

Лекция 8

Термодинамика

План

1. Предмет и задачи термодинамики.
2. Нулевое начало. Температура.
3. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Теплоёмкость.
4. Работа идеального газа в изопроцессах.
 - 1) Изохорический процесс
 - 2) Изобарический процесс. Уравнение Майера
 - 3) Изотермический процесс
5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам
 - 1) Изохорический процесс
 - 2) Изобарический процесс
 - 3) Изотермический процесс
 - 4) Адиабатический процесс (уравнение процесса, график, работа)
6. Круговой процесс (цикл). КПД цикла
7. Второе начало термодинамики
8. Обратимые и необратимые процессы
9. Цикл Карно. Теорема Карно.
10. Энтропия.
11. Изменение энтропии при изопроцессах с идеальным газом
12. T-S-диаграмма. Доказательство теоремы Карно
13. Свободная энергия
14. Энтальпия
15. Термодинамическая вероятность состояния системы (статистический вес). Статистический смысл второго начала термодинамики
16. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста
17. Теория тепловой смерти вселенной
18. Направленность физических процессов (стрела времени)
19. Энтропия и информация
20. Эволюция открытых систем. Синергетика

1. Предмет и задачи термодинамики.

Термодинамика изучает общие свойства макросистем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между состояниями. Термодинамика позволяет понять, какие процессы возможны, а какие – нет.

Отвлекаясь от движения тела как целого, термодинамика сосредотачивает внимание на изменениях внутреннего состояния тела, состояния термодинамической системы.

Начнём с примера. Приведём газ в закрытом сосуде в соприкосновение с более нагретым телом. Давление при постоянном объеме растёт, энергия газа

увеличивается, хотя никакой механической работы над газом не произведено. В таком случае говорят, что к системе подвели некоторое количество теплоты.

При теплообмене передача энергии происходит на микроскопическом уровне, при столкновениях молекул. Результат каждого отдельного столкновения предсказать невозможно. Но *в среднем*, с макроскопической точки зрения, при соударении энергичных молекул нагретого тела со стенками сосуда с газом энергия переходит от нагретого тела к газу. В результате тепловая энергия обязательно перетекает от горячего тела к газу.

При получении различных соотношений (например, выражение $p = \frac{2}{3} n \cdot \langle E \rangle$) приходится определять средние значения, отказываясь, от рассмотрения мгновенных состояний системы. Таким образом, молекулярная теория тепловых процессов является не чисто механической, а статистической.

Из-за успехов Ньютоновской механики в 19 веке появилось представление о возможности объяснения всех явлений природы на основе общих принципов механики (механицизм). Устанавливая связь между молекулярным движением и тепловыми явлениями, приходили к ошибочному выводу, что термодинамика сводится к механике, что теплота есть частный случай механического движения, что между тепловым и механическим движением нет качественного различия. Казалось, что пользуясь законами Ньютона и зная начальные координаты и импульсы всех частиц, можно предсказать поведение каждой частицы в любой момент времени как в прошлом, так и в будущем, - ведь законы Ньютона обратимы во времени. Оказалось, что это принципиально невозможно, и не только потому, что частиц безумно много и задача эта технически неосуществима.

Тепловые процессы необратимы: теплота переходит от более нагретого к менее нагретому, но никогда наоборот. Ньютоновская механика принципиально не может объяснить необратимость процессов; сведение термодинамики к механике оказывается невозможным. Теплота представляет собой особую форму движения материи. Хотя теплота и связана с молекулярным механическим движением, но этим не исчерпывается ее сущность.

В механике переменными являются координаты и импульсы (скорости) частиц. В термодинамике такое описание оказалось неприемлемым. В число переменных (параметров) в термодинамике потребовалось ввести температуру как степень нагретости тела.

Для определения состояния системы в термодинамике используются параметры (термодинамические переменные) – давление, объём, температура, масса – то, что можно измерить на опыте.

Параметры, зависящие от количества вещества в системе, называются *экстенсивными*, – это объём V , масса m , количество вещества (число молей)

$\nu = \frac{m}{\mu}$, энергия. Параметры, не зависящие от количества вещества в системе, называются *интенсивными*, – это температура T , давление p .

Параметры системы не являются независимыми друг от друга, они связаны уравнением состояния. **Уравнением состояния** называется уравнение вида $f(p, V, T) = 0$, связывающее параметры системы и описывающее её поведение.

В основе термодинамики лежат основанные на опыте законы (начала) термодинамики.

Таким образом, **термодинамика основывается на опыте**. В ней нет моделей, теоретических предположений о строении вещества или о механизме процессов. Свойства вещества – теплоёмкость, температурные коэффициенты объёмного и линейного расширения, и т.д. – определяются из опыта.

