

Лекция № 10

Энтропия. Тепловые двигатели.

План лекции.

10.1. Макро – и микросостояния макроскопической системы. Статистический вес макросостояния и вероятность макросостояния. Статистический вес различных макросостояний (на примере распределения молекул по половинкам сосуда). Мультипликативность статистического веса.

10.2. Энтропия и ее свойства. Второе начало термодинамики. Третье начало термодинамики (теорема Нернста).

10.3. Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

10.4. Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепловых двигателей.

Макро – и микросостояния макроскопической системы. Статистический вес макросостояния и вероятность макросостояния. Статистический вес различных макросостояний (на примере распределения молекул по половинкам сосуда). Мультипликативность статистического веса.

Макросостояние макроскопической системы (тела)

– задается с помощью объема, давления, температуры, внутренней энергии и др. макроскопических (характеризующих всю систему в целом) параметров.

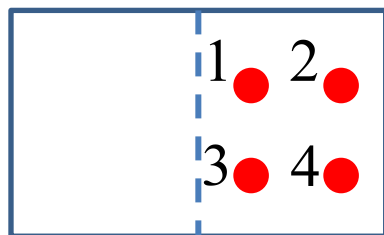
Микросостояние макроскопической системы (тела)

– определяется заданием состояний всех молекул тела т.е. всех микрообъектов, из которых состоит данная макроскопическая система.

Всякое макросостояние может быть реализовано различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние тела.

Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется **статистическим весом** или **термодинамической вероятностью макросостояния**.

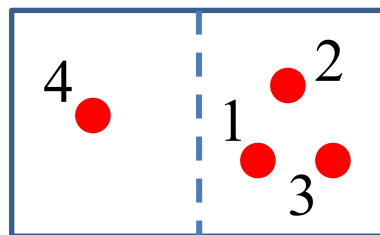
Макро – и микросостояния макроскопической системы. Статистический вес макросостояния и вероятность макросостояния. Статистический вес различных макросостояний (на примере распределения молекул по половинкам сосуда). Мультипликативность статистического веса.



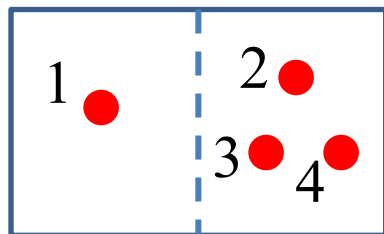
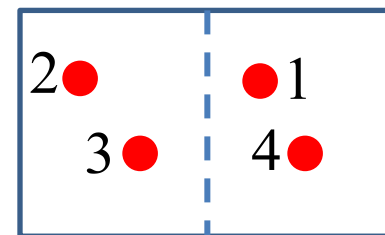
$$p = 1/16$$

$$p' = 1/16$$

$$\Omega = 1$$



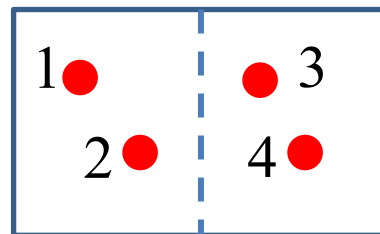
$$p = 1/16$$



$$p = 1/16$$

$$p' = 4/16$$

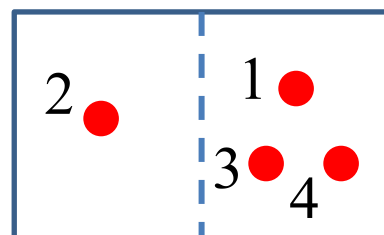
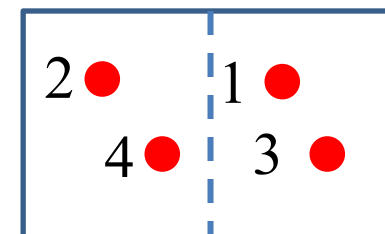
$$\Omega = 4$$



