

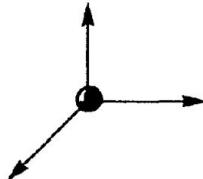
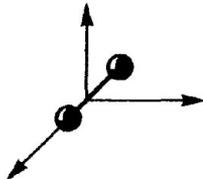
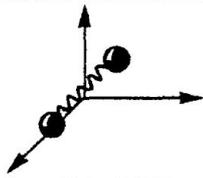
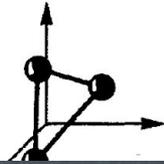
11

ОСНОВЫ  
Термодинамики

## Число степеней свободы

Число независимых переменных, полностью определяющих положение системы в пространстве.

### Число степеней свободы для различных моделей молекул

Газ	Модель молекулы	Число степеней свободы ( $i$ )			
		поступательные ( $i_{\text{пост}}$ )	вращательные ( $i_{\text{вращ}}$ )	колебательные ( $i_{\text{колеб}}$ )	всего
Одноатомный	Материальная точка 	3	—	—	3
Двухатомный	Две материальные точки, жесткая связь 	3	2	—	5
Двухатомный	Две материальные точки, нежесткая связь 	3	2	2	7
Трехатомный, многоатомный	Три (много) атома, жесткая связь 	3	3	—	6

## Энергия, приходящаяся на поступательную степень свободы

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимущества перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная  $1/3$  значения  $\langle \varepsilon_0 \rangle$ .

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_0 \rangle}{3} = \frac{kT}{2}$$

## **Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы**

Для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на **каждую поступательную и вращательную степени свободы** приходится в среднем кинетическая энергия, равная  $kT/2$ , а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная  $kT$ .

Колебательная степень «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы.

## Средняя кинетическая энергия молекулы

$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$  ( $i$  — сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$$

## Определение внутренней энергии

Энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

◆ К внутренней энергии не относятся кинетическая энергия движения системы как целого и потенциальная энергия системы во внешних полях.

## Внутренняя энергия 1 моль идеального газа

$$U_m = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T$$

В идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы не взаимодействуют), поэтому  $U_m$  равна сумме кинетических энергий  $N_A$  молекул.

**Внутренняя энергия произвольной массы  $m$  газа**

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T = \nu \frac{i}{2} R T$$

## **Две формы передачи энергии от одних тел к другим**

*Работа и теплота.* Эти понятия имеют смысл лишь в связи с процессом изменения состояния термодинамической системы, в то время как внутренняя энергия — однозначная функция состояния этой системы.

## **Первое начало термодинамики**

Первое начало термодинамики — закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам.

$$Q = \Delta U + A$$

## **Еще одна формулировка первого начала термодинамики**

*Вечный двигатель первого рода невозможен.*

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии  $\Delta U = 0$ . Тогда, согласно первому началу термодинамики,  $A = Q$ , откуда и следует записанная формулировка.

### ***Вечный двигатель первого рода***

*Периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия.*

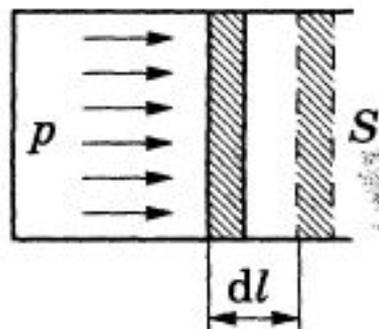
## Работа, совершаемая идеальным газом при его расширении

### Элементарная работа

$$\delta A = p dV$$

Газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние  $dl$ , производит над ним работу

$$\delta A = F dl = pS dl = p dV.$$



### Полная работа при изменении объема от $V_1$ до $V_2$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Это выражение справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

## **Равновесный процесс**

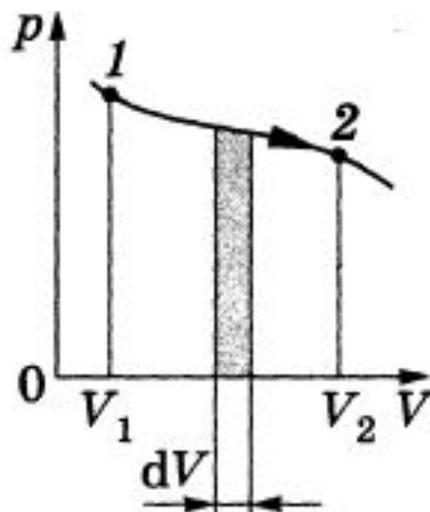
Процесс, в котором система проходит **непрерывный ряд бесконечно близких термодинамически равновесных состояний** (изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало).

◆ **Все реальные процессы неравновесны** (они протекают с конечной скоростью), но в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно пренебречь (чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному).

*Графически можно изображать только равновесные процессы.*

## Графическое представление работы

Изменение давления газа при его расширении задано на рисунке произвольной кривой. При увеличении объема на  $dV$  совершаемая газом работа равна  $p dV$ , т. е. определяется площадью заштрихованной полоски. Полная работа, совершаемая газом при расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой  $p(V)$  и прямыми  $V_1$  и  $V_2$ .



*Теплоемкость*

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Величина, определяемая количеством теплоты, которое необходимо сообщить телу (системе), чтобы повысить его температуру на один кельвин

*Единица  
теплоемкости*

$$1 \text{ Дж/К}$$

1 Дж/К — теплоемкость тела, температура которого повышается на 1 К при подведении к нему количества теплоты 1 Дж

*Удельная  
теплоемкость*

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}$$

Величина, определяемая количеством теплоты, необходимым для нагревания 1 кг вещества на 1 К

*Единица удельной  
теплоемкости*

$$1 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

1 Дж/(кг · К) — удельная теплоемкость вещества, 1 кг которого обладает теплоемкостью 1 Дж/К

*Молярная  
теплоемкость*

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dt}$$

Величина, определяемая количеством теплоты, необходимым для нагревания 1 моль вещества на 1 К

*Единица молярной  
теплоемкости*

$$1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

1 Дж/(моль · К) — молярная теплоемкость вещества, имеющего при количестве вещества 1 моль теплоемкость 1 Дж/К

*Связь удельной  
и молярной  
теплоемкостей*

$$C_m = cM$$

Различают теплоемкости (удельную и молярную) *при постоянном объеме* ( $c_V$  и  $C_V$ ) и *при постоянном давлении* ( $c_p$  и  $C_p$ ), если в процессе нагревания вещества его объем или давление поддерживаются постоянными

Записав первое начало термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$  и учитывая, что  $\delta A = p dV$ ,  $C_m = \frac{\delta Q}{vdT}$ , для 1 моль газа получим  $C_m dT = dU_m + p dV_m$ . При  $V = \text{const}$  работа внешних сил равна нулю и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT}.$$

Тепло-

емкость  $C_V$  равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К.

