

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

- 1.1. Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики**
- 1.2. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории**
- 1.3. Температура и средняя кинетическая энергия теплового движения молекул**
- 1.4. Законы идеальных газов**
- 1.5. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)**

Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики

- Совокупность тел, составляющих макроскопическую систему, называется *термодинамической системой*.
- Система может находиться в различных состояниях. Величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния: *давление P , температура T , объём V* и так далее. Связь между P , T , V специфична для каждого тела и называется *уравнением состояния*.

Любой параметр, имеющий *определённое* значение для каждого равновесного состояния, является **функцией состояния системы**.

Равновесная система - такая система, параметры состояния которой одинаковы во всех точках системы и не изменяются со временем (при неизменных внешних условиях). При этом в равновесии находятся отдельные, макроскопические части системы.

Процесс – переход из одного
равновесного состояния в другое.

Релаксация – возвращение системы в
равновесное состояние.

Время перехода – **время релаксации**.

Если равновесие установилось, то система самопроизвольно не сможет выйти из него.

Например, если опустить горячий камень в холодную воду, то, через некоторое время наступит равновесное состояние: температуры выровняются. Но *обратный процесс невозможен* – температура камня *самопроизвольно* не увеличится.

Атомная единица массы (а.е.м.) –

$(m_{\text{ед}})$ – единица массы, равная 1/12 массы изотопа углерода C^{12} – m_{C} :

$$m_{\text{ед}} = (1/12)m_{\text{C}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Атомная масса химического элемента

(атомный вес) A , есть отношение массы атома этого элемента m_A к 1/12 массы изотопа углерода C^{12}

$$A = \frac{m_A \text{ (масса атома элемента)}}{m_{\text{ед}} \text{ (1/12 массы атома углерода)}}.$$

(атомная масса – безразмерная величина).

Молекулярная масса (молекулярный вес):

$$M = \frac{m_M \text{ (масса молекулы)}}{m_{\text{ед}}}$$

Отсюда можно найти **массу атома** и **молекулы** в килограммах:

$$m_A = A m_{\text{ед}} \qquad m_M = M m_{\text{ед}}$$

В термодинамике широко используют понятия киломоль, моль, число Авогадро и число Лошмидта. Дадим определения этих величин.

Моль – это стандартизированное количество любого вещества, находящегося в газообразном, жидком или твердом состоянии.

1 моль – это количество грамм вещества, равное его молекулярной массе.

1 моль – количество грамм вещества,
равное его молекулярной массе.

1 киломоль - это количество
килограмм вещества, равное его
молекулярной массе.

$$\mu [\text{кг/кмоль} = \text{г/моль}] = M \text{ или } A \text{ (безразмерн.)}$$

В 1811 г. Авогадро высказал предположение, что *число частиц в киломоле любого вещества постоянно* и равно величине, названной, в последствии, *числом Авогадро*

$$N_A = \frac{\mu(\text{Г/МОЛЬ})}{M \cdot m_{\text{ед}}(\text{Г})} = \frac{1}{m_{\text{ед}}} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}}.$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}}.$$

Молярная масса – масса одного моля (μ)

$$\mu = A m_{\text{ед}} N_A.$$

Под *идеальным газом* мы будем понимать газ, для которого:

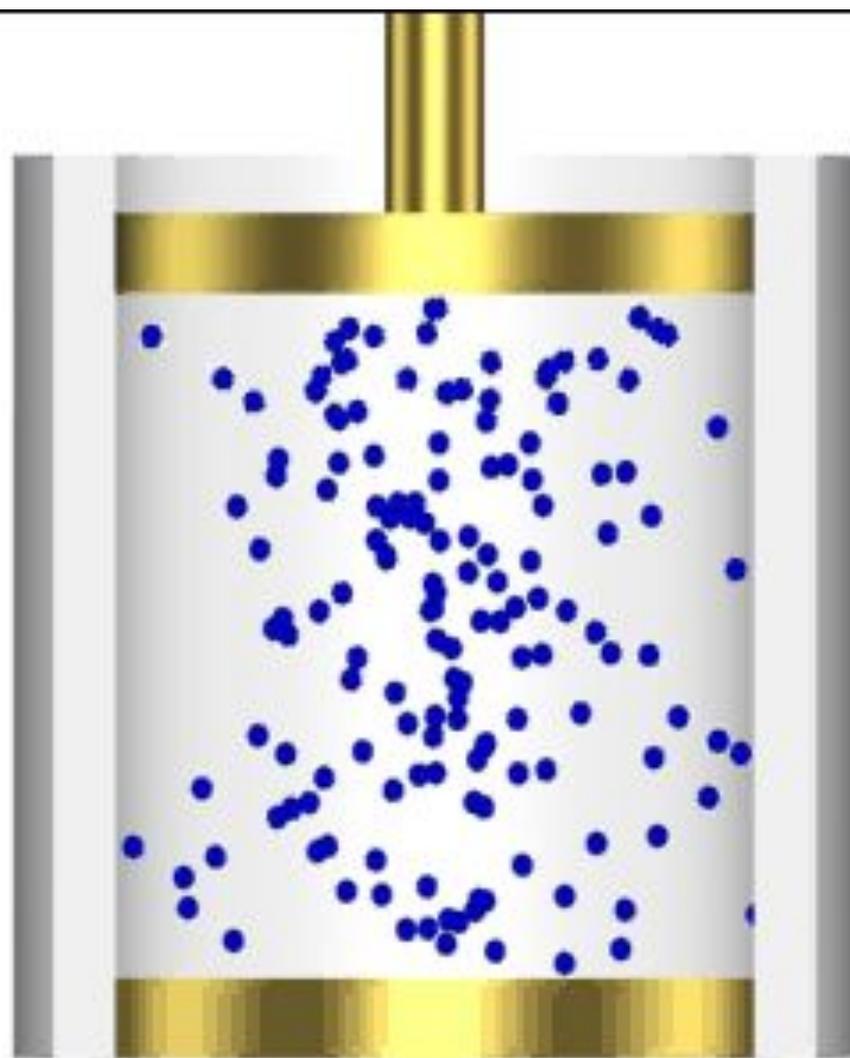
- 1) радиус взаимодействия двух молекул много меньше среднего расстояния между ними (молекулы взаимодействуют только при столкновении);*
- 2) столкновения молекул между собой и со стенками сосуда – абсолютно упругие (выполняются законы сохранения энергии и импульса);*
- 3) объем всех молекул газа много меньше объема, занятого газом.*

Итак, находящиеся под давлением газ или жидкость действуют с некоторой силой на любую поверхность, ограничивающую их объем. В этом случае сила действует по нормали к ограничивающей объем поверхности. *Давление на поверхность*

равно:

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S}$$

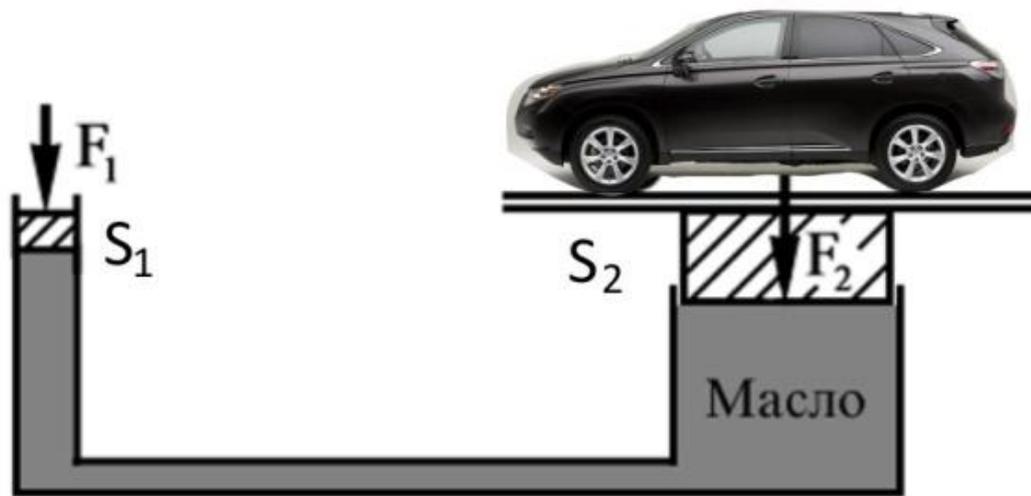
где ΔF – сила, действующая на поверхность площадью ΔS .



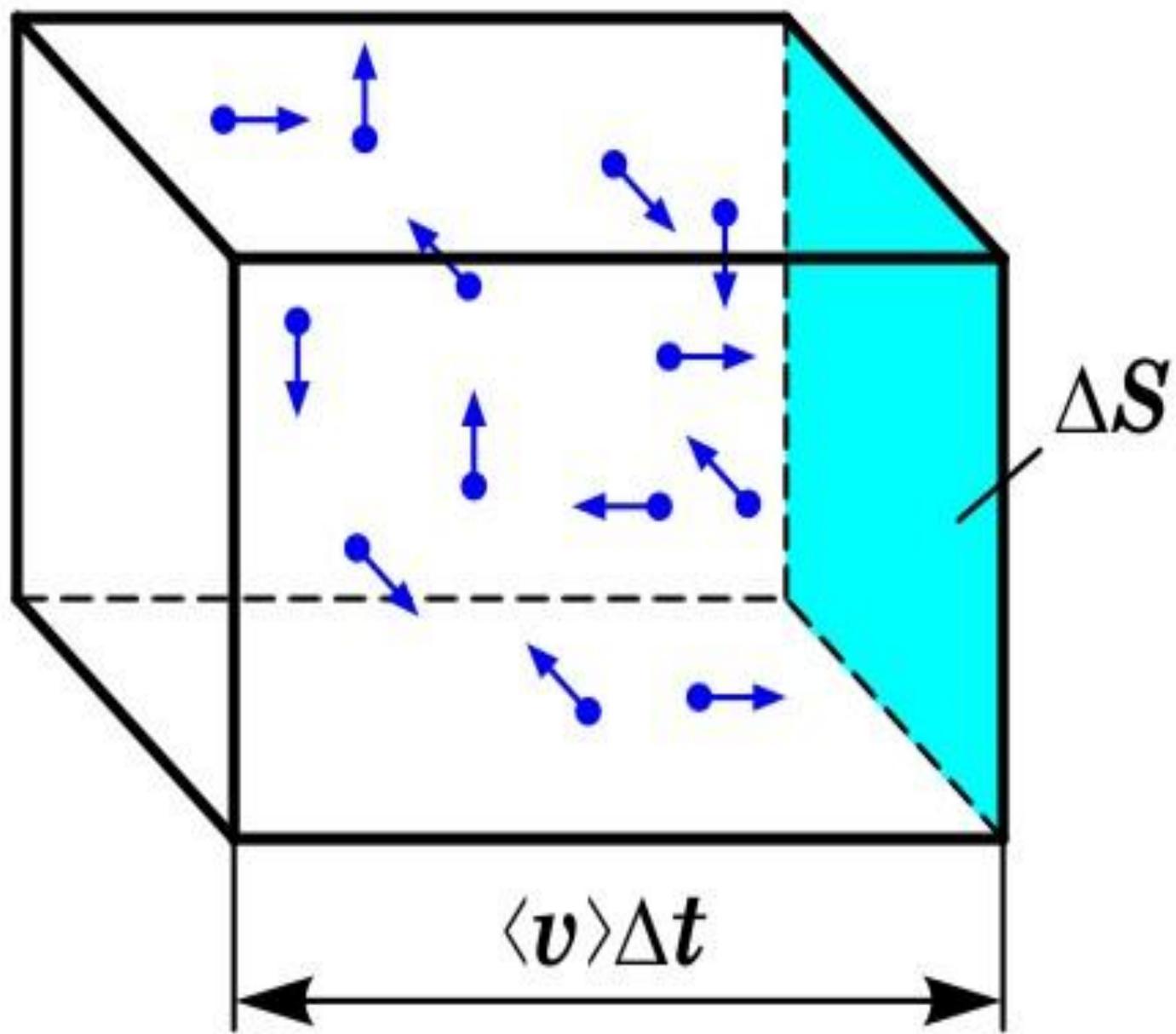
сжатие и расширение, адиабатически изолированного газа сопровождается его нагреванием и охлаждением.