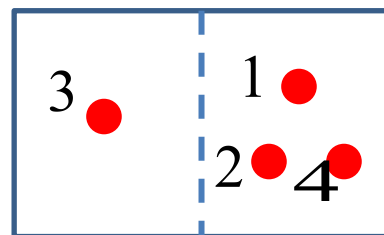
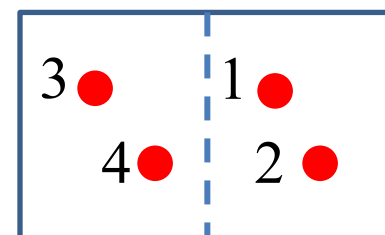
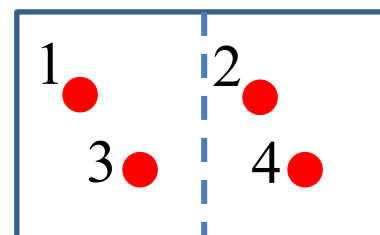
$$p = 1/16$$

$$p' = 6/16$$

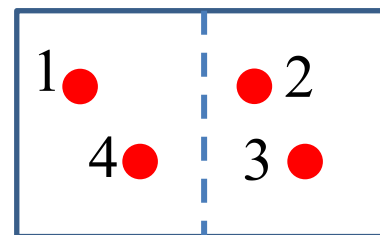
$$\Omega = 6$$



$$p = 1/16$$



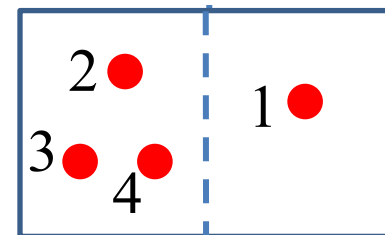
$$p = 1/16$$



$$p = 1/16$$

$$p' = 4/16$$

$$\Omega = 4$$



Макро – и микросостояния макроскопической системы. Статистический вес макросостояния и вероятность макросостояния. Статистический вес различных макросостояний (на примере распределения молекул по половинкам сосуда). Мультипликативность статистического веса.

Эргодическая гипотеза: вероятности всех микросостояний одинаковы.

N^* – полное число всех возможных микросостояний системы,

p – вероятность микросостояния,

Ω – статистический вес макросостояния,

p' – вероятность (обычная) макросостояния.

Связь между ними:

$$p = \frac{1}{N^*}, \quad p' = \frac{\Omega}{N^*} = \Omega \cdot p, \quad p' \sim \Omega$$

Распределение N молекул по половинкам сосуда (n , $N - n$).

$$N^* = 2^N; \quad \Omega(n, N - n) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N - n)!}, \quad n = \frac{N}{2} \Rightarrow \Omega = \Omega_{\max}, \quad p' = p'_{\max}$$

Система состоит из двух практически не взаимодействующих частей 1 и 2:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

Энтропия и ее свойства. Второе начало термодинамики. Третье начало термо – динамики (теорема Нернста).

Статистический вес мультипликативен:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

Аддитивность:

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$$

Энтропия – мера степени молекулярного беспорядка в системе:

$$S = k \ln \Omega$$

- 1) Энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает.
- 2) Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Закон возрастания энтропии – второе начало термодинамики:

Энтропия изолированной системы может только возрастать:

$$dS \geq 0$$

Направление процессов в изолированных макроскопических системах – от состояний с меньшей вероятностью к состояниям с более высокой вероятностью

Теорема Нернста – третье начало термодинамики:

$$T \rightarrow 0 \quad \longrightarrow \quad \Omega \rightarrow 1,$$

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

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

Равенство Клаузиуса: для любого обратимого цикла

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

→ Существует такая функция состояния $S(V, T, \dots)$, что $dS = \frac{\delta Q}{T}$,
и для любого обратимого процесса $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} \frac{\delta Q}{T}$.
 $S(V, T, \dots)$ – энтропия.