Подставив выражение

$$dU_m = \frac{i}{2} R dT \text{ в формулу } C_V = \frac{dU_m}{dT}, \text{ получим}$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$\delta Q = dU + \delta A; \delta A = p dV; C_p = \frac{\delta Q}{v dT},$$

тогда для 1 моль газа (при постоянном давлении)

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dU_m}{dT}.$$

$\frac{dU_m}{dT}$  не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от  $p$ , ни от  $V$ , а определяется лишь  $T$ ) и всегда равна  $C_V$ . Дифференцируя  $pV_m = RT$  по  $T$  ( $p = \text{const}$ ), получаем уравнение Майера:  $C_p = C_V + R$ .

$C_p$  всегда больше  $C_V$  на величину молярной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

Учитывая, что  $C_V = \frac{i}{2} R$ , из уравнения Майера  $C_p = C_V + R$  получаем записанное выражение.

$$C_p = \frac{i + 2}{2} R$$

## Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ )

### Работа

$$\delta A = p dV = 0$$

(газ не совершает работы над внешними телами).

### Первое начало термодинамики

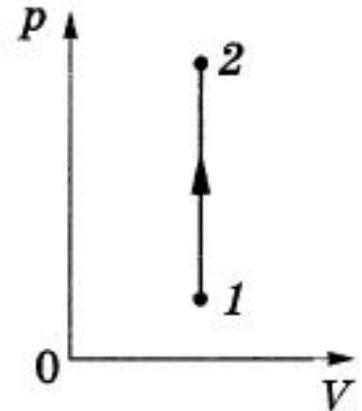
$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$$\delta Q = dU$$

Теплота, сообщенная газу в изохорном процессе, идет на увеличение его внутренней энергии.

### Теплота. Внутренняя энергия

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT$$



## Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ )

---

### Работа изобарного расширения

---

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p(V_2 - V_1)$$

Определяется площадью закрашенного прямоугольника.

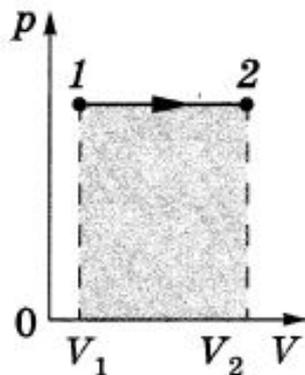
$$A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$$

Из уравнения Клапейрона—Менделеева

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

получаем:

$$V_2 - V_1 = \frac{m}{M} \frac{R}{p} (T_2 - T_1).$$



## Физический смысл молярной газовой постоянной

Если в выражении работы изобарного расширения

$$A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$$

$T_2 - T_1 = 1$  К, то для 1 моль газа  $R = A$ ,

т. е. молярная газовая постоянная  $R$  численно равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 К.

Теплота

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

Внутренняя энергия

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT$$

В изобарном процессе при сообщении газу массой  $m$  количества теплоты  $\delta Q$  его внутренняя энергия возрастает на величину  $dU$  и при этом газ совершает работу  $A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$ .

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

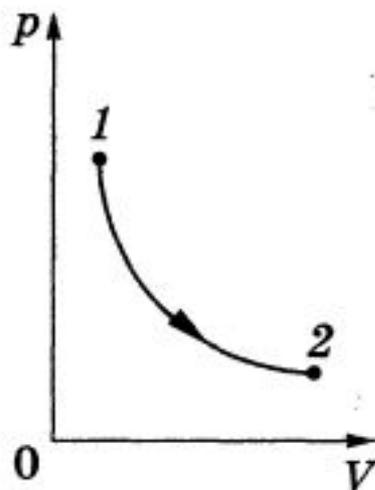
### Работа изотермического расширения

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\delta A = p dV, pV = \frac{m}{M} RT;$$

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$



## Первое начало термодинамики

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

$$\delta Q = \delta A$$

Все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил.

## Внутренняя энергия

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT = 0$$

При  $T = \text{const}$  внутренняя энергия идеального газа не изменяется.

## Теплота

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Чтобы при расширении газа его температура не понижалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения.

## Адиабатный процесс

---

Процесс, при котором отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой.

$$\delta Q = 0$$

**Примеры:** сжатие и расширение воздуха в звуковой волне, расширение и сжатие горючей смеси в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания.

◆ Условие  $\delta Q = 0$  (полная теплоизоляция) на практике неосуществимо. Это условие выполняется приближенно для быстропротекающих процессов.

## Первое начало термодинамики

---

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

$$\delta A = -dU$$

В случае адиабатного процесса система совершает работу за счет убыли внутренней энергии системы.

## Уравнение адиабатного процесса (уравнение Пуассона)

---

$$pV^\gamma = \text{const}$$

$$\delta A = -dU, p dV = -\frac{m}{M} C_V dT. \quad (*)$$

Продифференцировав  $pV = \frac{m}{M} RT$ , получим

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT. \quad (**)$$

Разделив (\*\*) на (\*) и учитывая, что  $R = C_p - C_V$  и

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma, \text{ найдем}$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}. \text{ Тогда } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \text{ или } pV^\gamma = \text{const}$$

(состояния 1 и 2 были выбраны произвольно).

## Уравнения адиабатного процесса в переменных $T$ , $V$ и $p$ , $T$

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

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{const}$$

Для перехода к переменным  $T$ ,  $V$   
или  $p$ ,  $T$  из  $pV^{\gamma} = \text{const}$

следует, применяя уравнение

Клапейрона—Менделеева

$$pV = \frac{m}{M}RT, \text{ исключить соответственно}$$

давление или объем.