2. Закон теплового равновесия (нулевое начало термодинамики).

Понятие теплового равновесия является одним из главнейших исходных термодинамических понятий.

Опыт показывает, что **если системы 1 и 2 находятся в тепловом равновесии с системой 3, то системы 1 и 2 будут также в тепловом равновесии друг с другом**. Значение этого закона заключается в том, что он приводит к выводу о существовании **температуры** как характеристики теплового равновесия системы. Температура есть присущая каждому состоянию равновесия интенсивная величина. У всех систем, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, температуры одинаковы. Наоборот, у систем, не находящихся между собой в тепловом равновесии, температуры различны.

Температура определяет направление перехода теплоты, то есть выступает как мера нагретости тела.

Закон теплового равновесия называли нулевым началом термодинамики, поскольку он был предложен после третьего начала, хотя должен занимать в ряду этих основных законов первое место.

3. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Теплоёмкость.

Одно из важных понятий – внутренняя энергия системы U .

Внутренняя энергия тела – это полная энергия тела, за исключением кинетической энергии движения тела как целого (движения центра масс и вращения тела как целого) и потенциальной энергии тела во внешних полях.

В процессах важна не величина самой внутренней энергии, а её изменение в данном процессе.

Внутренняя энергия системы – это функция состояния, то есть однозначно определяется состоянием системы. Изменение внутренней энергии системы в каком-либо процессе не зависит от пути перехода, а только от начального и конечного состояния; а в замкнутом процессе, когда система возвращается в исходное состояние, изменение внутренней энергии равно нулю.

Внутреннюю энергию системы можно изменить за счёт:

- 1) совершения над системой работы;
- 2) сообщения системе теплоты.

(Считаем, что система не обменивается веществом с окружающей средой.)

По закону сохранения энергии

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q + \delta A_{\text{внешних сил}} \\ \Delta U &= \Delta Q + \Delta A_{\text{внешних сил}}\end{aligned}\quad (8.1)$$

Работа самой системы над внешними телами $\delta A = -\delta A_{\text{внешних сил}}$, тогда

$$\begin{aligned}\delta Q &= \delta A + dU \\ \Delta Q &= \Delta A + \Delta U\end{aligned}\quad (8.2)$$

Соотношения (8.1) и (8.2) – **первое начало термодинамики**:

Количество теплоты, сообщённое системе, идёт на приращение её внутренней энергии и на работу системы против внешних сил.

Теплота Q и работа A не являются функциями состояния системы, это – способы обмена энергией. Эти величины зависят от пути перехода, в отличие от изменения внутренней энергии; поэтому эти величины на бесконечно малом участке процесса не будут с точки зрения математики полными дифференциалами, и для них используются обозначения δQ и δA .

Теплоёмкостью тела называется количество теплоты, необходимое для его нагревания на 1 кельвин:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (8.3)$$

Размерность

$$[C_{\text{тела}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Удельная теплоёмкость – это теплоёмкость единицы массы вещества, то есть количество теплоты, которое нужно сообщить единице массы вещества для того, чтобы нагреть на 1 кельвин:

$$\begin{aligned}c &= \frac{\delta Q}{m \cdot dT}, \\ [c] &= \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.\end{aligned}\quad (8.4)$$

Связь между удельной теплоёмкостью и теплоёмкостью всего тела (системы):

$$c = \frac{\delta Q}{m \cdot dT} = \frac{C_{\text{тела}}}{m}.$$

Молярной теплоёмкостью называется теплоёмкость одного моля вещества. Иначе говоря, молярная теплоёмкость – это количество теплоты, которое нужно для нагревания одного моля вещества на один кельвин:

$$\begin{aligned}C &= \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT}, \\ [C] &= \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.\end{aligned}\quad (8.5)$$

Получим формулу связи между удельной и молярной теплоёмкостями:

$$C = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} = \frac{dQ}{\frac{m}{\mu} \cdot dT} = \frac{\mu \cdot dQ}{m \cdot dT} = \mu \cdot c,$$

$$C = \mu \cdot c. \quad (8.6)$$

$$c = \frac{C}{\mu}. \quad (8.6a)$$

4. Работа идеального газа при изменении объёма.

Рассмотрим идеальный газ в сосуде под поршнем площадью S . Давление газа равно p (рис.8.1).

При подъёме поршня на малую высоту dh сила давления газа

$$F = p \cdot S \quad (8.7)$$

совершит работу

$$\delta A = F \cdot dh. \quad (8.8)$$

$$\delta A = pS \cdot dh,$$

$$\delta A = p \cdot dV, \quad (8.9)$$

так как $dV = S \cdot dh$ – увеличение объёма газа.