Необратимые процессы: $dS > \frac{\delta Q}{T}$, $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Неравенство Клаузиуса (общий случай):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Замечание по хронологии:

Нер. Клаузиуса – 1850г.

Теорема Карно – 1824г.

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

Различные формулировки второго начала термодинамики.

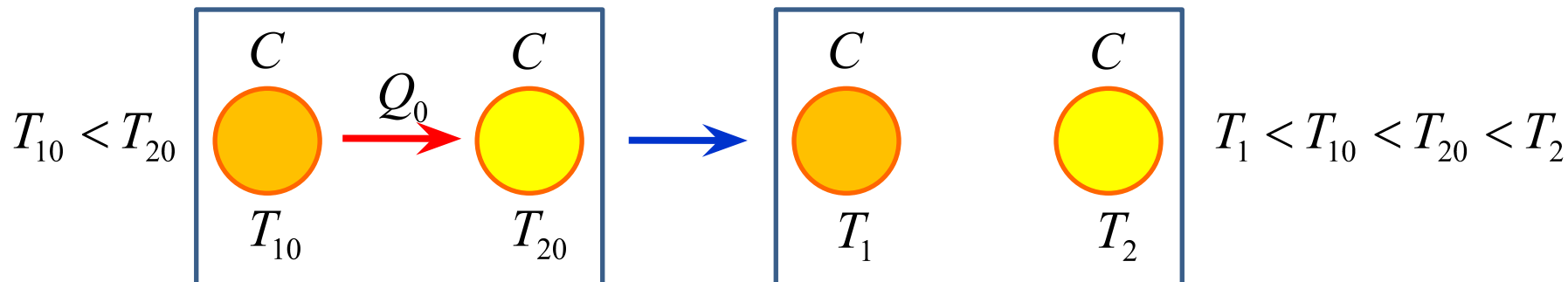
- 1) Закон неубывания энтропии (статистическая формулировка): $dS \geq 0$
- 2) Клаузиус: невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому.
- 3) Кельвин: невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества тепла и превращение этого тепла полностью в работу.
- *) невозможен перпетуум мобиле второго рода, т.е. такой периодически действующий двигатель, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал это тепло полностью в работу.

Приведенные формулировки второго начала термодинамики эквивалентны

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

Приведенные формулировки второго начала термодинамики эквивалентны

Покажем: для процесса, запрещенного формулировкой Клаузиуса, $\Delta S < 0$.



$$\delta Q = CdT, \quad C = \text{const} \quad \longrightarrow \quad Q = C\Delta T.$$

$$T_1 - T_{10} = -Q_0 / C, \quad T_2 - T_{20} = Q_0 / C, \quad T_2 - T_{20} = T_{10} - T_1$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{CdT}{T}. \quad \Delta S_1 = \int_{T_{10}}^{T_1} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_1}{T_{10}}, \quad \Delta S_2 = C \ln \frac{T_2}{T_{20}},$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T_1}{T_{10}} + C \ln \frac{T_2}{T_{20}} = C \ln \frac{T_1 T_2}{T_{10} T_{20}}.$$

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

$$\Delta S = C \ln \frac{T_1 T_2}{T_{10} T_{20}} .$$

Обратимость процессов!

$$T_1 - T_{10} = -Q_0 / C, \quad T_2 - T_{20} = Q_0 / C \quad \longrightarrow$$

$$T_1 = T_{10} - \alpha, \quad T_2 = T_{20} + \alpha, \quad \alpha \equiv Q_0 / C > 0.$$

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_{20} + \alpha)(T_{10} - \alpha)}{T_{10} T_{20}} = C \ln \left(1 - \frac{\alpha (T_{20} - T_{10})}{T_{10} T_{20}} - \frac{\alpha^2}{T_{10} T_{20}} \right),$$

$$1 - \frac{\alpha (T_{20} - T_{10})}{T_{10} T_{20}} - \frac{\alpha^2}{T_{10} T_{20}} < 1 \quad \longrightarrow \quad \Delta S < 0$$

Такой процесс в замкнутой системе запрещен законом возрастания энтропии !