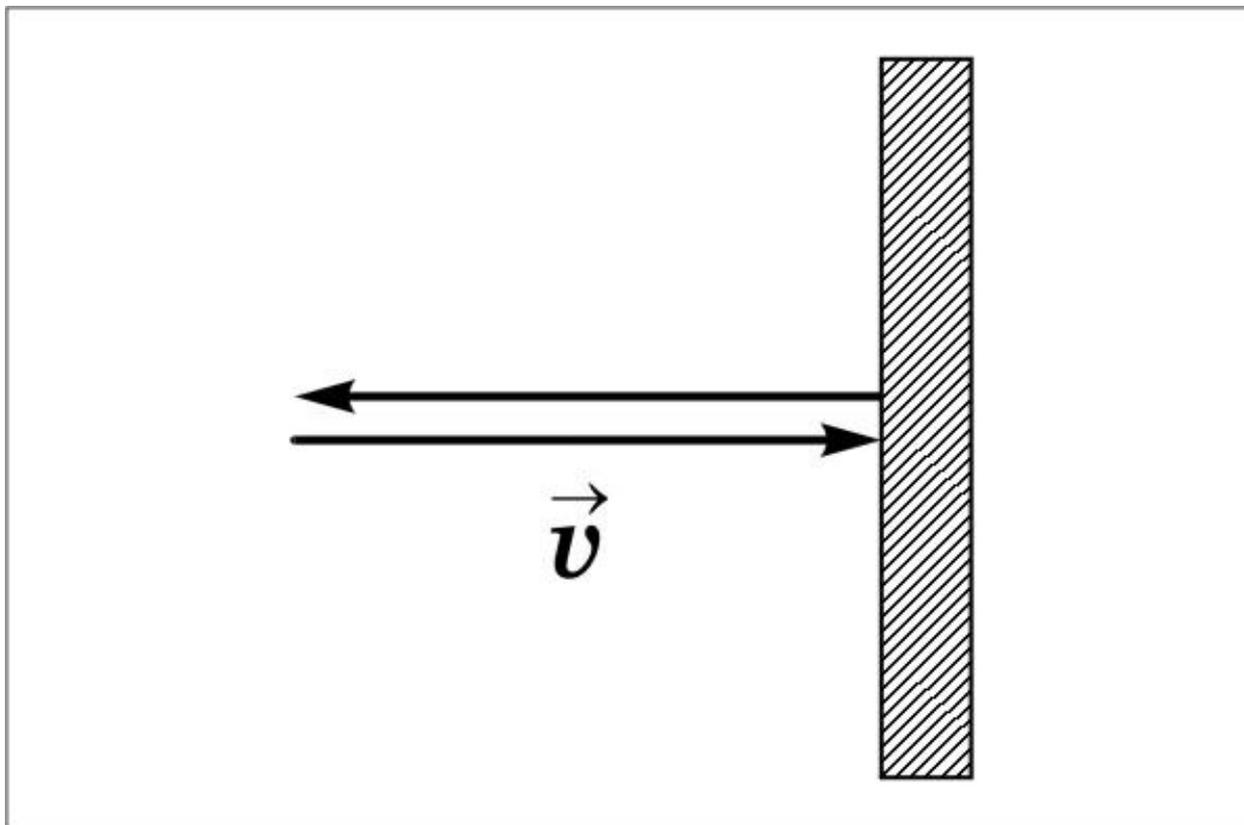
Внутреннее давление является одним и тем же во всех направлениях, и, во всем объеме независимо от формы сосуда.

Этот результат называется **законом Паскаля**: если к некоторой части поверхности, ограничивающей газ или жидкость, приложено давление P_0 , то оно одинаково передается любой части этой поверхности.



Допустим, автомобиль поднимается гидравлическим домкратом, состоящим, как показано на рисунке 1.2, из двух соединенных трубкой цилиндров с поршнями. Диаметр большого цилиндра равен 1 м, а диаметр малого – 10 см. Автомобиль имеет вес F_2 . Найдем силу давления на поршень малого цилиндра, необходимую для подъема автомобиля.





$$m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$$

Каждая молекула обладает импульсом $m_0 v_x$, но стенка получает импульс $2m_0 v_x$ (при абсолютно-упругом ударе $2m_0 v_x$). За время dt о стенку площадью S успеет удариться число молекул, которое заключено в объёме V :

$$n = S v_x dt.$$

Общий импульс, который получит стенка S :

$$F dt = \frac{1}{6} n 2m_0 v_x v_x S dt = \frac{1}{3} m_0 n v_x^2 S dt.$$

Разделив обе части равенства на S и dt , получим выражение для давления:

$$\frac{F}{S} = \frac{1}{3} m_0 n v_x^2 = P.$$

Таким образом, мы *определили давление, как силу, действующую в единицу времени на единицу площади:*

$$P = dF / dS. \quad (1.2.2)$$

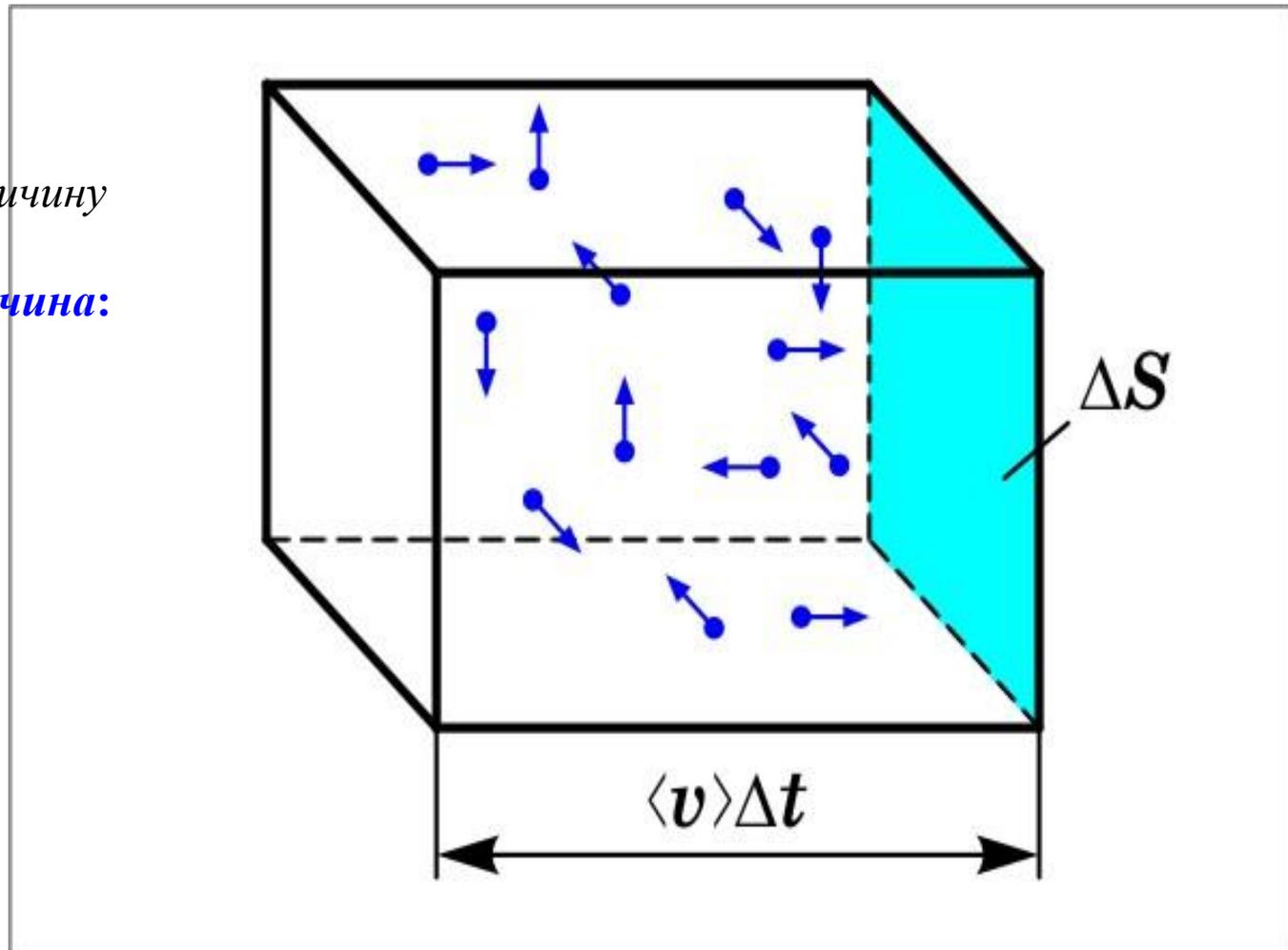
или

$$P = \frac{1}{3} m_0 n v_x^2$$

Наивно полагать, что **все молекулы подлетают к стенке S с одной и той же скоростью.** На самом деле **молекулы имеют разные скорости, направленные в разные стороны,** то есть скорости газовых молекул – *случайная величина.*

Более точно *случайную величину* характеризует *среднеквадратичная величина:*

$$\langle v_x^2 \rangle$$



Под скоростью v_x^2 понимаем **среднеквадратичную скорость** $\langle v_x^2 \rangle$

Вектор скорости, направленный произвольно в пространстве, можно разделить на три составляющих:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle .$$

Ни одной из этих проекций нельзя отдать предпочтение из-за *хаотического теплового движения молекул*, то есть в среднем

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 .$$

Следовательно, на другие стенки будет точно такое же давление. Тогда можно записать в общем случае:

$$P = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2},$$

или

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle$$

где $\langle E_k \rangle$ – средняя энергия одной молекулы. Это **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.**

Итак, **давление газов определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул.**

Единицы измерения давления.