## Показатель адиабаты (показатель Пуассона)

---

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i + 2}{i}$$

Для одноатомных газов  $i = 3$ ,  $\gamma = 1,67$ ;  
для двухатомных —

$i = 5$ ;  $\gamma = 1,4$ . Эти значения хорошо  
подтверждаются экспериментом.

[ $i$  — число степеней свободы;  $C_p$  и  $C_V$ ,  
 $c_p$  и  $c_V$  — соответственно молярные  
и удельные теплоемкости при  
постоянных давлении и объеме]

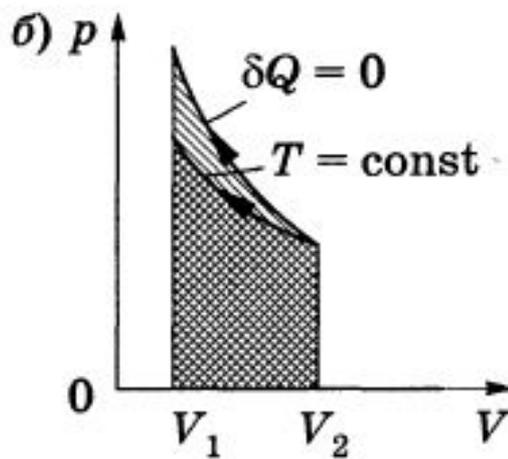
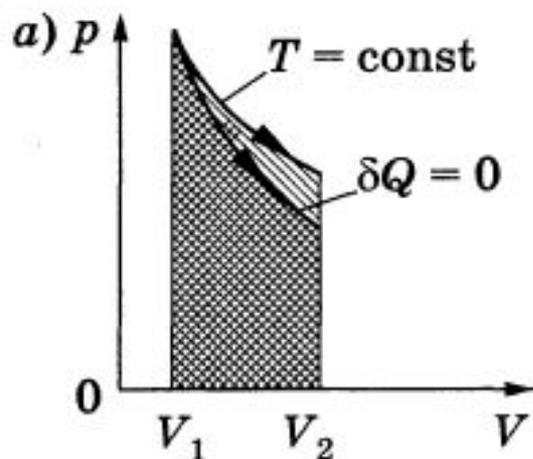
## Адиабата

График зависимости между параметрами состояния идеального газа при  $\delta Q = 0$ .

В координатах  $p, V$  — это гипербола (определяется уравнением  $pV^\gamma = \text{const}$ ).

[ $\gamma$  — показатель адиабаты]

## Сравнение адиабатного и изотермического процессов



## Работа газа в адиабатном процессе

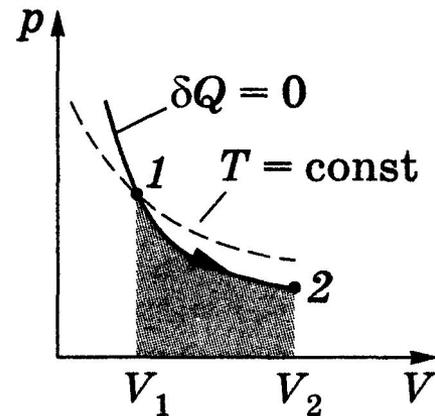
$$A = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2)$$

$$\delta A = -dU, \quad dU = \frac{m}{M} C_V dT,$$

$$\delta A = -\frac{m}{M} C_V dT, \quad A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2).$$

Если газ адиабатически расширяется от объема  $V_1$  до  $V_2$ , то его температура уменьшается от  $T_1$  до  $T_2$ .

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{M} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$



## Политропный процесс

$$C = \text{const}$$

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной.

### Уравнение и график политропного процесса

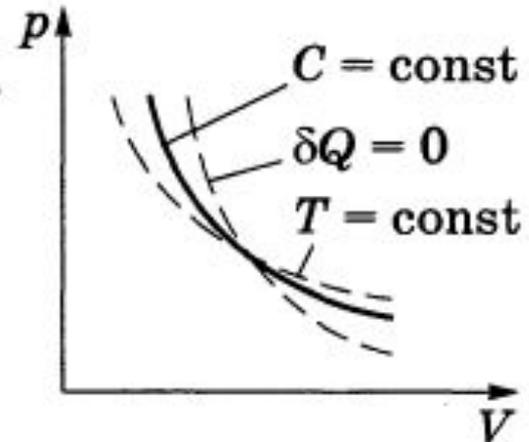
$$pV^n = \text{const}$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

*Политропа* — график зависимости между параметрами состояния при  $C = \text{const}$ .

В координатах  $p, V$  — гипербола (определяется уравнением  $pV^n = \text{const}$ ); занимает промежуточное положение между изотермой и адиабатой.

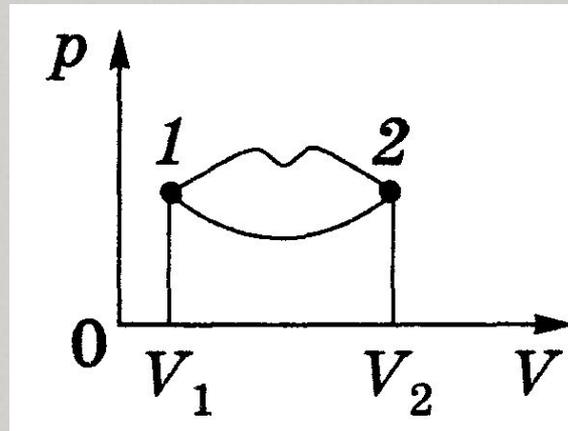
[ $n$  — показатель политропы,  $1 < n < \gamma$ ]



## Круговой процесс (цикл)

Процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние.

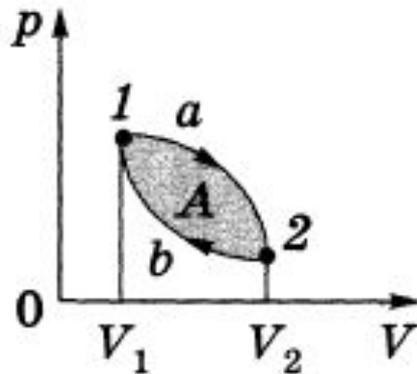
◆ На диаграмме состояний цикл изображается замкнутой кривой.