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

Энтропия идеального газа.

$$S(V, T) = \int_0^{V, T} \frac{\delta Q}{T}, \quad S = \int_0^{V_0, T_0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{V_0, T_0}^{V, T} \frac{\delta Q}{T}, \quad S(V_0, T_0) \equiv \int_0^{V_0, T_0} \frac{\delta Q}{T},$$

$$S(V, T) = S(V_0, T_0) + \int_{V_0, T_0}^{V, T} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q = dU + \delta A = C_V dT + p dV. \quad pV = \nu RT \quad \longrightarrow \quad \delta Q = C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$\longrightarrow \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{\nu R dV}{V} \quad \longrightarrow \quad \int_{V_0, T_0}^{V, T} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_0}^V \frac{\nu R dV}{V} \quad \longrightarrow$$

$$\int_{V_0, T_0}^{V, T} \frac{\delta Q}{T} = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \quad \longrightarrow \quad S(V, T) = S(V_0, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

Равенство Клаузиуса. Энтропия как функция макросостояния. Изменение энтропии в квазистатических процессах. Изменение энтропии в неравновесных (необратимых) процессах. Неравенство Клаузиуса. Различные формулировки второго начала термодинамики. Энтропия идеального газа.

Энтропия идеального газа:

$$S(V, T) = S(V_0, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S(V, T) = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$$

Переход к другим переменным:

$$pV = \nu RT$$

$$V = \frac{\nu RT}{p}, \quad \ln V = \ln T - \ln p + \ln(\nu R) \quad \longrightarrow$$

$$S(p, T) = C_V \ln T + \nu R (\ln T - \ln p + \ln(\nu R)) + S_0.$$

$$S(p, T) = (C_V + \nu R) \ln T - \nu R \ln p + S'_0, \quad C_P = C_V + \nu R \quad \longrightarrow$$