По определению, $P = \frac{F}{S}$, поэтому

размерность давления $\left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right]$.

$$1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па};$$

$$1 \text{ атм.} = 9,8 \text{ Н/см}^2 = 98066 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ тор} = 1/760 \text{ атм.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}; \quad 1 \text{ атм.} = 0,98 \text{ бар.}$$

Температура и средняя кинетическая энергия теплового движения молекул

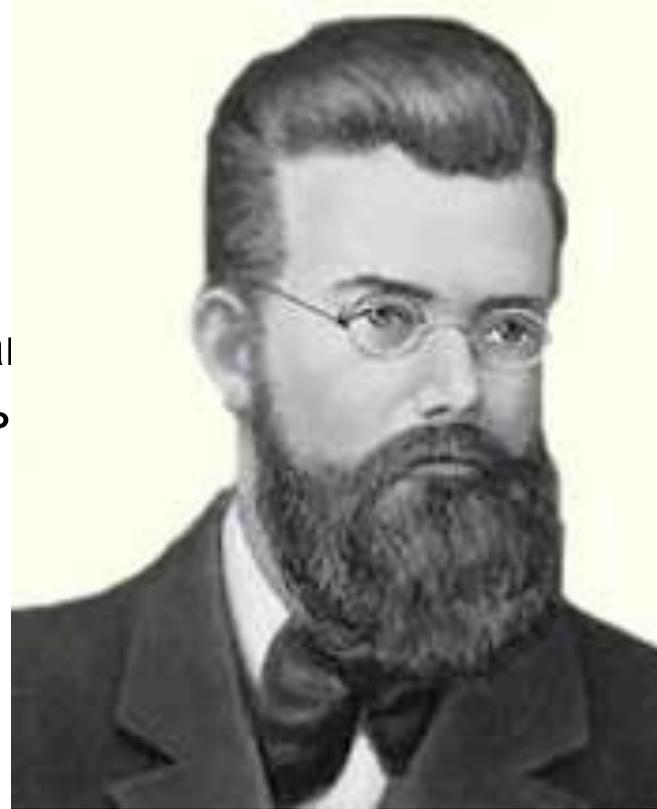
Из опыта известно, что если привести в соприкосновение два тела: горячее и холодное, то через некоторое время их температуры выровняются. **Что перешло от одного тела к другому?**

Раньше, во времена Ломоносова и Лавуазье считали, что носителем тепла является некоторая жидкость – *теплород*.

На самом деле – ничего не переходит, только **изменяется средняя кинетическая энергия** – энергия движения молекул, из которых состоят эти тела.

Именно средняя кинетическая энергия атомов и молекул служит характеристикой системы в состоянии равновесия.

Это свойство позволяет определить параметр состояния, выравнивающийся у всех тел, контактирующих между собой, как величину, пропорциональную средней кинетической энергии частиц в сосуде.



Чтобы связать энергию с температурой, Больцман ввел коэффициент пропорциональности k , который впоследствии был назван его именем:

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

где **k – постоянная Больцмана**

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории можно записать по другому.

Так как $P = 2/3n \langle E_k \rangle$, $\langle E_k \rangle = 3/2kT$

Отсюда $P = nkT$

В таком виде ***основное уравнение молекулярно-кинетической теории*** употребляется чаще.

Термометры. Единицы измерения температуры

Наиболее естественно было бы использовать для измерения температуры определение

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

т.е. измерять кинетическую энергию поступательного движения молекул газа. Однако чрезвычайно трудно проследить за молекулой газа и еще сложнее за атомом. Поэтому для определения температуры идеального газа используется уравнение

$$PV = (m / \mu)RT.$$

В физике и технике *за абсолютную шкалу температур принята шкала Кельвина*, названная в честь знаменитого английского физика, **лорда Кельвина**.

1 К – одна из основных единиц системы СИ

Кроме того, используются и другие шкалы:

– *шкала Фаренгейта* (немецкий физик 1724 г.) – точка таянья льда 32°F , точка кипения воды 212°F .

– *шкала Цельсия* (шведский физик 1842г.) – точка таянья льда 0°C , точка кипения воды 100°C .

$$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ К.}$$

На рис.1.5 приведено сравнение разных темп. шкал.

По
Фаренгейту

По
Цельсию

Абсолютная
Температура
(по Кельвину)

Точка кипения — 212 °F

— 100 °C

— 373 K

Точка замерзания — 32
— 0

— 0

— 300

— 273

— 200

— 100

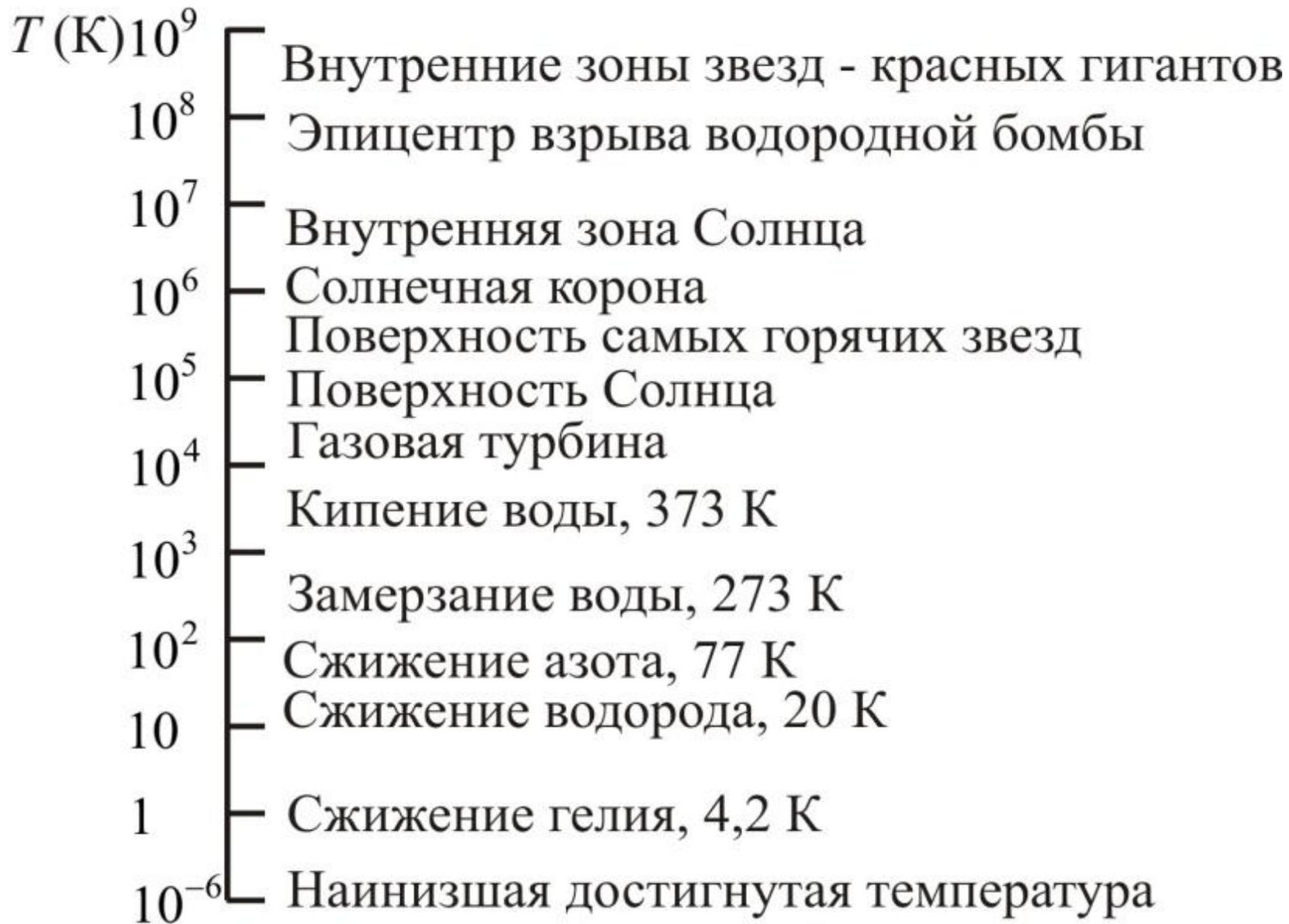
— 100

Абсолютный нуль — 459

— 273

— 0





Законы идеальных газов

В XVII – XIX веках были сформулированы опытные законы идеальных газов, которые подробно изучаются в школьном курсе физики. Кратко напомним их.

Изопроцессы идеального газа – процессы, при которых один из параметров остаётся неизменным.

1. Изохорический процесс. $V = \text{const}$.

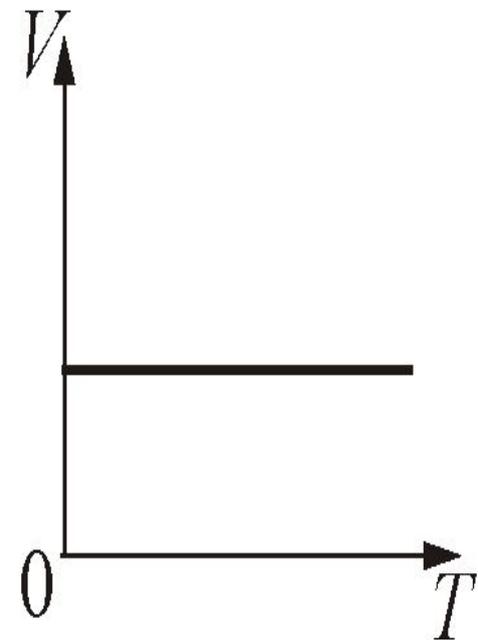
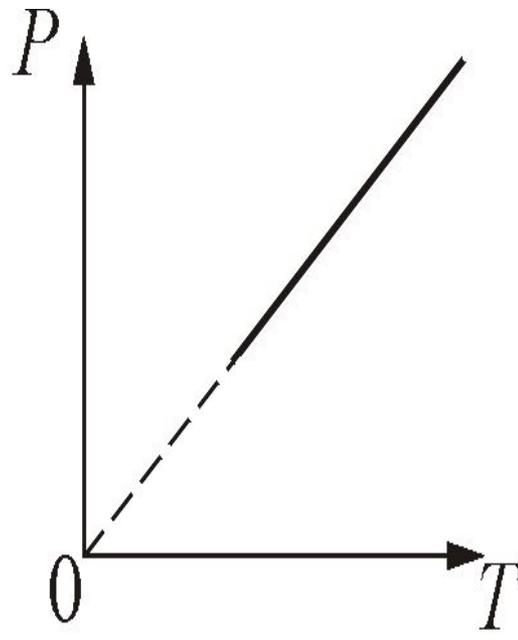
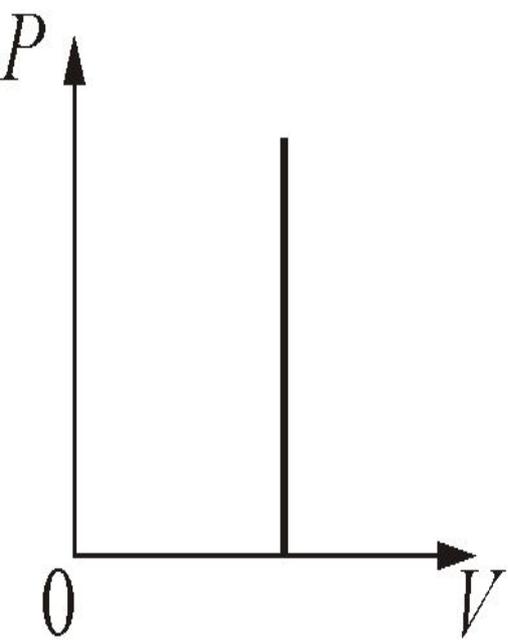
Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объёме V .