## Прямой цикл и его применение

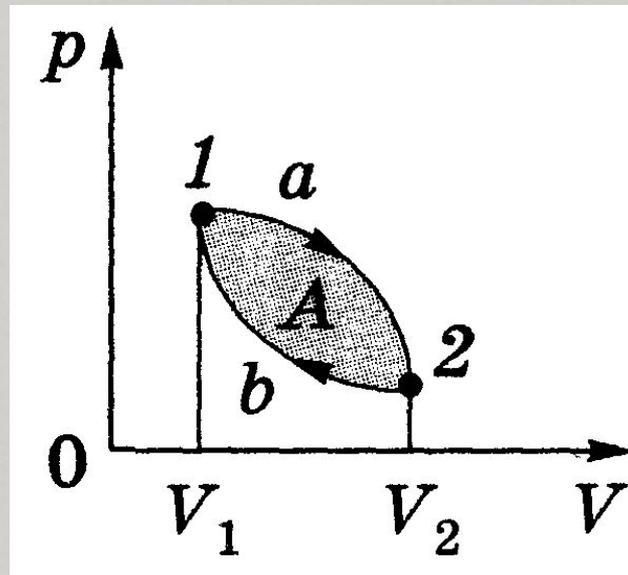
Цикл, за который совершается положительная работа  $A = \oint p \, dV > 0$  (цикл протекает по часовой стрелке).

Работа расширения (процесс  $1a2$ ), определяемая площадью фигуры  $1a2V_2V_11$ , положительна ( $dV > 0$ ). Работа сжатия (процесс  $2b1$ ), определяемая площадью фигуры  $2b1V_1V_22$ , отрицательна ( $dV < 0$ ).



Работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой.

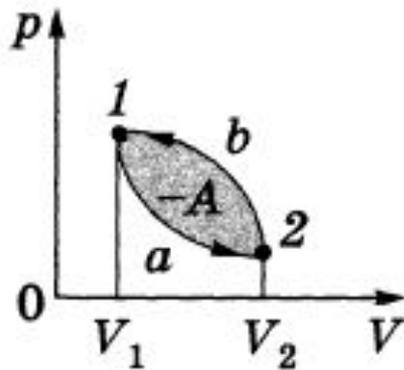
Прямой цикл используется **в тепловых двигателях** — периодически действующих двигателях, совершающих работу за счет полученной извне теплоты.



## Обратный цикл и его применение

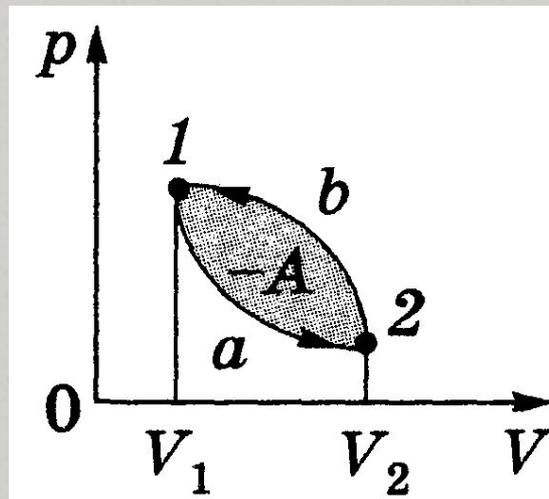
Цикл, за который совершается отрицательная работа  $A = \oint p \, dV < 0$  (цикл протекает против часовой стрелки).

Работа расширения (процесс  $1a2$ ), определяемая площадью фигуры  $1a2V_2V_11$ , положительна ( $dV > 0$ ). Работа сжатия (процесс  $2b1$ ), определяемая площадью фигуры  $2b1V_1V_22$ , отрицательна ( $dV < 0$ ).



Работа за цикл определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой.

Обратный цикл используется **в холодильных машинах** — периодически действующих установках, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телам с более высокой температурой.



## Коэффициент полезного действия для кругового процесса

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, т. е. изменение внутренней энергии газа равно нулю.

Согласно первому началу термодинамики,  $Q = \Delta U + A = A$ , т. е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты.  $Q = Q_1 - Q_2$ .

КПД для кругового процесса

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

## **Обратимый процесс**

Термодинамический процесс, **который может происходить как в прямом, так и в обратном направлении**, причем если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений.

## **Необратимый процесс**

Всякий процесс, не удовлетворяющий условию обратимости процесса.

◆ Все реальные процессы необратимы, поскольку сопровождаются диссипацией энергии (из-за трения, теплопроводности и т. д.).

*Обратимые процессы — это идеализация реальных процессов.*

Их рассмотрение существенно по двум причинам:

- 1) многие процессы в природе и технике практически обратимы;
- 2) обратимые процессы являются наиболее экономичными; имеют максимальный термический коэффициент полезного действия, что позволяет указать пути повышения КПД реальных тепловых двигателей.

Качественное **отличие теплового движения молекул от других форм движения** — его беспорядочность, хаотичность.

Поэтому для описания теплового движения вводят количественную меру степени молекулярного беспорядка.

### **Приведенное количество теплоты**

Отношение теплоты  $Q$ , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре  $T$  теплоотдающего тела.

$$\frac{Q}{T}$$

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

## Определение энтропии

Функция состояния, дифференциалом которой является

$$\frac{\delta Q}{T}.$$

Приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:

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

Полученный результат означает, что этот интеграл не зависит от пути интегрирования (последовательности промежуточных состояний), т.е. подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, которым система пришла в это состояние, или от предыстории системы.

## Неравенство Клаузиуса

$$\Delta S \geq 0$$

Энтропия замкнутой системы может либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов).

◆ Это выражение относится только к замкнутым системам. Если система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом.

**Изменение энтропии системы  
при ее равновесном переходе  
из состояния 1 в состояние 2**

---

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

Подынтегральное выражение и пределы интегрирования определяются через величины, характеризующие исследуемый процесс. Из формулы следует, что энтропия определяется с точностью до *аддитивной постоянной*.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

*Физический смысл имеет не сама энтропия, а разность энтропий (важны только изменения состояний).*

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT, \quad \delta A = p dV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V},$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 &= \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= \frac{m}{M} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned}$$

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

## Изоэнтропийный процесс ( $S = \text{const}$ )

Адиабатный обратимый процесс.

Для адиабатного процесса  $\delta Q = 0$ , поэтому  $\Delta S = 0$  и, следовательно,  $S = \text{const}$ , т.е.