Работа газа при переходе между состояниями 1 и 2 равна

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (8.10)$$

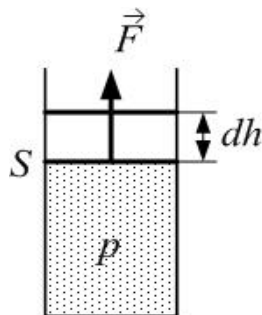


Рис.8.1

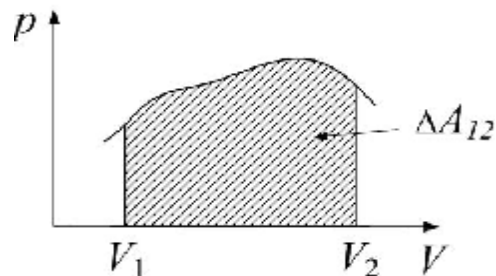


Рис.8.2

Работа равна площади под графиком $p = f(V)$ (рис.8.2).

Работа газа в изопроцессах

1) Изохорический процесс

$V = \text{const}$, следовательно, $dV = 0$, работа не совершается: $\delta A = p dV = 0$, $\Delta A = 0$.

2) Изобарический процесс

$p = \text{const}$

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta A_{12} = p \cdot \Delta V . \quad (8.11)$$

То же самое получим из графика рис.8.3 как площадь прямоугольника.
Из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$V = \frac{\nu \cdot R}{p} T = \text{const} \cdot T \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{dT} = \frac{\nu \cdot R}{p} \quad \Rightarrow \quad dV = \frac{\nu \cdot R}{p} \cdot dT$$

Отсюда работа из (8.9):

$$\delta A = p \cdot dV = p \cdot \frac{\nu \cdot R}{p} \cdot dT = \nu \cdot R \cdot dT$$

$$\delta A = \nu \cdot R \cdot dT . \quad (8.12)$$

То же самое можно получить в интегральном виде:

$$p \cdot V_1 = \nu \cdot R T_1$$

$$p \cdot V_2 = \nu \cdot R T_2$$

Тогда

$$\Delta A_{12} = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = \nu \cdot R T_2 - \nu \cdot R T_1 = \nu \cdot R (T_2 - T_1)$$

Или:

$$\Delta A_{12} = \nu \cdot R \cdot \Delta T . \quad (8.12a)$$

Соотношение (8.12) проясняет смысл универсальной газовой постоянной R :

$$R = \frac{\Delta A_{12}}{\nu \cdot \Delta T} ; \quad R = \frac{\delta A}{\nu \cdot dT}$$

универсальная газовая постоянная численно равна работе одного моля идеального газа при изобарном нагревании на 1 кельвин.

3) Изотермический процесс

$$T = \text{const}$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим давление и подставим в (8.10):

$$p \cdot V = \nu \cdot R T$$

$$p = \frac{\nu \cdot R T}{V}$$

$$\Delta A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu \cdot R T}{V} dV = \nu \cdot R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV ,$$

$$\Delta A_{12} = \nu \cdot R T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.13)$$

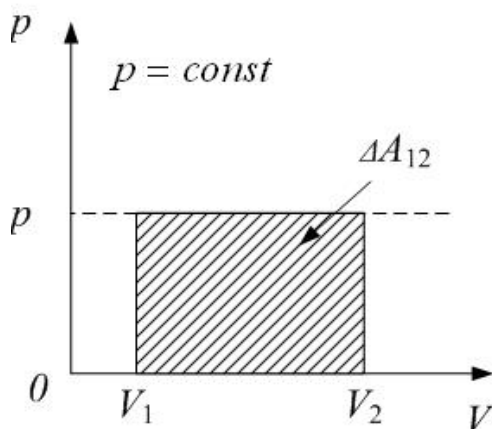


Рис.8.3

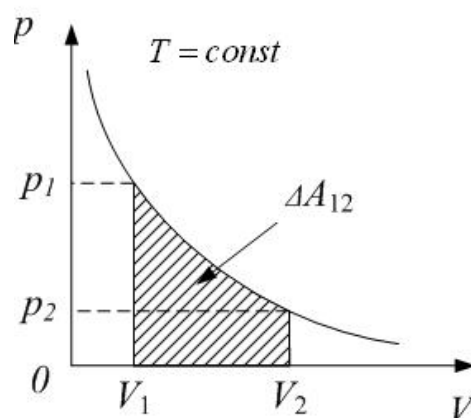


Рис.8.4

Уравнение процесса: $p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$; тогда

$$\Delta A_{12} = \nu \cdot RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8.14)$$