Поведение газа при этом изохорическом процессе подчиняется ***закону Шарля:***

$$***$P/T = \text{const}:$***$$

«При постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным».

График изохорического процесса на PV диаграмме называется **изохорой**. Полезно знать график изохорического процесса на PT и VT диаграммах:



Уравнение изохоры:
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

2. Изобарический процесс. $P = \text{const}$.

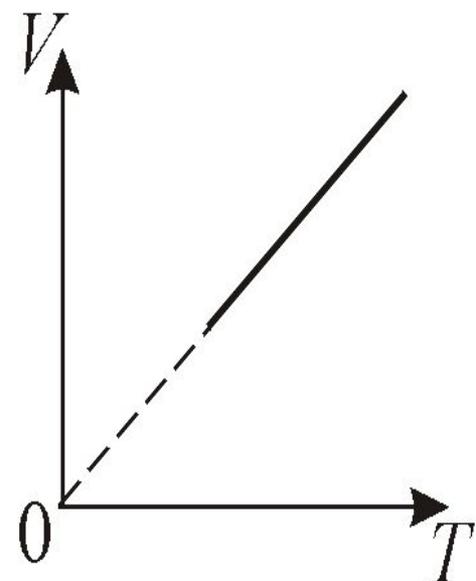
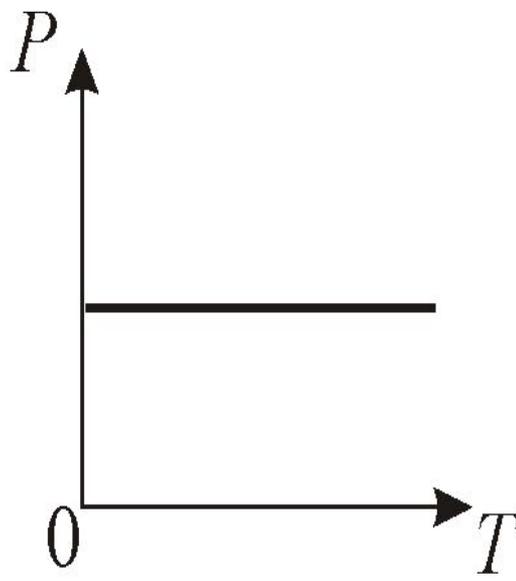
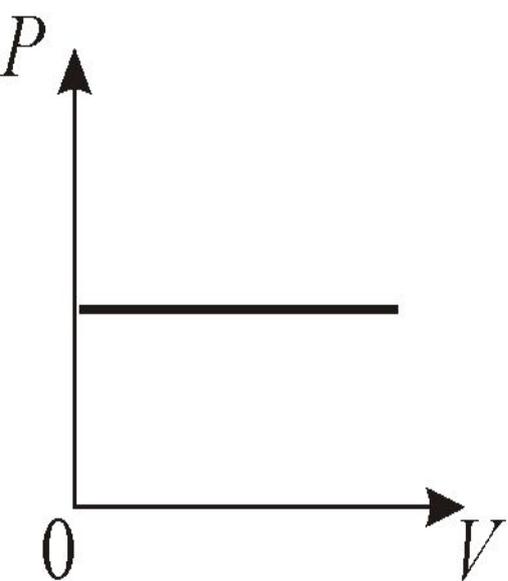
*Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при **постоянном давлении P** .*

Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака:**

$$***$V/T = \text{const}$***$$

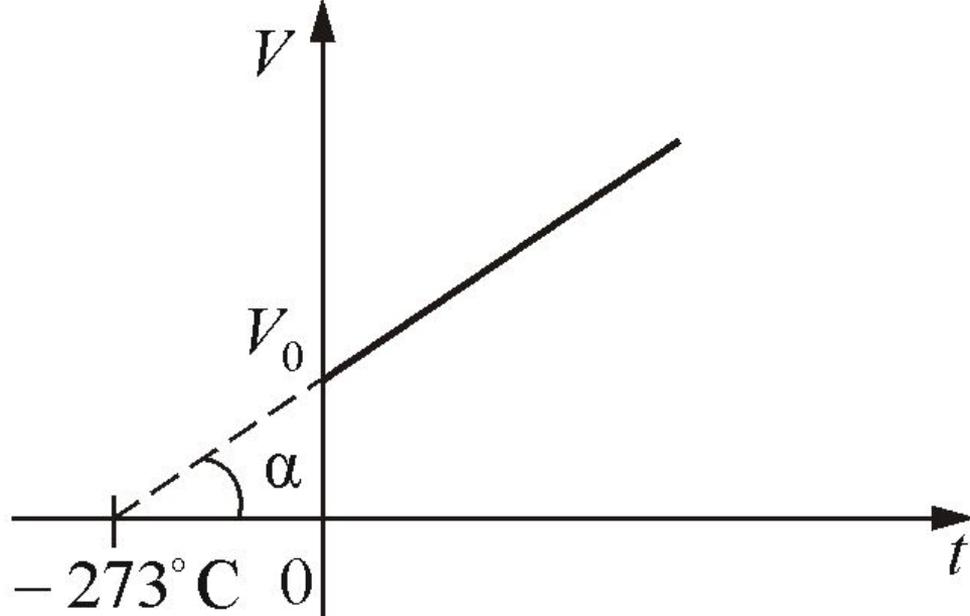
«При постоянном давлении и неизменных значениях массы и газа и его молярной массы, отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным».

График изобарического процесса на V T диаграмме называется **изобарой** (рис. 1.8).
Полезно знать графики изобарического процесса на P V и P T диаграммах.



Уравнение изобары

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изобарического процесса записывается в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где $\alpha = 1/273$ град⁻¹ температурный коэффициент объёмного расширения.

3. Изотермический процесс. $T = const.$

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре T .

Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону Бойля-Мариотта**:

$$***PV = const***$$

«При постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным».

График изотермического процесса на PV – диаграмме называется **изотермой**.

Полезно знать графики изотермического процесса на $V T$ и $P T$ диаграммах (рис. 1.10).

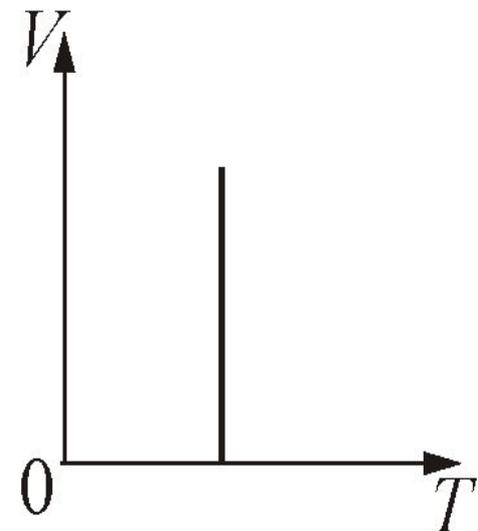
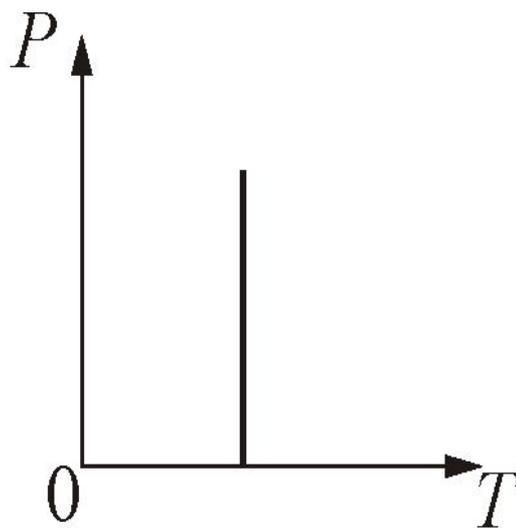
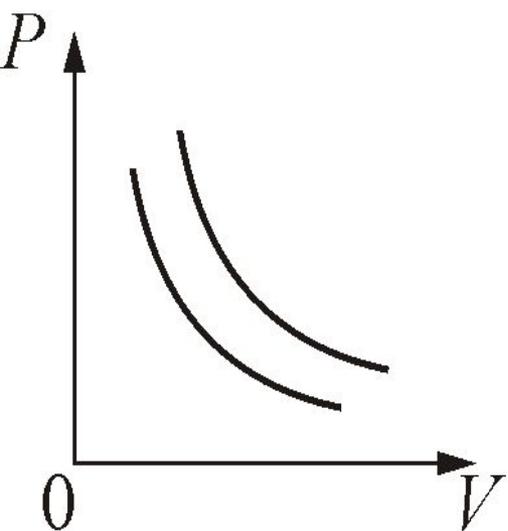


Рисунок 1.10

Уравнение изотермы

$$(1.4.5)$$

4. Адиабатический процесс

(ИЗОЭНТРОПИЙНЫЙ ($\Delta S = 0$, $S = \text{const}$)).

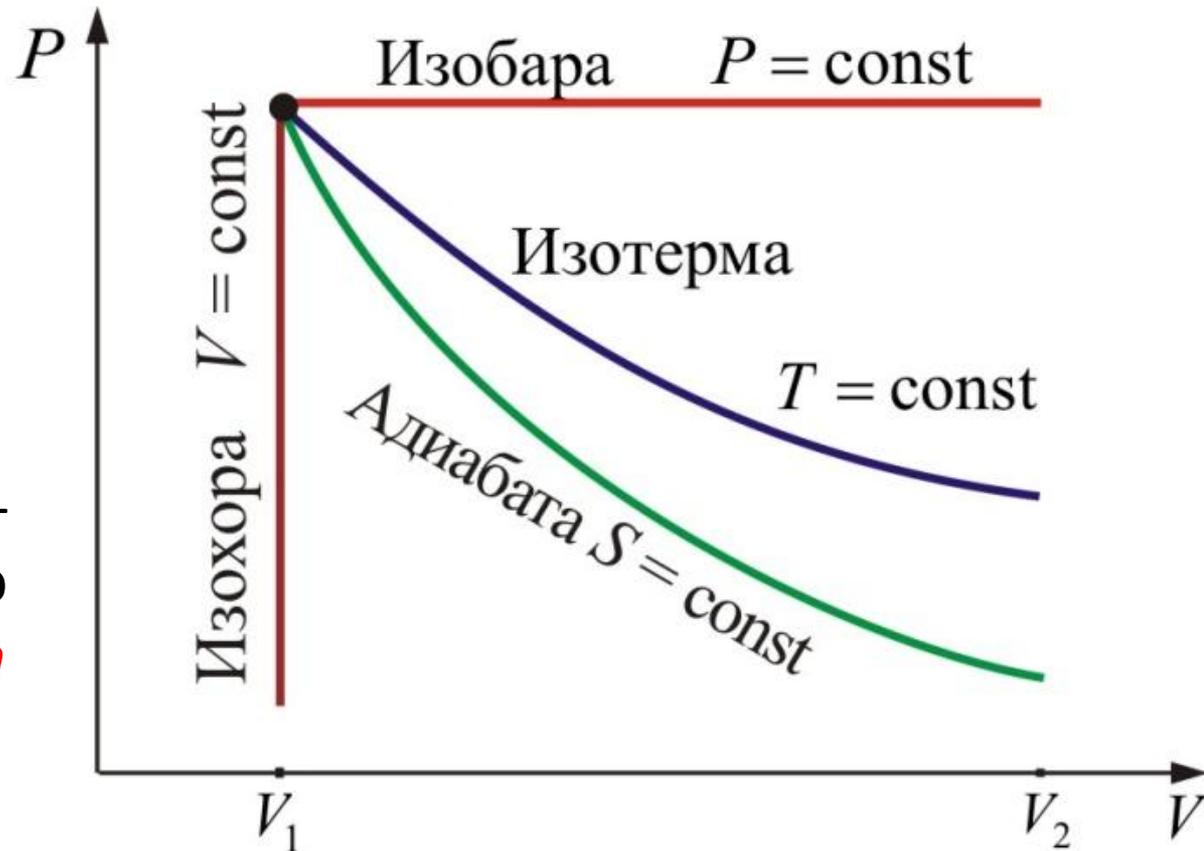
Процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

Уравнение адиабаты:

$$V^\gamma P = \text{const}$$

где γ – показатель адиабаты.