адиабатный обратимый процесс протекает при постоянной энтропии.

**Изменение энтропии в изотермическом и изохорном процессах**

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

изотермический процесс ( $T_1 = T_2$ )

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

изохорный процесс ( $V_1 = V_2$ )

## **Аддитивность энтропии**

***Энтропия системы равна сумме энтропии тел, входящих в систему.***

Свойством аддитивности обладают также внутренняя энергия, масса, объем (температура и давление таким свойством не обладают).

## **Термодинамическая вероятность ( $W$ ) системы**

Число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или ***число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.***

◆ По определению  $W \geq 1$ , т. е. термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле (последняя  $\leq 1$ !).

## Формула Больцмана

$$S = k \ln W$$

Энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние ( $k$  — постоянная Больцмана).

◆ Энтропия — мера вероятности состояния термодинамической системы.

## **Статистическое толкование энтропии**

Энтропия является мерой неупорядоченности системы.

***Чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия.***

В состоянии равновесия — наиболее вероятного состояния системы — число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

## Принцип возрастания энтропии

Все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии (ведь все реальные процессы необратимы).

При статистическом толковании энтропии это означает, что **процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний**, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор пока вероятность состояния не станет максимальной.

Согласно неравенству Клаузиуса  $(\Delta S \geq 0)$

и формуле Больцмана  $(S = k \ln W),$

энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы могут либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянными (в случае обратимых процессов).

Необратимые процессы протекают самопроизвольно до тех пор, пока система не достигнет состояния, отвечающего наибольшей вероятности (энтропия при этом достигает своего максимума).

*Примеры: перемешивание молекул двух газов при диффузии или выравнивание температур двух газов с разными исходными температурами.*

## **Необходимость введения второго начала термодинамики**

Появление второго начала термодинамики связано с необходимостью дать ответ на вопрос, какие процессы в природе возможны, а какие нет.

***Второе начало термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов.***

## **Формулировки второго начала термодинамики как закон возрастания энтропии при необратимых процессах**

Любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что ***энтропия системы при этом возрастает или в процессах, происходящих или в замкнутой системе, энтропия не убывает.***

◆ Существенно, что речь идет о замкнутых системах, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя любым образом.

### **по Кельвину**

Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.

### **по Клаузиусу**

Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

## **Статистическое толкование второго начала термодинамики**

Возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния. Второе начало, являясь статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему.

## **Вечный двигатель второго рода**

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет одного источника теплоты.

## **Еще одна формулировка второго начала термодинамики**

*Вечный двигатель второго рода невозможен.*

## **Проблема тепловой смерти Вселенной**

Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что **энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума**. Это означает, что со временем все формы движения должны перейти в тепловую.

Переход же теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что **температура всех тел во Вселенной сравняется**, т. е. наступит полное тепловое равновесие и **все процессы во Вселенной прекратятся** — наступит тепловая смерть Вселенной.

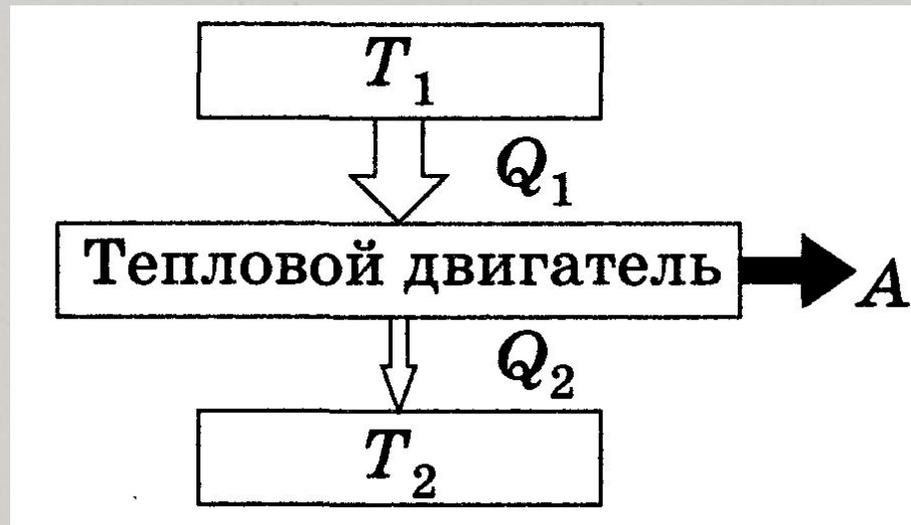
## Теорема Нернста—Планка (третье начало термодинамики)

Энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю.

◆ Энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, поэтому эту постоянную удобно взять равной нулю. Однако это — произвольное допущение, поскольку энтропия по своей сущности всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной. Из теоремы Нернста—Планка следует, что теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$  при  $0\text{ К}$  равны нулю.

## Принцип работы 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  $Q_2$ , при этом совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .



## КПД теплового двигателя

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Чтобы  $\eta = 1$ , необходимо  $Q_2 = 0$  (тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты!). Карно показал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами (иначе это противоречит второму началу термодинамики).

## Теорема Карно

Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ), **наибольшим КПД обладают обратимые машины**; при этом КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ), равны друг другу **и не зависят от природы рабочего тела** (тела, совершающего круговой процесс и обменивающегося энергией с другими телами), а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

## Холодильная машина

Периодически действующая установка, в которой за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой.



Системой за цикл от термостата с более низкой температурой  $T_2$  отнимается количество теплоты  $Q_2$  и отдается термостату с более высокой температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ . Для кругового процесса  $Q = A$ , но по условию  $Q = Q_2 - Q_1 < 0$ , поэтому  $A < 0$  и  $Q_2 - Q_1 = -A$  или  $Q_1 = Q_2 + A$ , т. е. количество теплоты  $Q_1$ , отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре  $T_1$ , больше количества теплоты  $Q_2$ , полученного от источника теплоты при более низкой температуре  $T_2$ , на величину работы, совершенной над системой.

## Вывод из анализа работы холодильной машины и второе начало термодинамики

***Без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать ее более нагретому.*** Это утверждение есть не что иное, как **второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса.**

◆ Второе начало термодинамики вовсе не запрещает переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Именно такой переход осуществляется в холодильной машине. Но при этом следует помнить, что внешние силы совершают работу над системой, т. е. этот переход не является единственным результатом процесса.

