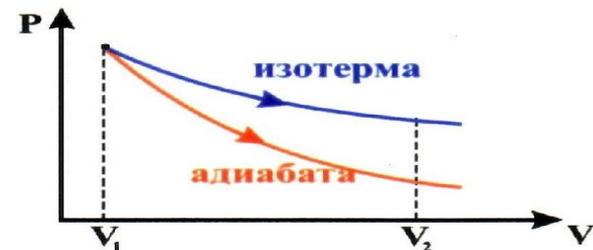
Приращение энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \longrightarrow S = \text{const}$$

Адиабатический процесс - изоэнтропный

Задание

Объясните с математической и физической точки зрения, почему адиабата круче изотермы?



Конечно, в реальных условиях и в этом случае всегда имеется некоторая необратимость процесса, обусловленная, например, несовершенством теплоизоляции, трением при движении поршня и т.д.

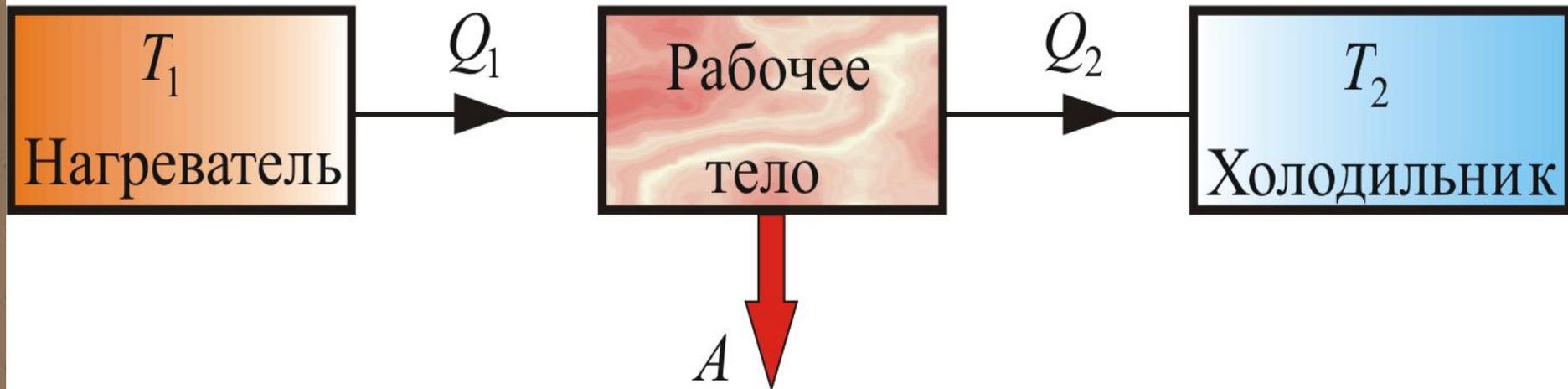
Только в обратимых процессах теплота используется по назначению, не расходуется зря.

Если процесс неравновесный, то будет необратимый переход, т.е. часть энергии уйдет (необратимо).