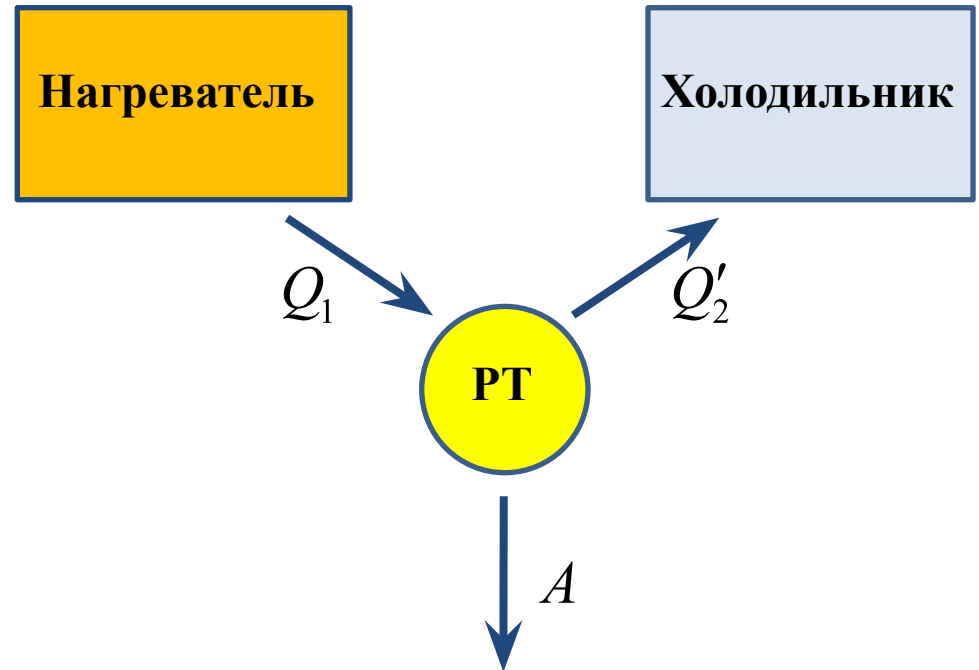
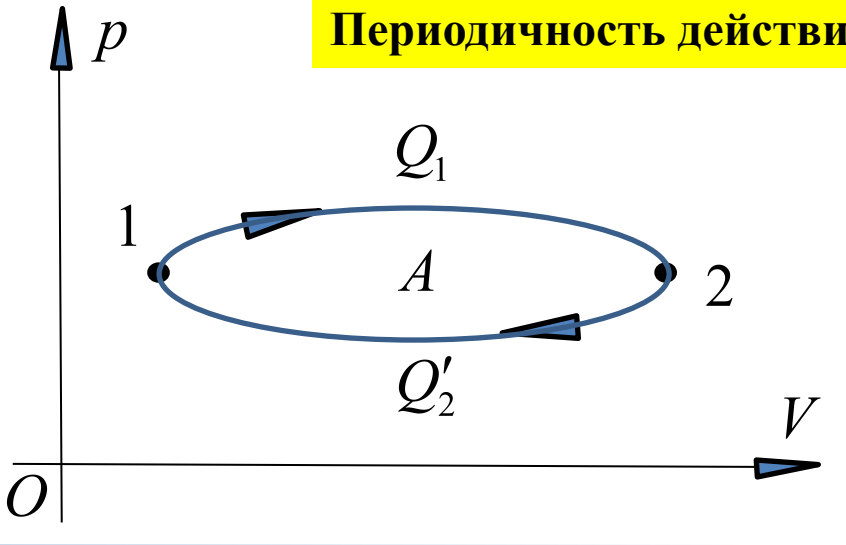
$$S(p, T) = C_P \ln T - \nu R \ln p + S'_0$$

$$S(V, T) \longrightarrow S(p, V) \quad \text{— аналогично.}$$

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепло – вых двигателей.

Тепловой двигатель (тепловая машина) – периодически действующее устройство, совершающее работу за счет получаемого извне тепла.

Периодичность действия \rightarrow необходимость холодильника.



Коэффициент полезного действия (КПД) теплового двигателя

$$\eta \equiv \frac{A}{Q_1} \quad A = Q_1 - Q'_2, \quad \eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}$$

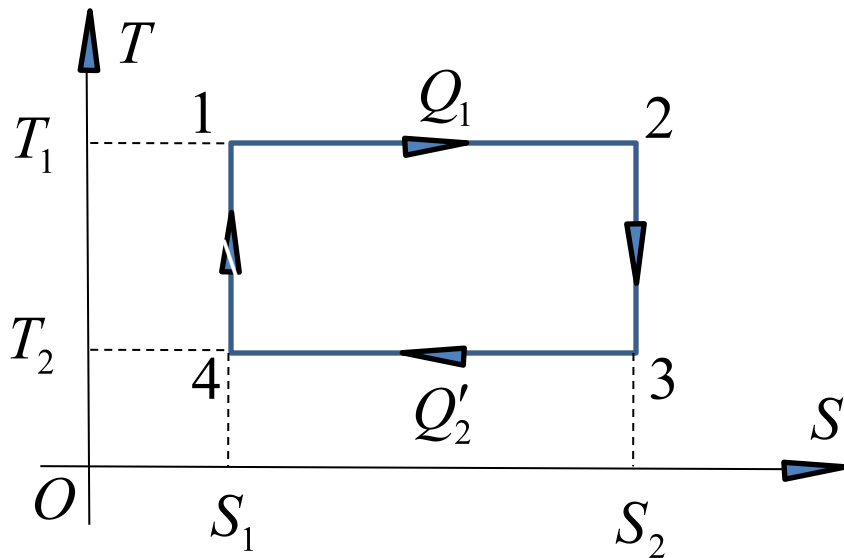
Схема работы теплового двигателя

РТ – рабочее тело

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепло – вых двигателей.