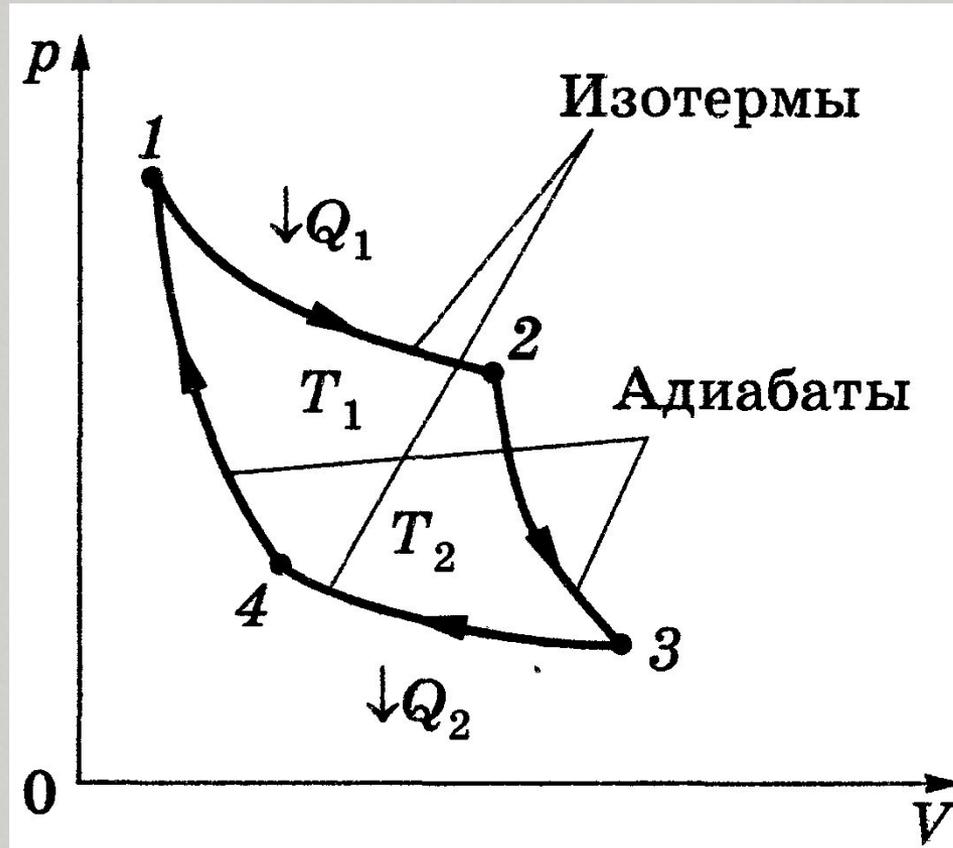
## Холодильный коэффициент

Характеризует эффективность холодильной машины и определяется как **отношение отнятой от термостата с более низкой температурой количества теплоты  $Q_2$  к работе  $A$** , которая затрачивается на приведение холодильной машины в действие.

$$\eta' = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

## Цикл Карно

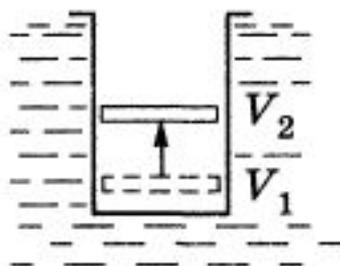
Наиболее экономичный обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат.



**Рассматриваемый цикл Карно — прямой;  
рабочее тело — идеальный газ**

$1 \rightarrow 2$

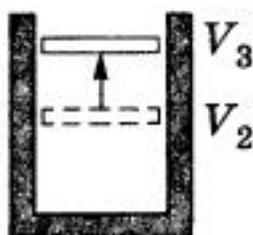
Изотермическое  
расширение



Термостат  
 $T_1$   
 $T_1 = \text{const}$

$2 \rightarrow 3$

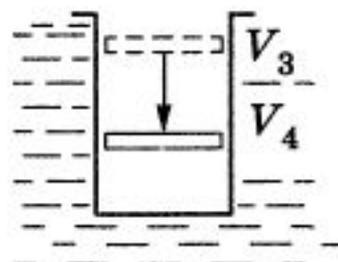
Адиабатное  
расширение



Тепловая  
изоляция  
 $\delta Q = 0$

$3 \rightarrow 4$

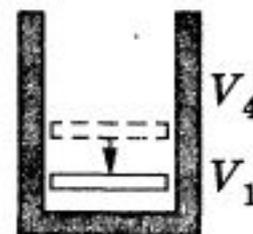
Изотермическое  
сжатие



Термостат  
 $T_2$   
 $T_2 = \text{const}$

$4 \rightarrow 1$

Адиабатное  
сжатие



Тепловая  
изоляция  
 $\delta Q = 0$

**Последовательное рассмотрение  
термодинамических процессов  
и работа в них**

---

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$$

Изотермическое расширение 1—2  
 $T = \text{const}; V_2 > V_1$

$$A_{23} = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

Адиабатное расширение 2—3  
 $\delta Q = 0; T_2 < T_1$

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$$

Изотермическое сжатие 3—4  
 $T = \text{const}; V_4 < V_3$

$$A_{41} = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$$

Адиабатное сжатие 4—1  
 $\delta Q = 0; T_1 > T_2$

**Работа за цикл**

---

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

Определяется площадью, ограниченной изотермами и адиабатами цикла Карно.