На рис. показаны графики различных изопроцессов в PV -координатах. Как видно из рисунка, **адиабата идет круче, чем изотерма.**



7. Закон Дальтона.

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений P , входящих в неё газов

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

(P_1 – давление, которое оказывал бы определённый газ из смеси, если бы он занимал весь объём).

$$P_{\text{см}} = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} + \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} = \frac{RT}{V} \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right).$$

8. *Объединённый газовый закон (Закон Клапейрона).*

В соответствии с законами Бойля - Мариотта (1.4.5) и Гей-Люссака (1.4.3) можно сделать заключение, что **для данной массы газа**

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{PV}{T} = \text{const.} \quad (1.4.7)$$

Это *объединённый газовый закон Клапейрона.*

1.5. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)

Идеальным газом называют газ, молекулы которого пренебрежимо малы, по сравнению расстояния между ними, и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии.

Все газы, при нормальных условиях, близки по свойствам к идеальному газу. Ближе всех газов к идеальному газу – водород.

Уравнение, связывающее основные параметры состояния идеального газа вывел великий русский ученый Д.И. Менделеев.

Менделеев объединил известные нам законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля с законом Авогадро. Уравнение, связывающее все эти законы, называется *уравнением Менделеева-Клапейрона* и записывается так:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1.5.1)$$

здесь $\frac{m}{\mu}$ — число молей. Для одного моля можно записать

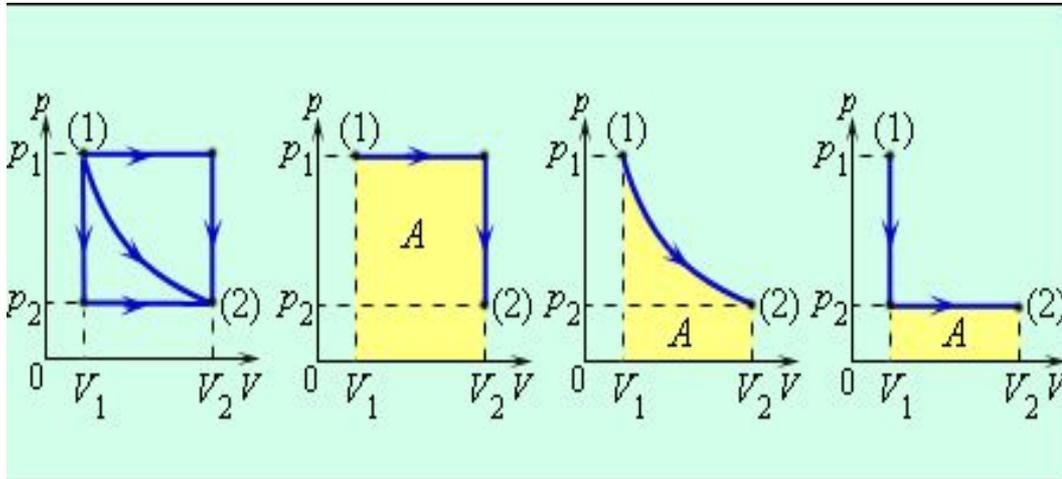
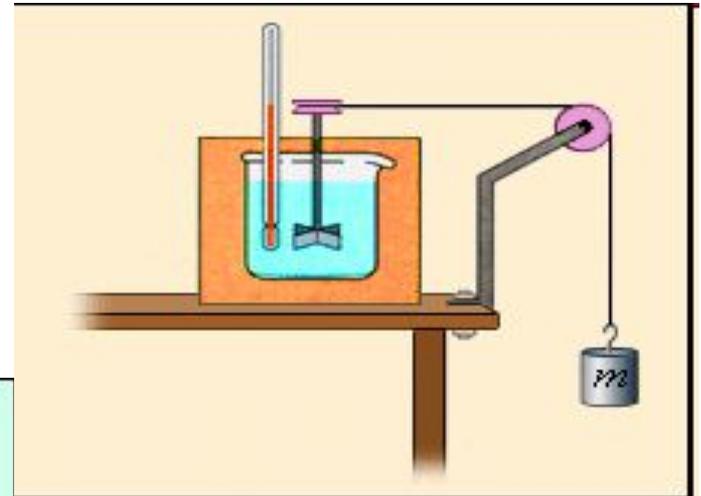
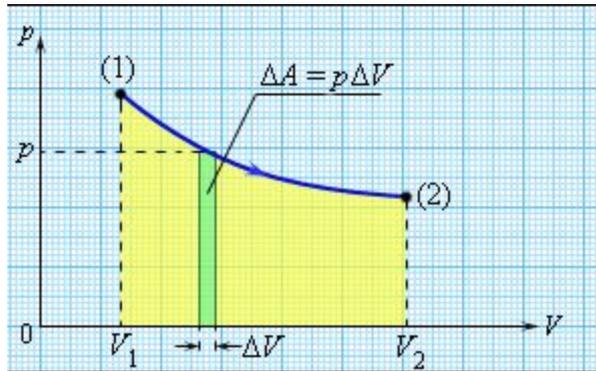
$$PV_{\mu} = RT$$

Термодинамика

Внутренняя энергия. Количество теплоты. Работа в термодинамике.

1. $U = U(T, V)$ – функция состояния

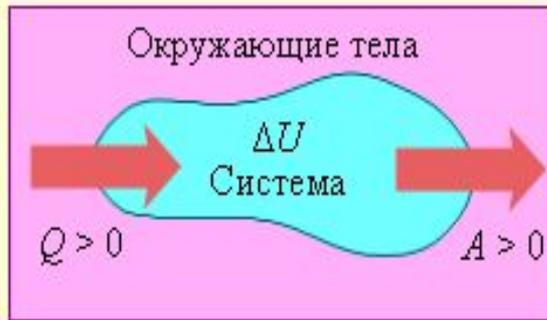
2. Работа газа при расширении



3 Количеством теплоты Q , полученным телом, называют изменение внутренней энергии тела в результате теплообмена.

Количество теплоты Q является энергетической величиной. В СИ количество теплоты измеряется в единицах механической работы – джоулях (Дж).

Первый закон термодинамики



Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими телами в результате теплообмена и совершаемой работы

Изменение ΔU внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты Q , переданной системе, и работой A , совершенной системой над внешними телами.

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.

О невозможности создания машины, способной совершать полезную работу без потребления энергии извне и без каких-либо изменений внутри самой машины. Такая гипотетическая машина получила название вечного двигателя (perpetuum mobile) первого рода.

Зачем нужно 2-ое начало?

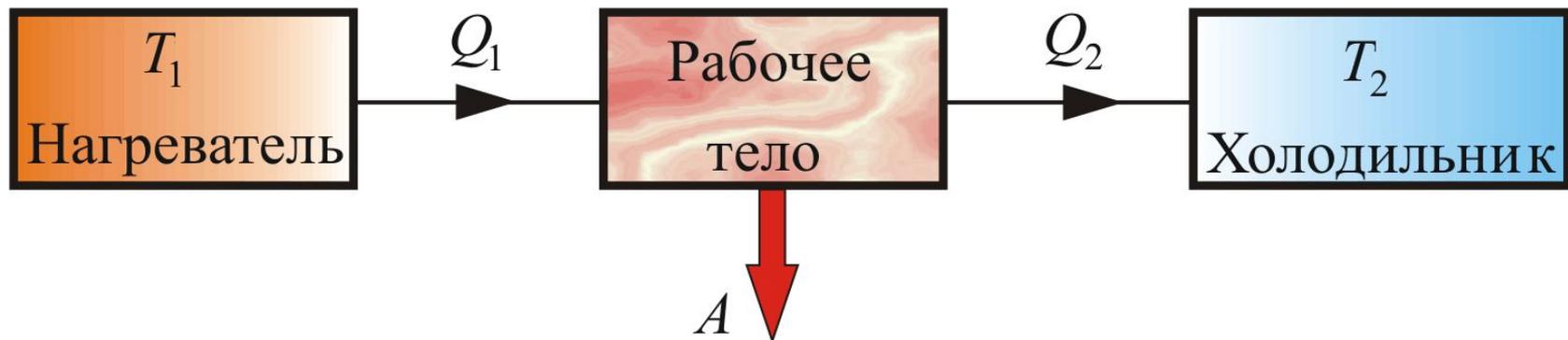
**Потому, что 1-ое начало не
запрещает непосредственно
передавать энергию от
холодного тела к горячему.**

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 $A = Q_1 - Q_2$.



A



$$A = Q_1 - Q_2.$$

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

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

Н. Карно в 1824 г. доказал, что *для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты* с различными температурами.

Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:

1. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является превращение **всей теплоты**, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина)

2. **Невозможен вечный двигатель второго рода** (формулировка Томпсона-Планка).

3. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является передача энергии **от холодного тела к горячему** (формулировка Клаузиуса).

Математической формулировкой второго начала является выражение

$$dS \geq 0$$

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

При обратимом процессе

$$dQ = TdS \quad (6.5.1)$$

При необратимом процессе, как доказал

Клаузиус

$$dS > dQ / T \quad (6.5.2)$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS \quad (6.5.3)$$

*Первое и второе начала термодинамики
в объединенной форме имеют вид:*

$$T dS \geq dU + dA. \quad (6.5.4)$$

Внутренняя энергия системы U равна сумме **свободной (F)** и **связанной энергии (TS)**:

$$U = F + TS$$

Связанная энергия – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – **это обесцененная часть внутренней энергии.**

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

Таким образом, **энтропия системы есть мера обесцененности ее энергии** (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

Термодинамические потенциалы

- **Внутренняя энергия:**

$$dU(S, V, n_i) = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Энтальпия:**

$$H(S, p, n_i) = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Энергия Гельмгольца:**

$$F(T, V, n_i) = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Энергия Гиббса:**

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (i = 1 \dots k).$$

- **Химический потенциал:** $\mu_i \equiv (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j \neq i}}$ — определяет перераспределение числа молей компонента в системе.