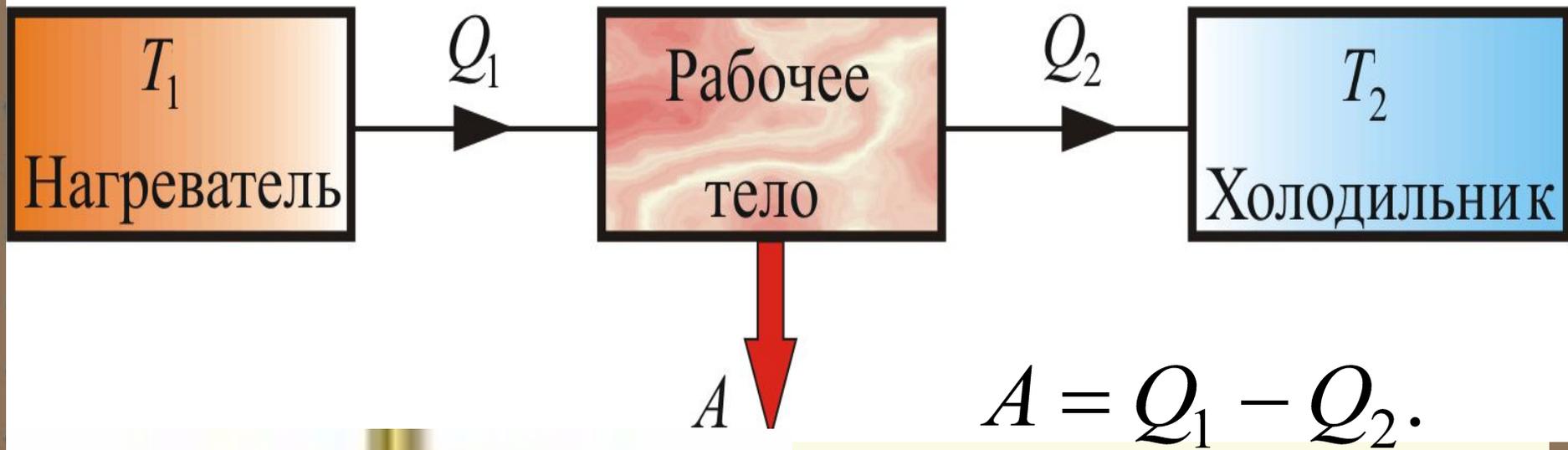
Второе начало термодинамики

Термодинамика, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, **первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.**

Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей. 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: $A = Q_1 - Q_2$



КПД для обратимой
 машины Карно:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Для необратимого
 цикла Карно КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Если рассматривать процесс с точки зрения изменений, происходящих **в самом рабочем теле** (идеальном газе), то Q_1 и Q_2 – это количество теплоты, полученное и соответственно отданное рабочим телом. Q_1 и Q_2 надо приписать **противоположные знаки**, т.е. $Q_1 > 0$, а $Q_2 < 0$. Тогда для необратимого процесса:

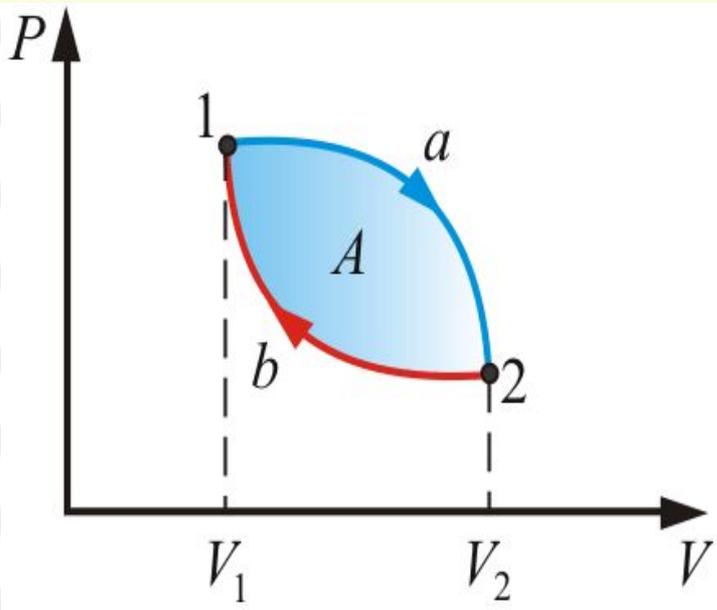
$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Для обратимого процесса:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Отношение $\frac{Q}{T}$ иногда называют, по Лоренцу, **приведённой теплотой**. В **обратимом процессе** **сумма приведённых теплот равна нулю**.



Система обратимым путём переходит из состояния 1 в состояние 2 и обратно, то сумма приведённых теплот равна:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Приведённое количество теплоты в обратимом круговом процессе равно нулю (**равенство Клаузиуса**):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

В равенстве Клаузиуса T – температура системы, при которой ей сообщается элементарное количество теплоты δQ , а подынтегральное выражение $\frac{\delta Q}{T}$, в отличие от δQ , является полным дифференциалом.

$\frac{\delta Q}{T}$ - есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние, т.е. **эта функция является функцией состояния.**

Энтропией S называется функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты δQ , сообщённого системе, к абсолютной температуре T последней:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- для обратимого процесса.

Изменение энтропии в обратимом процессе, переводящем систему из состояния 1 в 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Понятие **энтропии** было впервые
введено **Рудольфом Клаузиусом**
в 1865 г.

Для обратимых процессов изменение
энтропии:

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$$

- это выражение называется **равенство**
Клаузиуса.



Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822 – 1888) –

немецкий физик-теоретик, один из создателей термодинамики и кинетической теории газов. Его работы посвящены молекуляр-

ной физике, термодинамике, теории паровых машин, теоретической механике, математической физике. Развивая идеи Н. Карно, точно сформулировал принцип эквивалентности теплоты и работы.

Изменение энтропии в изопроцессах

Энтропия системы является функцией ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

Таким образом, по этой формуле можно определить энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. *начало энтропии произвольно.*

Физический смысл имеет лишь разность энтропий.

Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как, $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$

а $\delta A = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$$

или

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$
идеального газа при переходе его из
состояния 1 в состояние 2 не зависит
от вида перехода $1 \rightarrow 2$.