## Термический КПД цикла Карно

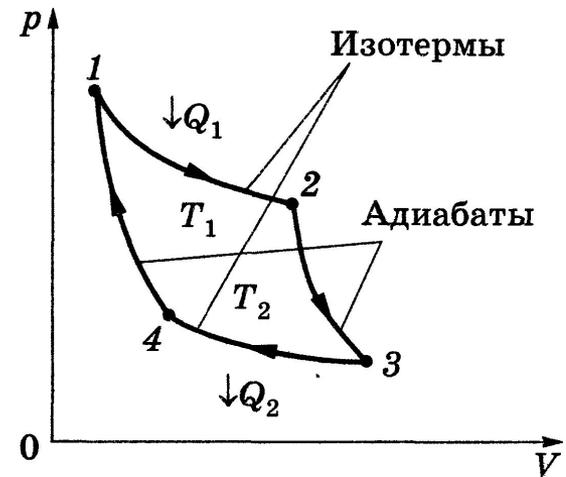
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Записав уравнение адиабатного процесса в виде  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  и используя рисунок, можем

записать  $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ ,  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ , откуда  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ . Подставив эти выражения в

формулу для термического КПД кругового процесса, получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M}RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M}RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M}RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$



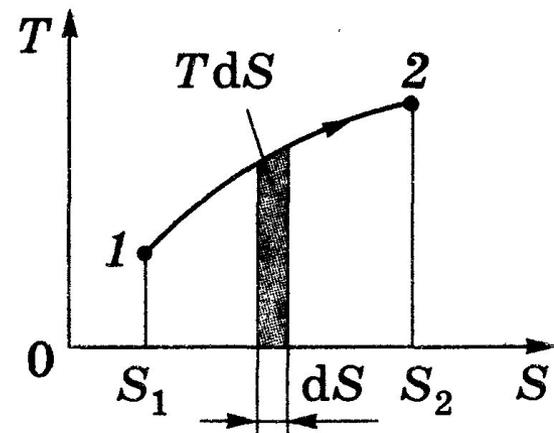
# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА T—S И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

**T — S-диаграмма.** Диаграмма, где по осям абсцисс и ординат отложены энтропия  $S$  и термодинамическая температура рассматриваемого тела.

**Количество теплоты, полученное телом в ходе процесса 1—2**

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T dS$$

Определяется площадью, ограниченной кривой 1—2, прямыми  $S_1$  и  $S_2$  и осью абсцисс.



## Эквивалентные формы записи для энтропии идеального газа

---

$$dS = \frac{m}{M} \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{m}{M} \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right),$$

учли, что  $\delta A = p dV$ ,  $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$

и  $dU = \frac{m}{M} C_V dT$ .

## Эквивалентные формы записи для энтропии идеального газа

---

$$dS = \frac{m}{M} \left( C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right)$$

$$dS = \frac{m}{M} \left( C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{M} \left[ C_v d(\ln T) + R d(\ln V) \right].$$

Воспользовавшись уравнением  $\frac{pV}{T} = \text{const}$ , имеем

$$\ln p + \ln V - \ln T = \text{const}, \quad d(\ln p) + d(\ln V) - d(\ln T) = 0,$$

откуда  $R d(\ln V) = R d(\ln T) - R d(\ln p)$ . Получаем

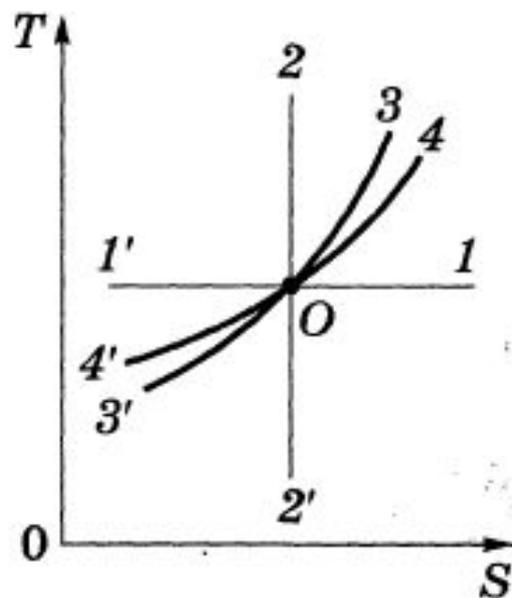
$$dS = \frac{m}{M} [(C_v + R) d(\ln T) - R d(\ln p)] = \frac{m}{M} \left( C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right).$$

## Графическое представление изопроцессов идеального газа на диаграмме $T-S$

Начальное состояние газа обозначено точкой  $O$ .

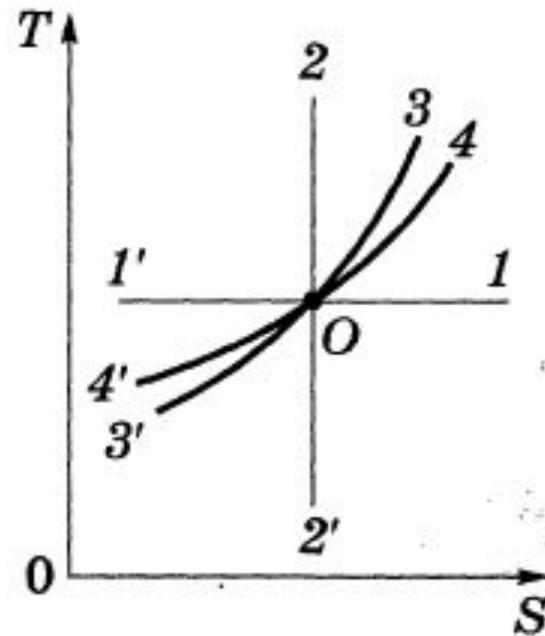
### Изотермический процесс

Прямая  $1-1'$ , проходящая через точку  $O$  параллельно оси абсцисс ( $O-1$  — изотермическое расширение: теплота подводится;  $dS > 0$ ;  $O-1'$  — изотермическое сжатие: теплота отбирается,  $dS < 0$ ).



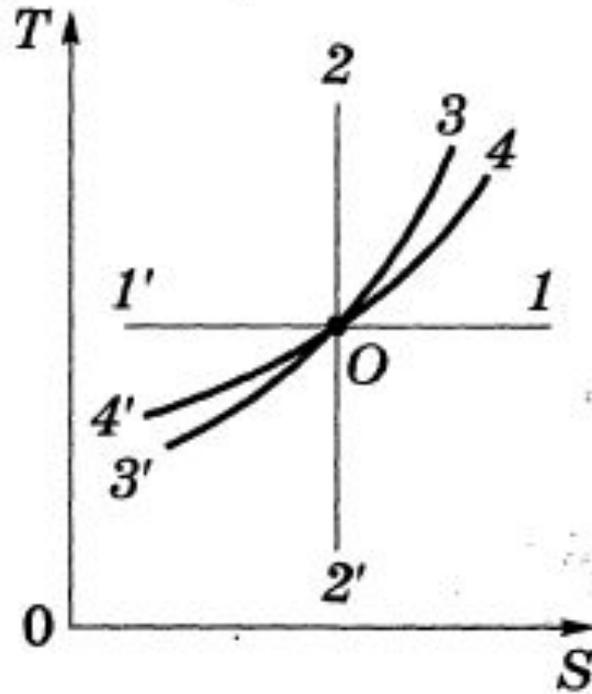
## Адиабатный (изоэнтропийный) процесс

Прямая  $2-2'$ , проходящая через точку  $O$  параллельно оси ординат ( $O-2$  — адиабатное сжатие ( $dT > 0$ );  $O-2'$  — адиабатное расширение ( $dT < 0$ )).