Применение первого закона термодинамики к изопроцессам в газах

1. В изохорном процессе ($V = \text{const}$) газ работы не совершает, $A = 0$.

2. В изобарном процессе ($p = \text{const}$)

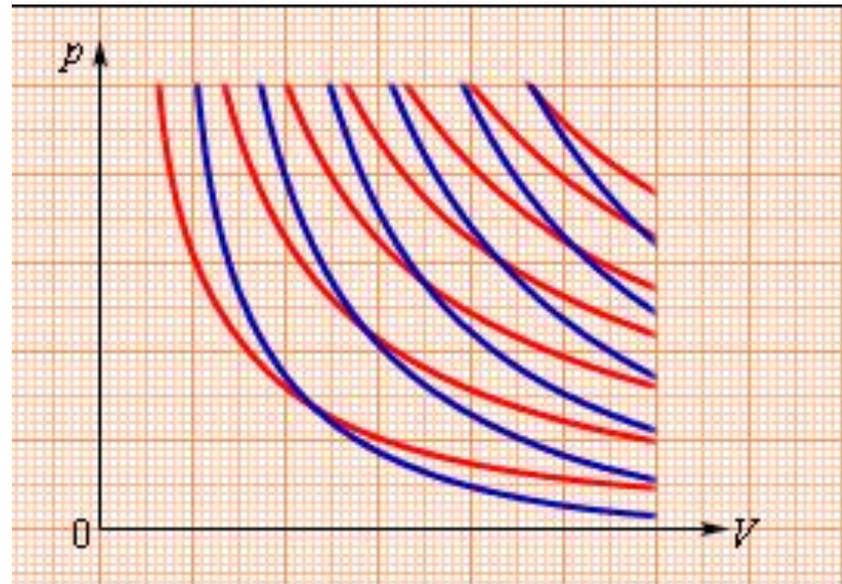
!! При изобарном расширении $Q > 0$ – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При изобарном сжатии $Q < 0$ – тепло отдается внешним телам. В этом случае $A < 0$. Температура газа при изобарном сжатии уменьшается, $T_2 < T_1$; внутренняя энергия убывает, $\Delta U < 0$.

3. В изотермическом процессе температура газа не изменяется, следовательно, не изменяется и внутренняя энергия газа, $\Delta U = 0$.

!!! Количество теплоты Q , полученной газом в процессе изотермического расширения, превращается в работу над внешними телами. При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.

4. В адиабатическом процессе $Q = 0$; поэтому первый закон термодинамики принимает вид $A = -\Delta U$,

т. е. газ совершает работу за счет убыли его внутренней энергии.



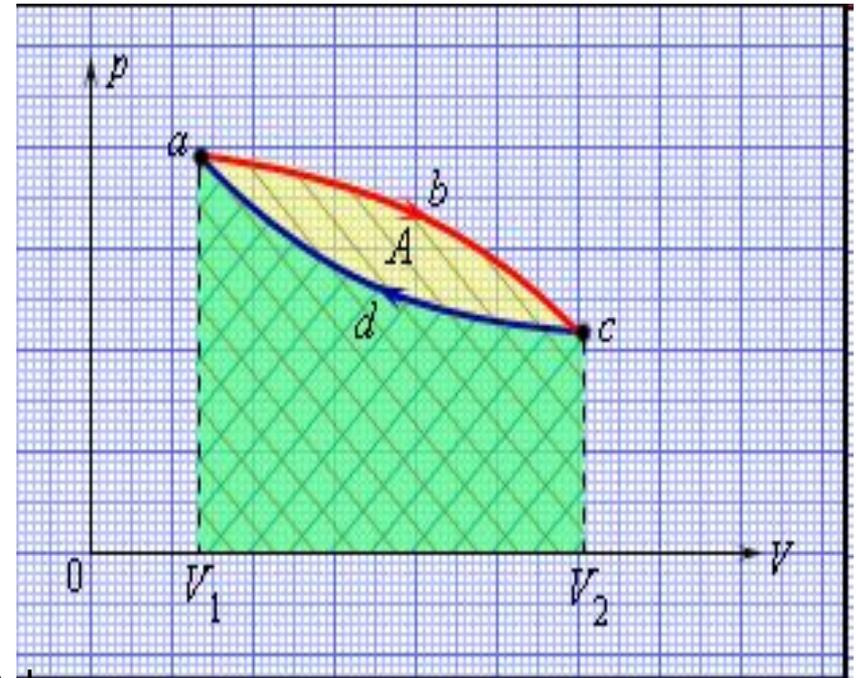
Тепловые двигатели. Термодинамические циклы. Цикл Карно

Полное количество теплоты Q ,
полученное рабочим телом за
цикл, равно

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|.$$

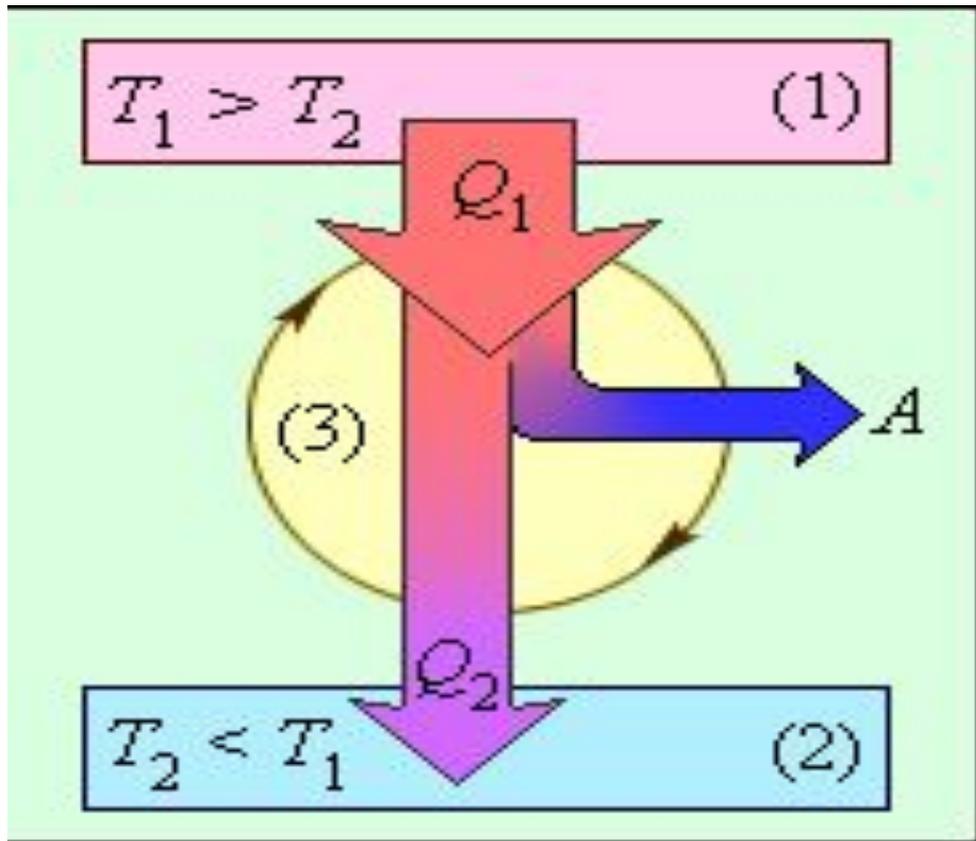
При обходе цикла рабочее
тело возвращается в
первоначальное состояние,
следовательно, изменение его
внутренней энергии равно
нулю ($\Delta U = 0$). Согласно
первому закону

термодинамики, $A = Q = Q_1 - |Q_2|$.



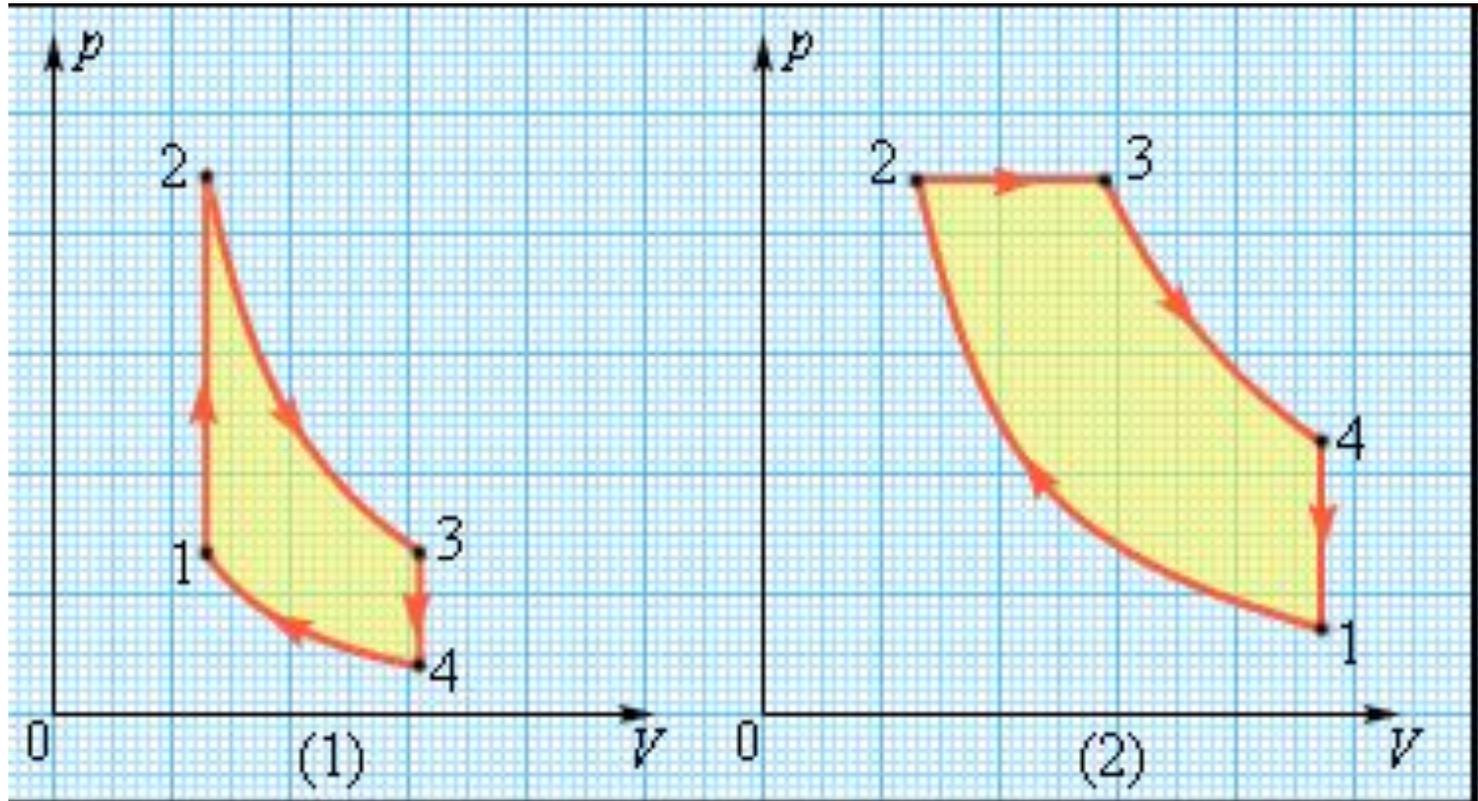
Работа A , совершаемая рабочим телом за цикл, равна полученному за цикл количеству теплоты Q . Отношение работы A к количеству теплоты Q_1 , полученному рабочим телом за цикл от нагревателя, называется коэффициентом полезного действия η тепловой машины:

Энергетическая схема тепловой машины



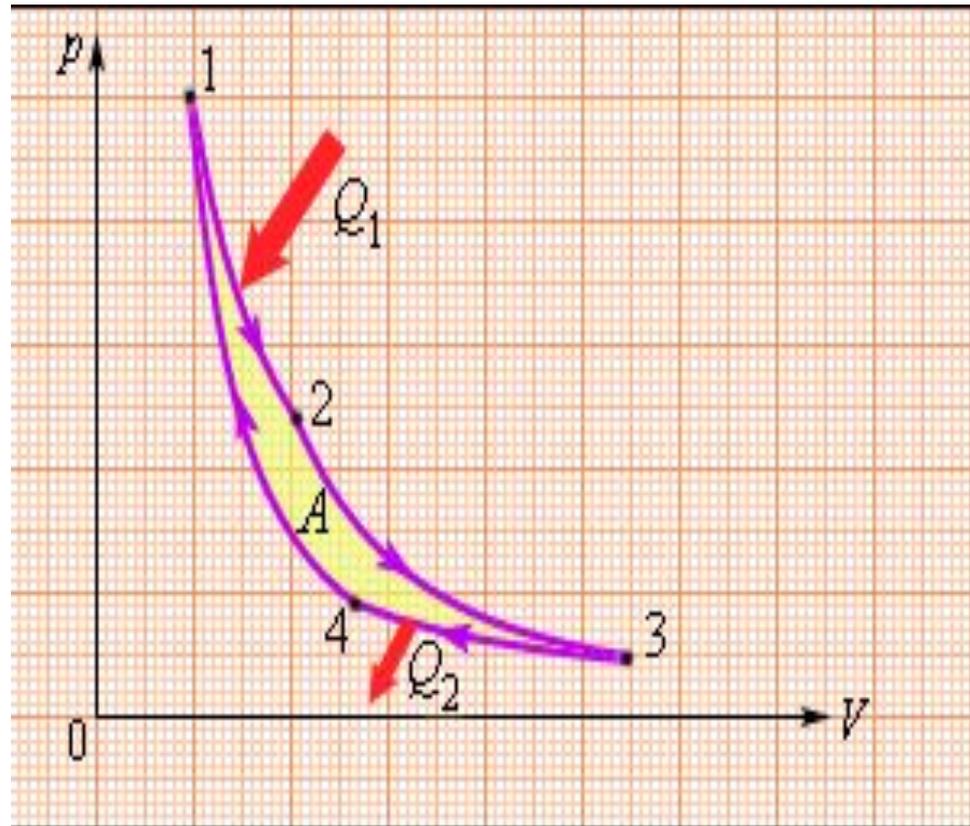
1 – нагреватель; 2 – холодильник; 3 – рабочее тело, совершающее круговой процесс. $Q_1 > 0$, $A > 0$, $Q_2 < 0$; $T_1 > T_2$

Циклы карбюраторного двигателя внутреннего сгорания (1)
и дизельного двигателя (2)

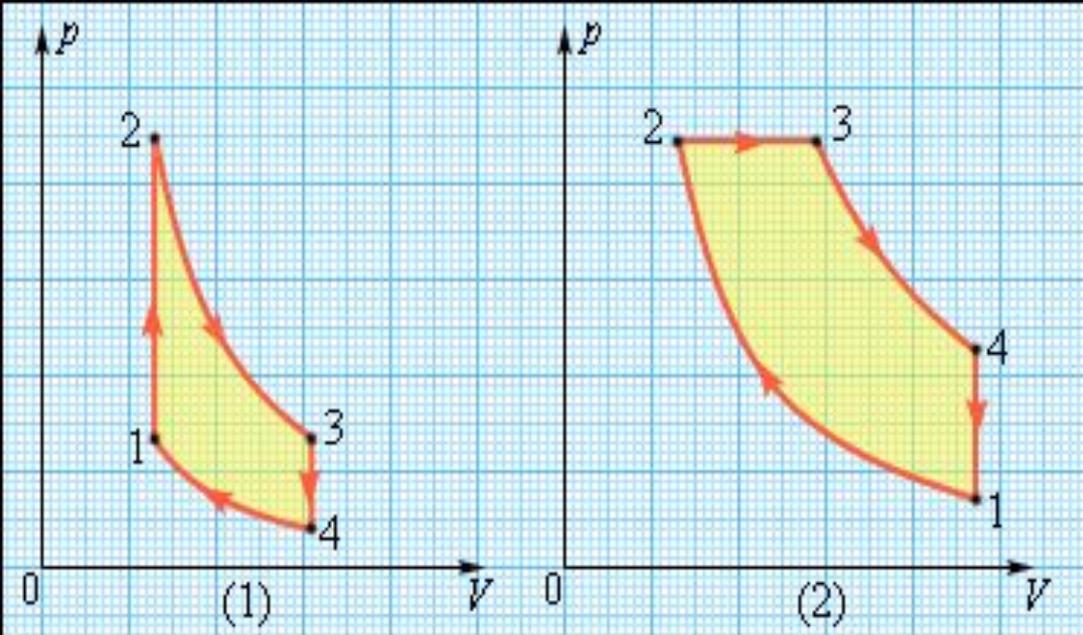


Реальный коэффициент полезного действия у карбюраторного двигателя порядка 30 %, у дизельного двигателя – порядка 40 %.

Цикл Карно

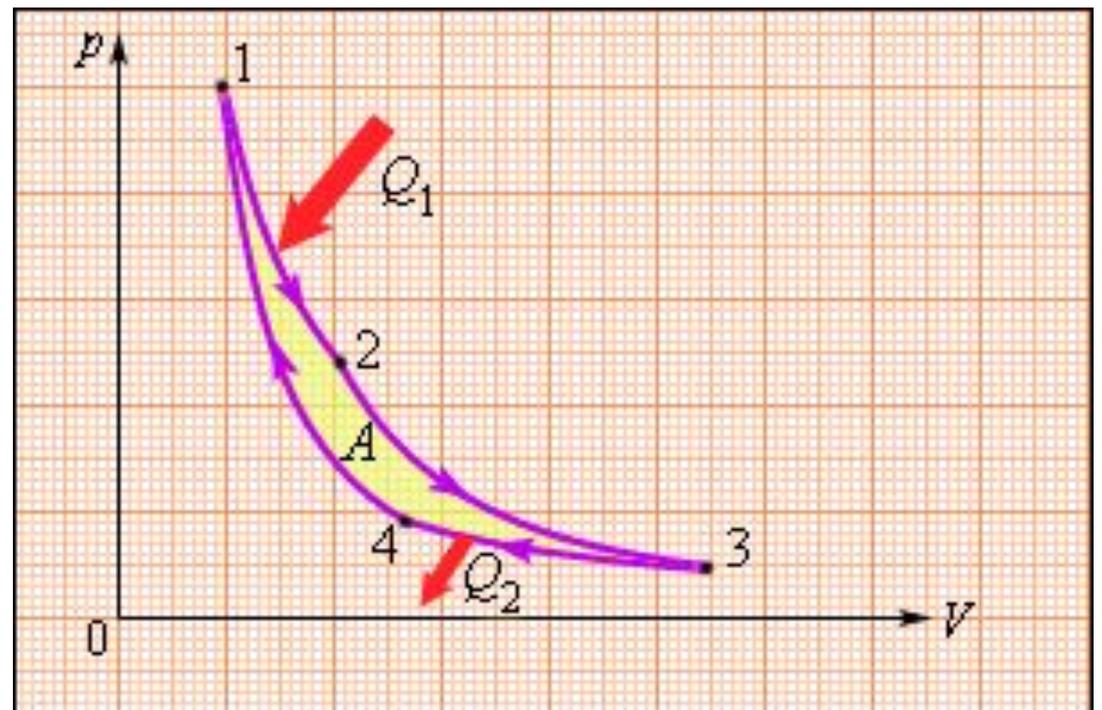


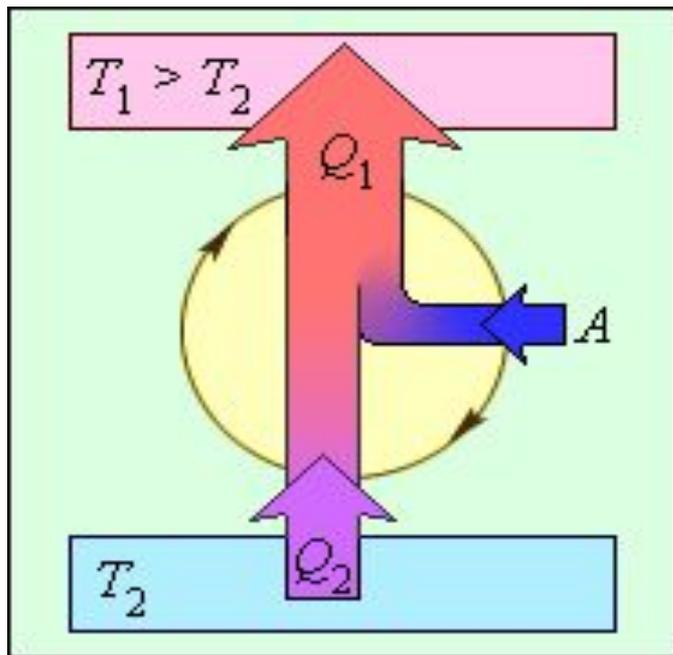
$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}.$$



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_{12} + A_{34}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