5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам с идеальным газом

Первое начало: $\delta Q = \delta A + dU$

1) Изохорический процесс

$$V = \text{const} \Rightarrow \delta A = 0, \Delta A = 0$$

$$\delta Q = \delta A + dU = dU. \quad (8.15)$$

Тогда молярная теплоёмкость при постоянном объёме (см. (8.5)):

$$C_V = \frac{dU}{\nu \cdot dT}; \quad (8.16)$$

или

$$dU = \nu \cdot C_V \cdot dT, \quad (8.17)$$

Откуда получим, что внутренняя энергия

$$U = \nu \cdot C_V \cdot T. \quad (8.18)$$

Количество теплоты, переданной газу при постоянном объёме:

$$\delta Q = \nu \cdot C_V \cdot dT, \quad \Delta Q = \Delta U = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T. \quad (8.19)$$

2) Изобарический процесс ($p = \text{const}$)

По первому началу:

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

Из (8.12) и (8.17):

$$\begin{cases} \delta A = \nu \cdot R \cdot dT \\ dU = \nu \cdot C_V \cdot dT \end{cases} \Rightarrow \delta Q = \delta A + dU = \nu \cdot R \cdot dT + \nu \cdot C_V \cdot dT$$

$$\delta Q = \nu \cdot (R + C_V) \cdot dT = \nu \cdot C_p \cdot dT, \quad (8.20)$$

где C_p – молярная теплоёмкость при постоянном давлении по определению (8.5)

$$C_p = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} \quad (8.21)$$

равна

$$C_p = R + C_V. \quad (8.22)$$

Соотношение (8.22) – это **уравнение Майера**. Теплоёмкость при постоянном объёме оказывается меньше, так как газ не совершает работу, и для нагревания газа на 1 К теплоты требуется меньше: как раз на величину R , имеющей смысл работы одного моля газа при постоянном давлении.

В термодинамике для характеристики газа часто используют величину γ – **показатель Пуассона** (показатель адиабаты). По определению, он **равен отношению теплоёмкости газа при постоянном давлении к теплоёмкости при постоянном объёме**:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad (8.23)$$

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \gamma - 1 \Rightarrow C_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad (8.24)$$

и из (8.17) и уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$U = \nu \cdot C_V \cdot T = \frac{1}{\gamma - 1} \nu \cdot R \cdot T = \frac{pV}{\gamma - 1}. \quad (8.25)$$

Можно получить ещё несколько полезных соотношений. Так, при постоянном давлении

$$\begin{aligned} C_p &= \gamma \cdot C_V = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot R; \\ \Delta Q &= \nu \cdot C_p \cdot \Delta T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \nu \cdot R \cdot \Delta T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} p \cdot \Delta V = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \Delta A; \\ dU &= \nu \cdot C_V \cdot dT \Rightarrow \Delta U = \nu \cdot C_V \cdot \Delta T = \frac{1}{\gamma - 1} R \cdot \nu \cdot \Delta T; \\ \Delta U &= \frac{1}{\gamma - 1} p \cdot \Delta V = \frac{1}{\gamma - 1} \Delta A. \end{aligned}$$

В **изохорическом** процессе

$$\Delta Q = \Delta U = \nu \cdot \tilde{N}_V \cdot \Delta T = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \nu \cdot \Delta T = \frac{1}{\gamma - 1} \nu \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} (\nu \cdot RT_2 - \nu \cdot RT_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V - p_1 V) = \frac{1}{\gamma - 1} V \cdot \Delta p.$$

3) Изотермический процесс

$$T = \text{const}, \text{ следовательно, } dT = 0 \Rightarrow dU = \nu \cdot C_V \cdot dT = 0, \\ \Delta U = 0.$$

По первому началу термодинамики и из (8.10), (8.13):

$$\delta Q = \delta A + dU = \delta A = p \cdot dV;$$

или

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U = \Delta A + 0 = \nu \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu \cdot RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (8.26)$$

4) Адиабатический процесс

По определению, адиабатический процесс протекает без теплообмена с окружающей средой: система не получает и не отдаёт теплоты.

$$\delta Q = 0; \quad \Delta Q = 0.$$

Адиабатными процессами будут процессы, протекающие

- 1) в системе с хорошей теплоизоляцией;
- 2) очень быстрые процессы, – система не успевает обмениваться теплотой с окружающей средой за время протекания процесса.