Единственный обратимый процесс передачи тепла – изотермический при температуре термостата (теплового резервуара).

Обратимый цикл – цикл Карно: две изотермы ($T = const$) и две адиабаты ($S = const$).



$$\delta Q = TdS,$$

$$Q_1 = \int_1^2 TdS = T_1(S_2 - S_1)$$

$$Q_2 = \int_3^4 TdS = T_2(S_1 - S_2),$$

$$Q'_2 = -Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q'_2}{T_2} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепловых двигателей.

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

Теорема Карно:

КПД всех обратимых тепловых двигателей не зависит от рода рабочего вещества и определяется только температурами нагревателя и холодильника: при данных температурах нагревателя и холодильника КПД всех обратимых тепловых двигателей одинаковы.

«Внесём» необратимость в цикл Карно.

Неравенство Клаузиуса для необратимых процессов:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \longrightarrow \quad \Delta S_{12} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_{23} > \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

$$\Delta S_{34} > \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q'_2}{T_2}, \quad \Delta S_{41} > \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепло – вых двигателей.

$$\Delta S_{12} > \frac{Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_{23} > 0, \quad \Delta S_{34} > -\frac{Q'_2}{T_2}, \quad \Delta S_{41} > 0 \quad \longrightarrow$$
$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} > \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} < 0 \quad \longrightarrow$$
$$\frac{Q'_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad \eta_H < \eta_O$$

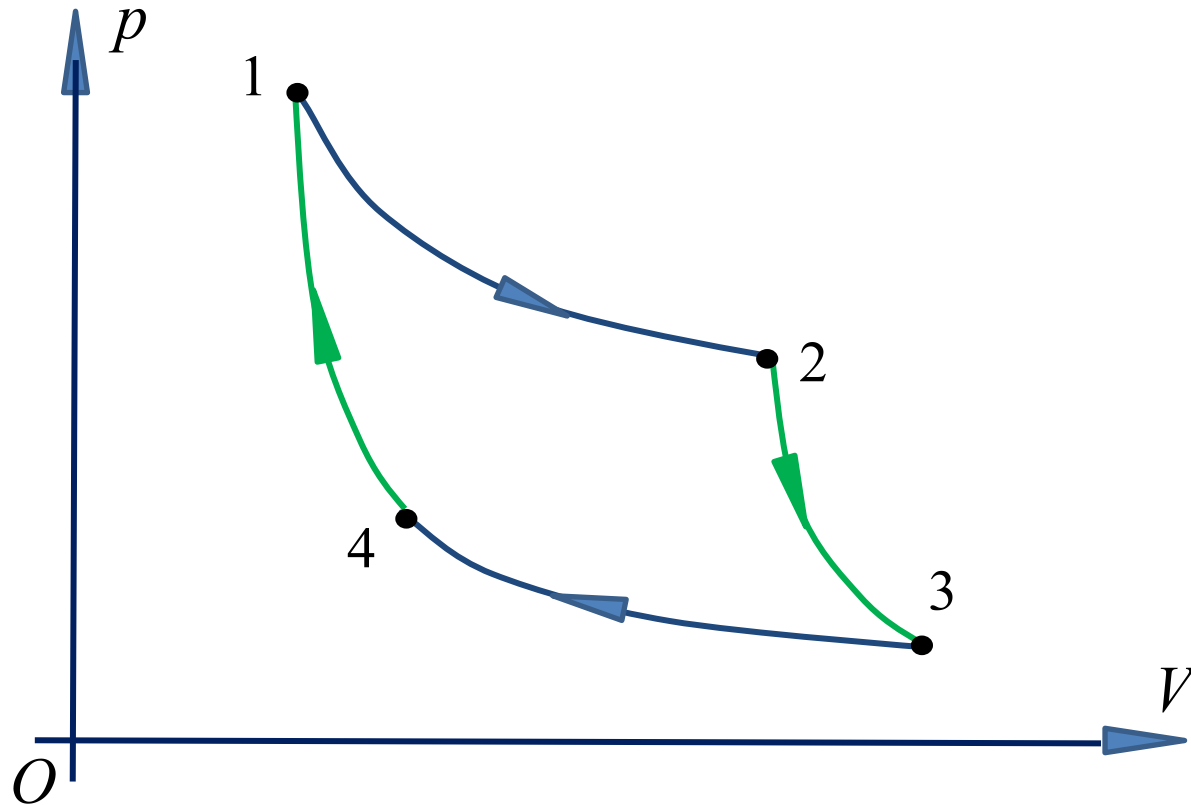
(Теорема Карно):