**Каждый из изопроцессов
идеального газа характеризуется
своим изменением энтропии, а
именно:**

изохорический:

к. $V_1 = V_2$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{т.}$$

изобарический:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad P_1 = P_2,$$

изотермический:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{т.к.} \quad T_1 = T_2$$

адиабатический:

$$\delta Q = 0, \quad \Delta S = 0$$

адиабатический процесс называют

изоэнтропийным процессом, т.к. $S = \text{const}$

Изменение энтропии в изопроцессах:

<i>Изохорический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	Т.К. $V_1 = V_2$
<i>Изобарический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	Т.К. $P_1 = P_2$
<i>Изотермический процесс:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$	Т.К. $T_1 = T_2$
<i>Адиабатический процесс:</i>	$\Delta S = 0,$	Т.К. $\delta Q = 0,$ ИЗОЭНТРОПИЙНЫЙ процесс

Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния

Рассмотрим *три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное* и два перехода к ним.

Фазовый переход «твердое тело – жидкость».

Из школьного курса физики хорошо известны четыре факта об этом переходе.

1. Переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавлением**, а обратный – **кристаллизация**.

2. При плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.

3. В процессе плавления температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится эта температура называется **температурой плавления**.

4. Закон плавления: *количество тепла δQ , которое необходимо для плавления вещества массой dm , пропорционально этой массе:*

$$\delta Q = \lambda \cdot dm$$

Коэффициент пропорциональности λ есть константа, зависящая только от вещества системы и называемая *удельной теплотой плавления.*

Этот закон справедлив и для кристаллизации, правда, с одним отличием: δQ в этом случае – тепло выделяемое системой.

В обобщенном виде закон можно записать так:

при плавлении:

$$\delta Q = +\lambda \cdot dm$$

при кристаллизации:

$$\delta Q = -\lambda \cdot dm$$

Можно использовать термодинамический смысл энтропии: с точки зрения

термодинамики **энтропия** – это такая

функция состояния системы,

изменение которой dS в элементар-

ном равновесном процессе равно

отношению порции тепла δQ ,

которое система получает в этом

процессе, к температуре системы T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

или
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Подставим сюда выражение для δQ ,
получим:

$$\Delta S = \pm \int_1^2 \frac{\lambda \cdot dm}{T}$$

Так как температура системы в данном фазовом переходе не меняется и равна температуре плавления $T_{\text{пл}}$, то подынтегральное выражение это величина, которая в ходе процесса не меняется, поэтому она от массы m вещества не зависит. Тогда **изменение энтропии:**

$$\Delta S = \pm \frac{\lambda \cdot m}{T_{\text{пл}}}$$

$$\Delta S = \pm \frac{\lambda \cdot m}{T_{\text{пл}}}$$

Из этой формулы следует, что при плавлении энтропия возрастает, а при кристаллизации уменьшается.

Физический смысл этого результата достаточно ясен:

фазовая область молекулы в твердом теле гораздо меньше, чем в жидкости, так как в твердом теле каждой молекуле доступна только малая область пространства между соседними узлами кристаллической решетки, а в жидкости молекулы занимают всю область пространства.

Поэтому при равной температуре энтропия твердого тела меньше энтропии жидкости.

Это означает, что твердое тело представляет собой более упорядоченную, и менее хаотичную систему, поэтому и энтропия его меньше, чем у жидкости.

Фазовый переход «жидкость – газ»

Этот переход обладает всеми свойствами перехода «твердое тело – жидкость».

Существует четыре факта также знакомые из школьного курса физики.

1. Переход вещества из жидкости в газовую фазу называется *испарением*, а обратный переход – *конденсацией*.

2. При испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.

3. Процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре $T_{кип}$, которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя.

В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

4. Закон испарения: количество тепла δQ , необходимое для испарения вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\delta Q = r \cdot dm$$

Коэффициент пропорции r в этом выражении, есть константа, зависящая от вещества системы, называемая удельной теплотой испарения.

Этот закон справедлив и для конденсации, правда с одним отличием: δQ в этом случае – тепло выделяемое системой.

Закон испарения можно записать в общем виде:

$$\delta Q = \pm r \cdot dm$$

где знак плюс относится к испарению, а знак минус – к конденсации.

Изменение энтропии в этом процес-се можно найти просто, считая процесс равновесным. И опять это вполне допустимое приближение, при условии, что разность температур между системой и «поставщиком» тепла невелика, т.е. на-много меньше температуры кипения $T_{кип}$.

Тогда **изменение энтропии**:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{кип}} = \pm \int_1^2 \frac{r \cdot dm}{T_{кип}} = \pm \frac{r \cdot m}{T_{кип}}$$

Т.е. при испарении энтропия возрастает,
а при конденсации уменьшается.