Первое начало термодинамики для адиабаты:

$$\delta Q = \delta A + dU = 0 \Rightarrow \delta A = -dU \Rightarrow p \cdot dV = -\nu \cdot C_V \cdot dT$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона $p = \frac{\nu \cdot RT}{V}$, тогда

$$\frac{\nu \cdot RT}{V} \cdot dV = -\nu \cdot C_V \cdot dT \\ \frac{RT}{V} \cdot dV = -C_V \cdot dT$$

Поскольку $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ (8.24), то

$$\frac{RT}{V} \cdot dV = -\frac{R}{\gamma - 1} \cdot dT \\ \frac{T}{V} \cdot dV = -\frac{1}{\gamma - 1} \cdot dT$$

Разделяем переменные T и V :

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}.$$

Интегрируем:

$$(\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dT}{T} + const$$

$$(\gamma - 1) \ln V = - \ln T + const$$

Преобразуем:

$$(\gamma - 1) \ln V + \ln T = const$$

$$\ln V^{(\gamma-1)} + \ln T = const$$

$$\ln(T \cdot V^{(\gamma-1)}) = const$$

Откуда

$$T \cdot V^{(\gamma-1)} = const. \quad (8.27)$$

Это – уравнение Пуассона (уравнение адиабаты). Его можно записать по-другому, если воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$\begin{cases} T \cdot V^{(\gamma-1)} = const \\ \frac{p \cdot V}{T} = const \end{cases} \Rightarrow T \cdot V^{(\gamma-1)} \cdot \frac{p \cdot V}{T} = const \Rightarrow pV^\gamma = const. \quad (8.28)$$

$$\begin{cases} pV^\gamma = const \\ \left(\frac{p \cdot V}{T}\right)^{-\gamma} = const \end{cases} \Rightarrow p \cdot V^\gamma \cdot \left(\frac{p \cdot V}{T}\right)^{-\gamma} = const \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = const \quad (8.29)$$

График адиабаты (8.28) в осях p - V идёт несколько круче, чем изотермы (рис.8.5), поскольку показатель степени для V в (8.28) $\gamma > 1$, а для изотермы показатель степени V равен 1: $pV = const$. Адиабата пересекается с любой изотермой в единственной точке.

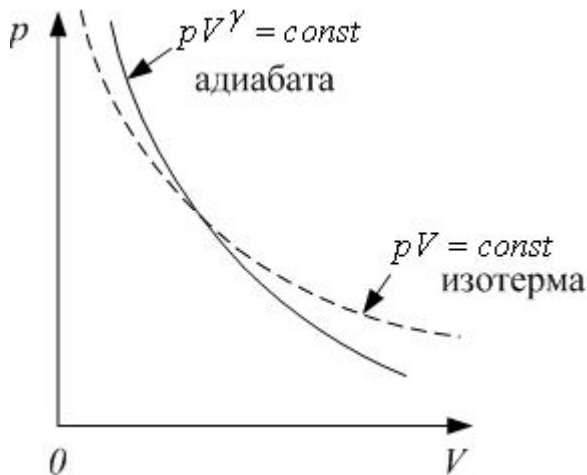


Рис.8.5

Найдём работу в адиабатическом процессе. По первому началу термодинамики

$$\Delta A_{12} = -\Delta U = -\nu \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1). \quad (8.30)$$

По (8.27)

$$T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1};$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Подставим T_2 в (8.30):

$$\Delta A_{12} = -\nu \cdot C_V \cdot \left(T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - T_1 \right)$$

$$\Delta A_{12} = \nu \cdot C_V \cdot T_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \nu \cdot \frac{R}{\gamma-1} \cdot T_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right),$$

так как по (8.24) $C_V = \frac{R}{\gamma-1}$. Далее, $\nu RT_1 = p_1 V_1$, тогда

$$\Delta A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (8.31)$$

6. Круговой процесс (цикл). КПД цикла

Рассматривается **цикл – замкнутый процесс**, при котором система, пройдя ряд последовательных состояний, возвращается в исходное состояние. Именно замкнутые циклы представляют практический интерес, так как непрерывно действующая тепловая машина должна работать периодически. Назначение тепловой машины – совершение механической работы за счёт тепловой энергии. Таким образом, кроме **рабочего тела**, совершающего циклический процесс,