КПД необратимой тепловой машины всегда меньше, чем КПД обратимой, работающей в тех же условиях, т.е. при тех же температурах нагревателя и холодильника.

$$\eta_H < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Задание: найти более короткое доказательство (теоремы Карно).

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепловых двигателей.



Цикл Карно для идеального газа (тепловая машина).

$1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$ – изотермы;
 $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$ – адиабаты.

Тепловые двигатели. Цикл Карно. Теорема Карно. КПД необратимых тепло – вых двигателей.

Холодильная установка

Холодильный коэффициент:

$$\alpha = \frac{Q_2}{A'}$$

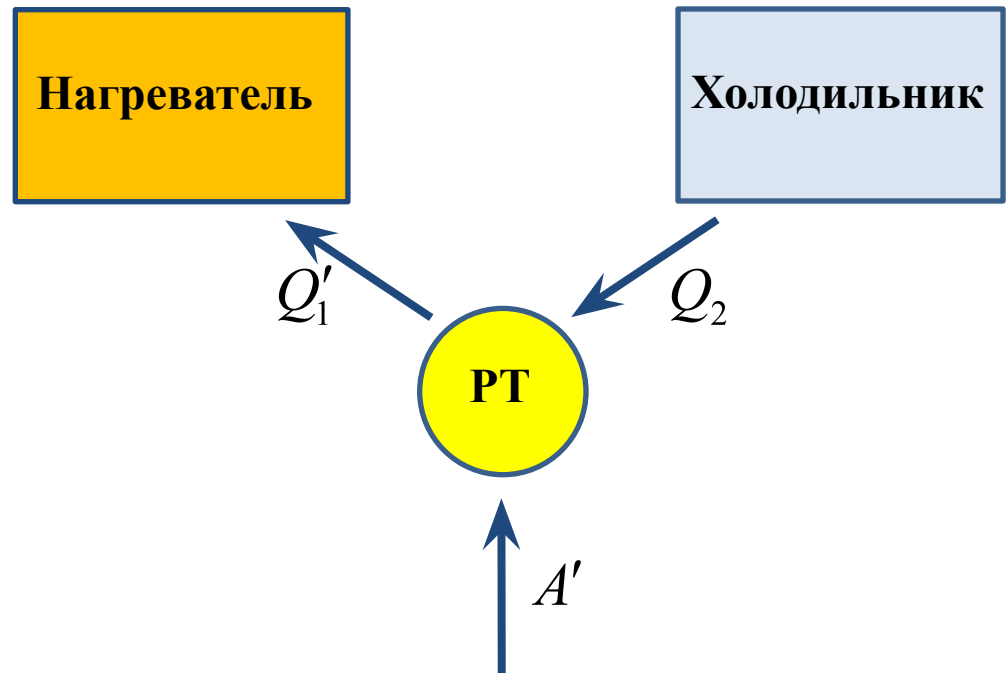


Схема работы холодильной установки

РТ – рабочее тело

Обратный цикл!