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

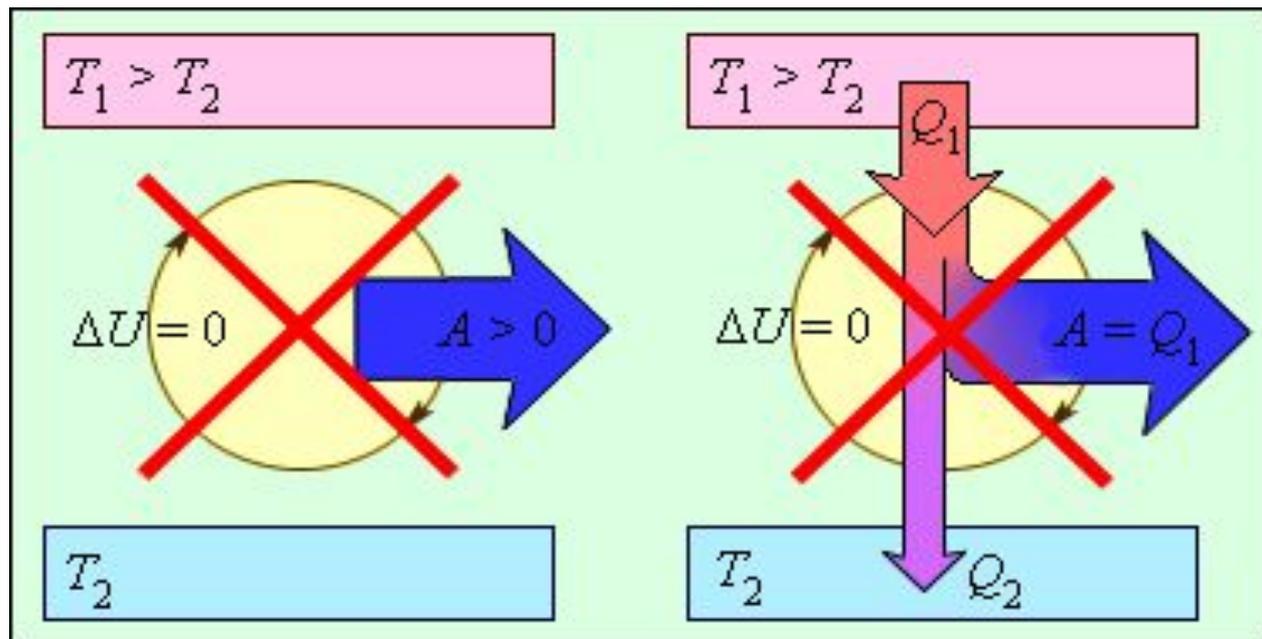




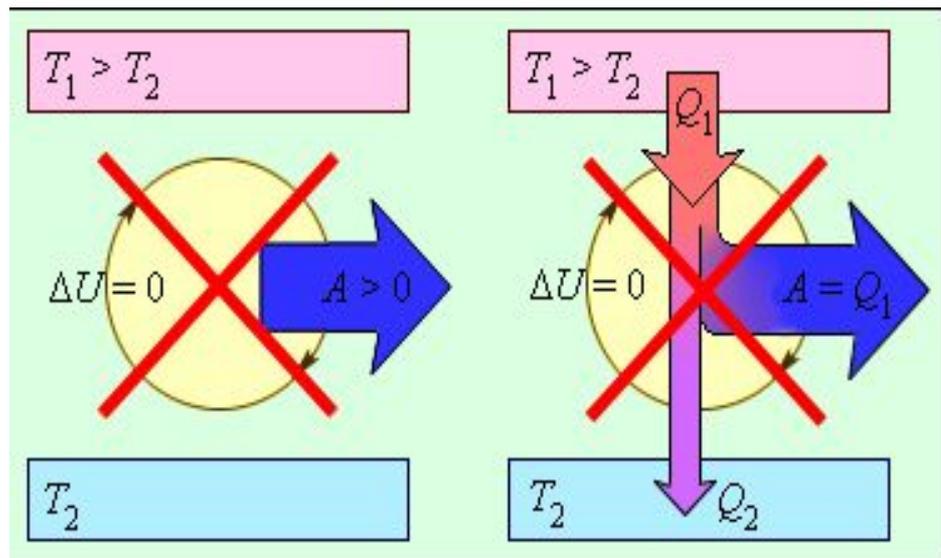
$$\beta_x = \frac{|Q_2|}{|A|},$$

$$\beta_x = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Циклически работающие тепловые машины, запрещаемые первым законом термодинамики:
 1 – вечный двигатель 1 рода, совершающий работу без потребления энергии извне;
 2 – тепловая машина с коэффициентом



Необратимость тепловых процессов. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии



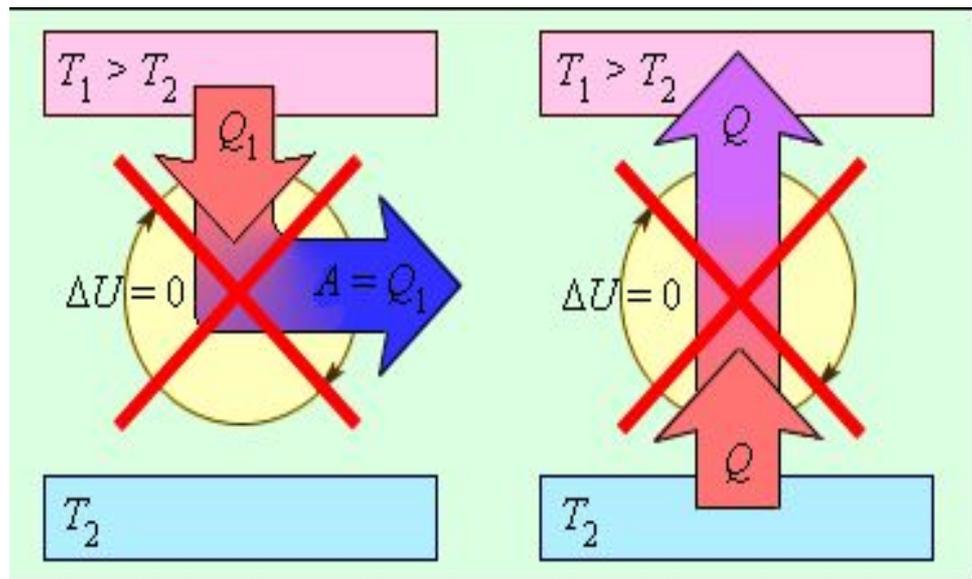
Циклически работающие тепловые машины, запрещаемые первым законом термодинамики: 1 – вечный двигатель 1 рода, совершающий работу без потребления энергии извне; 2 – тепловая машина с коэффициентом полезного действия $\eta > 1$

круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно) является единственным обратимым круговым процессом, при котором рабочее тело приводится в тепловой контакт только с двумя тепловыми резервуарами. Все остальные круговые процессы, проводимые с двумя тепловыми резервуарами, необратимы.

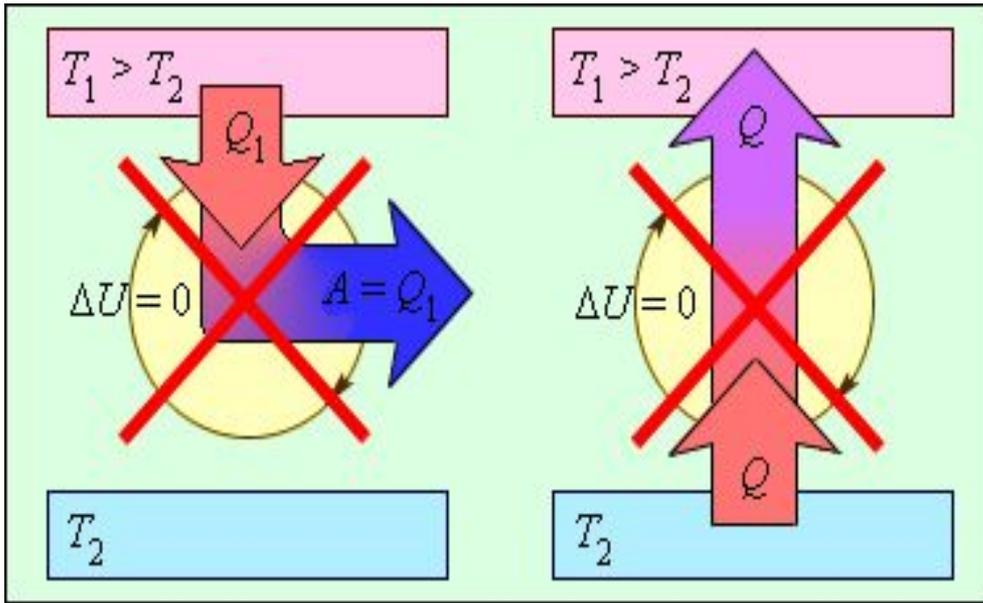
Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает **второй закон термодинамики**. Он может быть сформулирован в виде запрета на определенные виды термодинамических процессов.

1. Английский физик У. Кельвин 1851 г. В циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара. Гипотетическую тепловую машину, в которой мог бы происходить такой процесс, называют вечным двигателем второго рода.

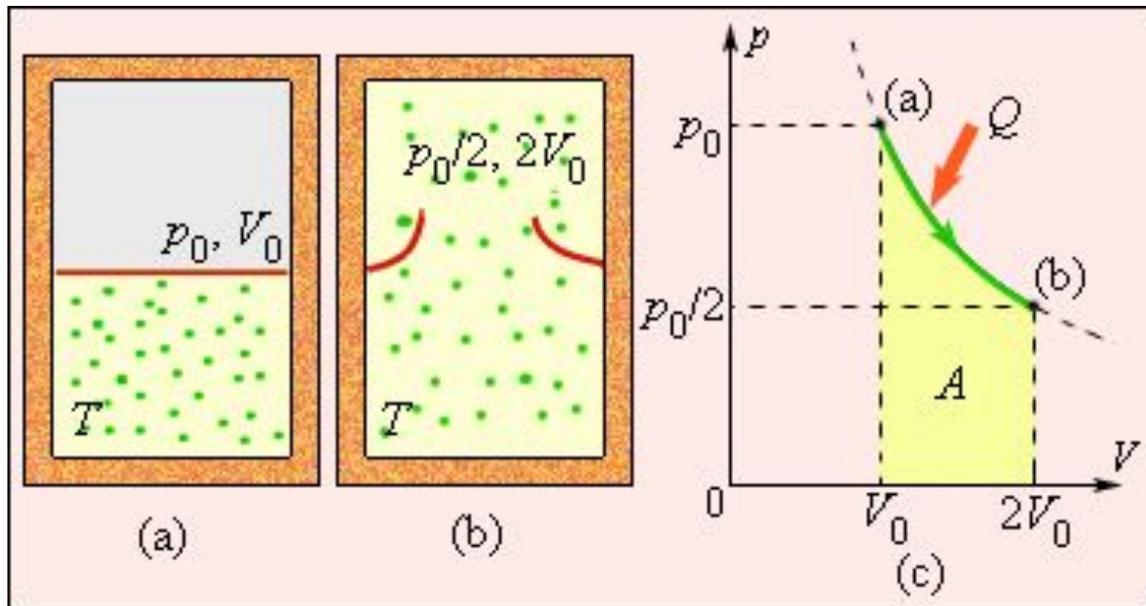
2. Немецкий физик Р. Клаузиус. Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.



Процессы, не противоречащие первому закону термодинамики, но запрещаемые вторым законом: 1 – вечный двигатель второго рода; 2 – самопроизвольный переход тепла от холодного тела к более теплomu (идеальная холодильная машина)



Процессы, не противоречащие первому закону термодинамики, но запрещаемые вторым законом: 1 – вечный двигатель второго рода; 2 – самопроизвольный переход тепла от холодного тела к более теплому (идеальная холодильная машина)



Расширение газа в «пустоту». Изменение энтропии $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{A}{T} > 0$, где $A = Q$ – работа газа при обратимом изотермическом расширении

На основании любой из формулировок второго закона термодинамики могут быть доказаны следующие утверждения, которые называются **теоремами Карно**:

1. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может быть больше, чем коэффициент полезного действия машины, работающей по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.
2. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от рода рабочего тела, а только от температур нагревателя и холодильника.

Таким образом, коэффициент полезного действия машины, работающей по циклу Карно, максимален.