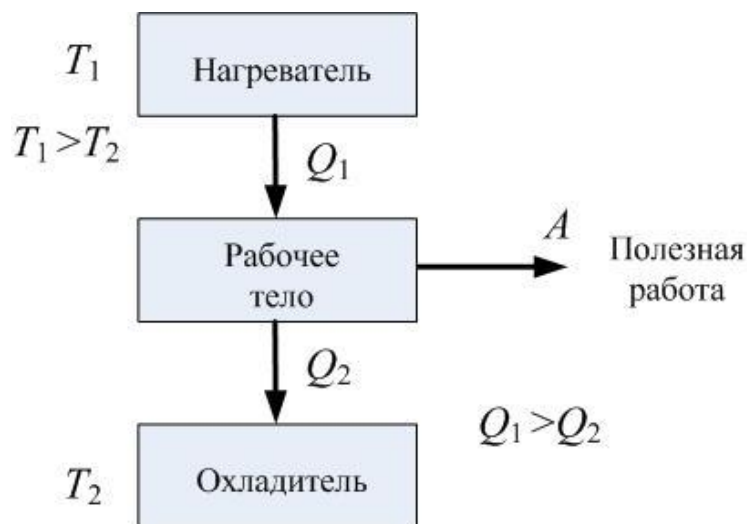


Рис.8.6

должен быть резервуар теплоты – **нагреватель**, из которого рабочее тело будет черпать теплоту. Опыт показывает, что этих двух составных частей для работы тепловой машины недостаточно: чтобы рабочее тело возвращалось в исходное состояние, совершив некоторую работу, и цикл мог повторяться, обязательно требуется наличие охладителя (**холодильника**), которому рабочее тело передаёт некоторое количество теплоты (рис.8.6). Роль охладителя может играть

окружающая среда.

Замкнутый процесс на любой диаграмме состояний изображается замкнутой кривой, так как рабочее тело возвращается в исходное состояние. Цикл называется **прямым**, если в осях p - V обход цикла совершается по часовой стрелке (рис.8.7); так работает **тепловая машина**. Если обход цикла совершается против часовой стрелки (рис.8.8), то цикл называется **обратным**. Так работает **холодильная установка**, назначение которой – поддержание низкой температуры в холодильной камере, то есть отвод тепла от более холодного тела к более нагретому; при этом должна затрачиваться некоторая работа. Обратные циклы в этой лекции рассматриваться не будут.

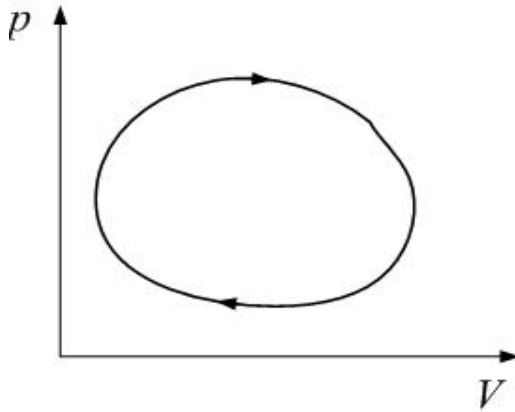


Рис.8.7

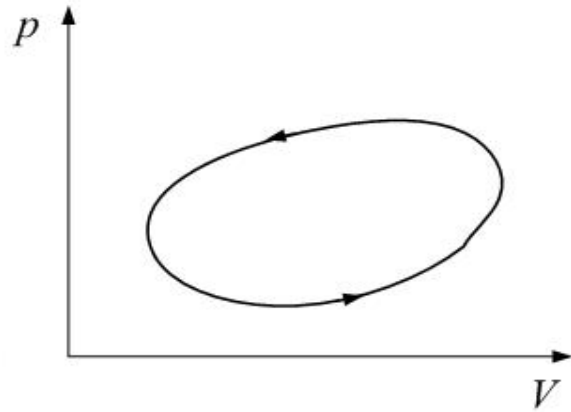


Рис.8.8

Разобьём **прямой** цикл (рис.8.9) на два процесса:

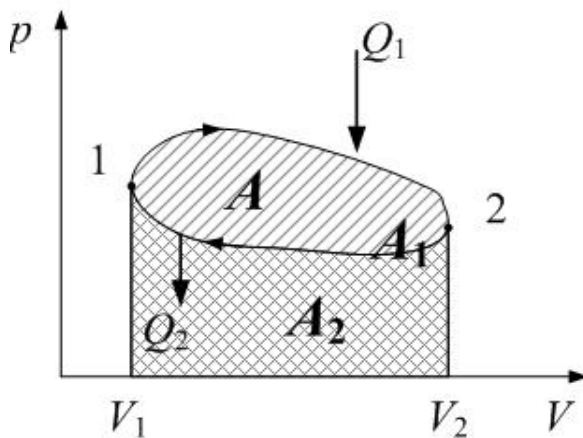


Рис.8.9

1) расширения от минимального объёма V_1 до максимального V_2 ($1 \rightarrow 2$);

2) сжатия ($2 \rightarrow 1$).