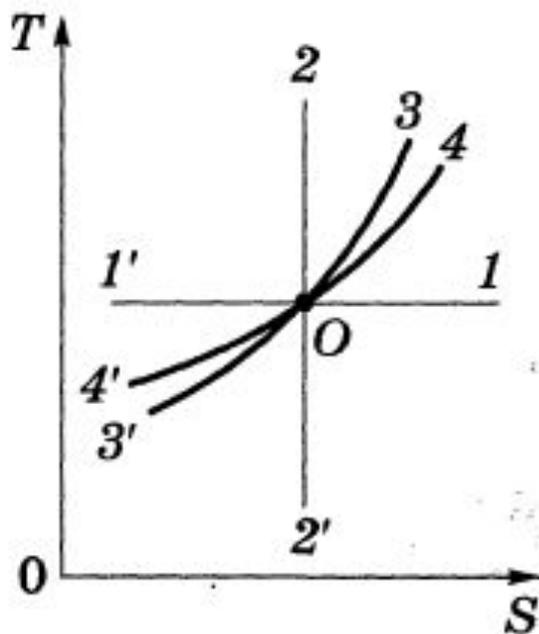
## Изохорный процесс

Кривая 3—3'.  $dS = \frac{m}{M} C_V \frac{dT}{T}$  (O—3 — изохорное нагревание:  $dS > 0$ ,  $dT > 0$ ; O—3' — изохорное охлаждение:  $dS < 0$ ,  $dT < 0$ ).



## Изобарный процесс

Кривая  $4-4'$ .  $dS = \frac{m}{M} C_p \frac{dT}{T}$  ( $O-4$  — изобарное расширение:  $dS > 0$ ,  $dT > 0$ ;  $O-4'$  — изобарное сжатие  $dS < 0$ ,  $dT < 0$ ). Поскольку  $C_p > C_v$ , кривая  $4-4'$  (изобарный процесс) более пологая, чем кривая  $3-3'$  (изохорный процесс).

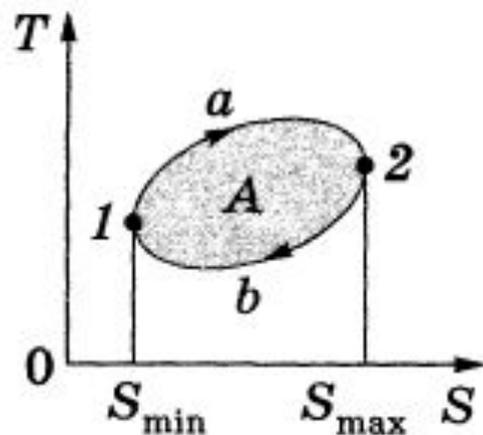


## Обратимый прямой цикл в $T-S$ -диаграмме

На рисунке изображен в  $T-S$ -диаграмме произвольный обратимый прямой цикл  $1a2b1$ .

Состояния  $1$  ( $S_{\min}$ ) и  $2$  ( $S_{\max}$ ) соответственно принадлежат минимальному и максимальному значениям энтропии рабочего тела в цикле.

В процессе  $1a2$  теплота подводится, а в процессе  $2b1$  — отбирается.



Процесс *1a2*

$$Q^+ = \int_1^2 T dS > 0$$

Теплота подводится ( $Q^+$ ).

Процесс *2b1*

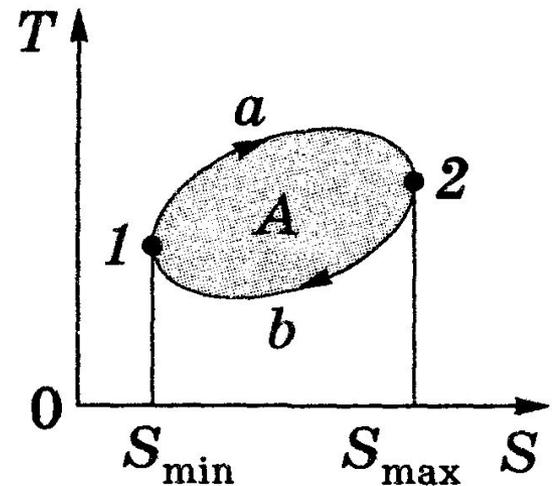
$$Q^- = \int_2^1 T dS < 0$$

Теплота отбирается ( $Q^-$ ).

Работа  
за цикл

$$A = Q^+ + Q^-$$
$$A = \oint T dS > 0$$

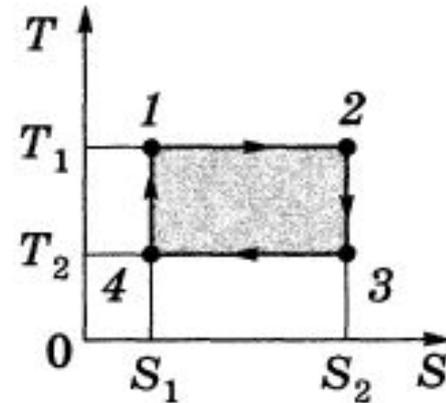
Работа определяется площадью, ограниченной замкнутой кривой *1a2b1*.



## Цикл Карно

Прямой цикл Карно в  $T-S$ -диаграмме — прямоугольник, стороны которого параллельны осям координат.

- 1—2 — изотермическое расширение;
- 2—3 — адиабатное расширение;
- 3—4 — изотермическое сжатие;
- 4—1 — адиабатное сжатие.



Термический коэффициент полезного действия цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \eta = \frac{A}{Q^+} = \frac{\oint T dS}{\int_1^2 T dS} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$