При равных температурах фазовая область молекул газа значительно больше фазовой области молекул жидкости, и энтропия газа больше энтропии жидкости. **Газ,** по сравнению с жидкостью, гораздо **менее упорядоченная,** более хаотичная система и энтропия газа больше энтропии жидкости.

Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, *энтропия* – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит эта передача:

$$S = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Энтропия – величина аддитивная, т.е.

она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему:

$$S = \sum S_i$$

Обратимый цикл Карно

Мы знаем, что, в тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (идеальный газ).

Изменение энтропии газа $\Delta S_{\text{газа}} = 0$, так как газ возвращается в исходное состояние.

Изменение энтропии нагревателя:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1}$$

Для холодильника:

$$\Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

А т.к.

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

то

$$\Delta S_{\text{цикла Карно}} = \Delta S_{\text{нагр}} - \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

т.е.

$$\Delta S_{\text{цикла Карно}} = 0$$

или

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0$$

т.е. ***S – константа.***

Это выражение называют

равенство Клаузиуса.

Необратимый цикл Карно

Мы знаем, что $\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$, т.е.,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ т.к. } Q_2 < 0, \text{ то}$$

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_2}{T_2} < -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad \text{ИЛИ}$$

Таким образом

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Это неравенство Клаузиуса.

Неравенство Клаузиуса является математической записью **второго начала термодинамики для необратимых процессов**. Для любого кругового процесса справедливо:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- иногда тоже называют неравенством Клаузиуса

Для произвольного процесса,

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где, знак равенства – для обратимого процесса; знак больше – для необратимого.

Для замкнутой системы ($\delta Q = 0$)

$$dS \geq 0$$

– математическая запись второго начала термодинамики.

Различные формулировки второго начала термодинамики

*Математической формулировкой
второго начала является выражение:*

$$dS \geq 0$$

*Энтропия замкнутой системы при
любых происходивших в ней процес-
сах не может убывать (или увеличи-
вается или остается неизменной) –
ЭТО ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ.*

При любом **необратимом процессе** **энтропия увеличивается** до того, пока не прекратятся какие-либо процессы.

Это произойдет, **при достижении замкнутой системы равновесного состояния**, т.е. когда все параметры состояния системы (P , T) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.

На основании этих рассуждений **Клаузиус** в 1867 г. **выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.**

При обратимом процессе:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS$$

При необратимом процессе:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q < TdS$$

– изменение энтропии больше
приведенной теплоты.

Тогда эти выражения можно
объединить:

$$\delta Q \leq TdS$$

Первое и второе начала
термодинамики в объединенной
форме имеют вид:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

знак равенства – для обратимого
процесса; знак больше – для
необратимого процесса.

Невозможность убывания энтропии привело к выводу **о невозможности создания вечного двигателя второго рода**. Этот вывод называется

вторым началом термодинамики и имеет ряд формулировок:

1. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является **совершение работы, эквивалентной количеству теплоты, полученной от нагревателя** (формулировка Кельвина).
2. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является **передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему телу** (формулировка Клаузиуса).

Третье начало термодинамики

Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле $T = 0 \text{ K}$.

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его **в 1906 г. Нернст** и называется он **третьим началом термодинамики**, или **теоремой Нернста**.



Нернст Вальтер Фридрих Герман (1864 – 1941) –

немецкий физик и физ-химик,
один из основоположников
физической химии. Работы в

области термодинамики, физики низких температур, физической химии. Высказал утверждение, что **энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле равна нулю (теорема Нернста)**. Предсказал эффект «вырождения» газа.

Согласно Нернсту, изменение энтропии ΔS стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю

$$(\Delta S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0).$$

Нернст сформулировал теорему для изолированных систем, а затем М. Планк распространил ее на случай любых систем, находящихся в термодинамическом равновесии.

Как первое и второе начала термодинамики, **теорема Нернста** может рассматриваться как результат обобщения опытных фактов, поэтому ее часто называют **третьим началом термодинамики:**

энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю.

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна (но не равна нулю).

Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).

Иначе был бы возможен вечный двигатель II рода.

The image features a central composition of two hands reaching towards each other, set against a vibrant blue background filled with numerous small, bright stars. The hands are rendered in a glowing, ethereal blue light, with their fingers slightly curled as if in a gesture of offering or connection. The overall atmosphere is one of hope, unity, and cosmic significance. The text 'ЛЕКЦІЯ ЗАКОНЧЕНА' is overlaid at the bottom in a bold, yellow, serif font.

ЛЕКЦІЯ ЗАКОНЧЕНА