Работа A_1 , совершённая системой на участке $1 \rightarrow 2$, положительна и равна площади под графиком процесса – это вся заштрихованная фигура на рис. 8.9. При этом система получает от нагревателя количество теплоты Q_1 , которое по первому началу термодинамики равно сумме работы A_1 и приращения внутренней энергии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$Q_1 = A_1 + \Delta U_{12} = A_1 + (U_2 - U_1). \quad (8.32)$$

На участке $2 \rightarrow 1$ происходит уменьшение объёма, внешние силы совершают над системой положительную работу A_2 , равную площади под участком 2-1 (двойная штриховка). Работа самой системы отрицательна ($-A_2 < 0$). Система на этом участке отдаёт охладителю теплоту Q_2 ($Q_2 > 0$), а получает отрицательное количество теплоты, равное ($-Q_2$). По первому началу термодинамики

$$-Q_2 = -A_2 + \Delta U_{21} = -A_2 + (U_1 - U_2) \quad (8.33)$$

Объединяя (8.32) и (8.33), найдём количество теплоты, полученное системой за весь цикл:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_1 - Q_2 \\ \Delta Q &= A_1 - A_2 + (\Delta U_{12} + \Delta U_{21}) \\ \Delta Q &= A_1 - A_2. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Система вернулась в исходное состояние, и полное изменение внутренней энергии равно нулю, так как внутренняя энергия является функцией состояния системы:

$$\Delta U_{121} = \Delta U_{12} + \Delta U_{21} = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0.$$

Работа A , совершённая за весь цикл, равна разности модулей работ на участках $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$. Она равна площади внутри цикла (рис.8.8, косая штриховка). Таким образом, за цикл в работу преобразуется количество теплоты, равное разности теплот: полученной от нагревателя и отданной охладителю:

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2 = \Delta Q. \quad (8.35)$$

Коэффициент полезного действия (КПД) цикла, по определению, равен отношению работы A , совершённой за цикл, ко всей затраченной тепловой энергии Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (8.36)$$

Из (8.35) получим:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (8.37)$$

Отсюда видно, что КПД любого цикла не превышает единицы. Это – закон сохранения энергии: нельзя получить полезную работу больше, чем затраченная тепловая энергия, то есть нельзя построить вечный двигатель первого рода.

7. Второе начало термодинамики

Возникает вопрос: а нельзя ли построить тепловую машину, которая ВСЮ полученную от нагревателя теплоту превращает в работу, то есть машину с КПД=1 (вечный двигатель второго рода)? Закон сохранения энергии это не запрещает. Обобщение большого экспериментального материала привело к выводу, что это невозможно, – в этом и состоит **второе начало термодинамики**.

Есть несколько эквивалентных формулировок этого экспериментального закона. Самая простая формулировка уже приведена:

1) Невозможен вечный двигатель II рода.

Или, то же самое, в формулировке Томсона (лорда Кельвина):

2) **Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.** Под «единственностью результата» подразумевается, что в окружающей среде при этом не происходит никаких изменений.

Теплота и работа не эквивалентны в том смысле, что ВСЯ работа может быть превращена в теплоту, но ВСЯ теплота в работу превращена быть не может.

Формулировка Клаузиуса:

3) **Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от более холодного тела к более нагретому.**

Конечно, передать теплоту от более холодного к нагретому можно (иначе не могли бы работать никакие холодильники), но при такой передаче теплоты обязательно приходится совершать работу.

4) **Без совершения работы невозможно отбирать теплоту от холодных тел и передавать более нагретым.**

5) **Теплота сама собой может переходить только от нагретого к холодному.**

Очевидно, что последние три формулировки эквивалентны друг другу, а самая последняя формулировка очевидна: она доказывается нашим повседневным опытом. Докажем, что формулировки Томсона и Кельвина эквивалентны. Доказательство от противного: допустим, что теплота Q_2 , отданная холодильнику тепловой машины, без совершения работы передаётся нагревателю. Следовательно, при циклической работе тепловая машина в конце концов это количество теплоты превратит в работу, - получаем вечный двигатель II рода.

8. Обратимые и необратимые процессы

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может проходить как в прямом, так и в обратном направлении; при этом после возвращения системы в исходное состояние в окружающей среде и в самой системе не происходит никаких изменений.

Равновесный (квазистатический) процесс представляет собой непрерывную последовательность равновесных состояний. Любая точка такого процесса – состояние равновесия, из которого система может идти как в прямом, так и в обратном направлении. Отсюда следует, что любой равновесный процесс обратим.

Только термодинамически равновесные процессы можно изображать графически, потому что для неравновесной системы значение параметров, например, температуры или концентрации, объёму неодинаково, а для всей системы является неопределённой величиной. Процессы, происходящие в таких системах, могут быть изображены графически только приближённо, по усреднённым значениям параметров.

Можно привести пример обратимого процесса из механики – абсолютно упругое соударение. Если заменить переменную времени t на $-t$, то при абсолютно упругом ударе начальные и конечные скорости тел просто поменяются ролями. Законы Ньютона обратимы.

Обратимые процессы – идеализация. Все реальные процессы в той или иной степени необратимы из-за трения, диффузии, теплопроводности. Все явления переноса – необратимые процессы. Теплота сама собой может переходить только от горячего к холодному, но никогда наоборот. Ещё пример необратимого процесса: абсолютно неупругое соударение, при котором механическая энергия превращается частично или полностью в теплоту.

Обратимые процессы наиболее экономичны, система при таких процессах совершает максимальную работу, а КПД оказывается максимальным.

9. Цикл Карно. Теорема Карно.

Попробуем создать тепловую машину, при работе которой используются только обратимые процессы.

Обратимым может быть адиабатный процесс – теплопередачи там нет вообще; работа внешних сил идёт на приращение внутренней энергии или наоборот, работа системы совершается за счёт убыли внутренней энергии системы, и эти процессы обратимы.

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U = 0;$$

$$\Delta A = -\Delta U.$$

Но теплопередачу от нагревателя как-то надо осуществить, иначе за счёт какой тепловой энергии мы получим полезную работу? Обратимый процесс теплопередачи между двумя телами можно осуществить в изотермическом процессе, если температура обоих тел равна. Тогда безразлично, в какую сторону течёт поток теплоты. Но такой процесс будет и бесконечно медленным.

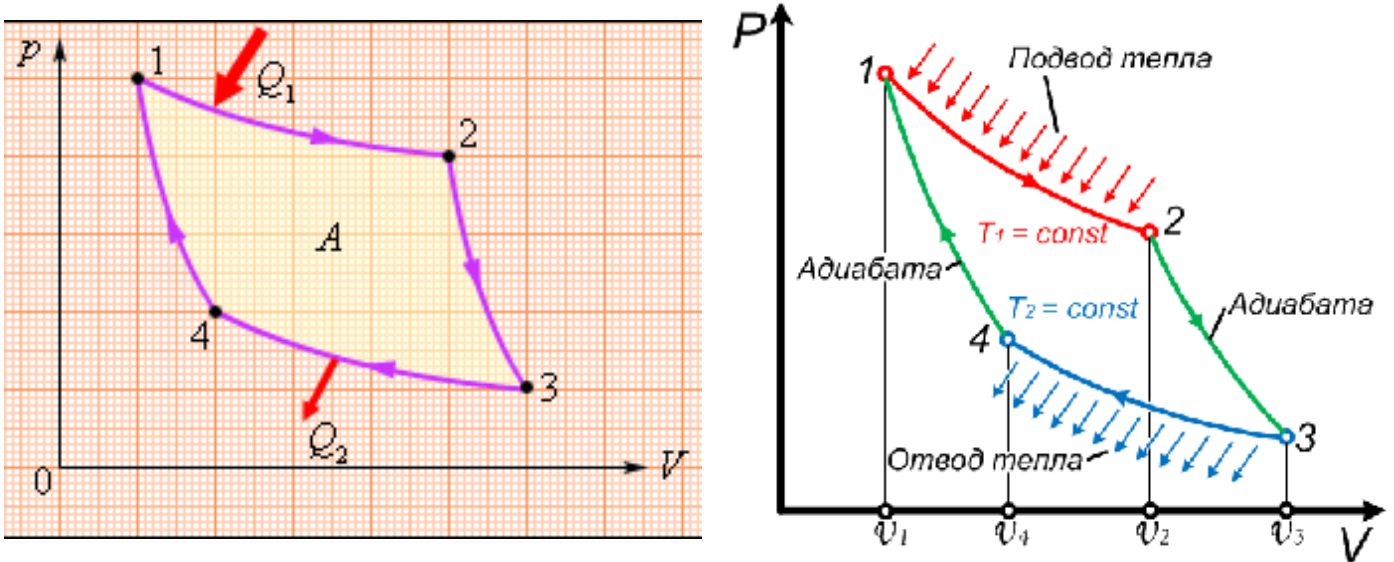


Рис.8.10

В цикле Карно (рис.8.10 и 8.11) идеальный газ проходит цикл, состоящий из двух адиабат (2-3 и 4-1) и двух изотерм (1-2 и 3-4).

1-2 – изотермическое расширение от объёма V_1 до V_2 ; при этом газ находится в контакте с нагревателем при температуре T_1 ;

2-3 – адиабатическое расширение от объёма V_2 до V_3 ; конечная температура газа равна температуре охладителя T_2 ;

3-4 – изотермическое сжатие от объёма V_3 до V_4 ; при этом газ находится в контакте с охладителем при температуре T_2 ;

4-1 – адиабатическое сжатие от объёма V_4 до V_1 ; конечная температура газа равна температуре нагревателя T_1 .

Для изотермических процессов:

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

$$Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Для адиабатических процессов:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1};$$

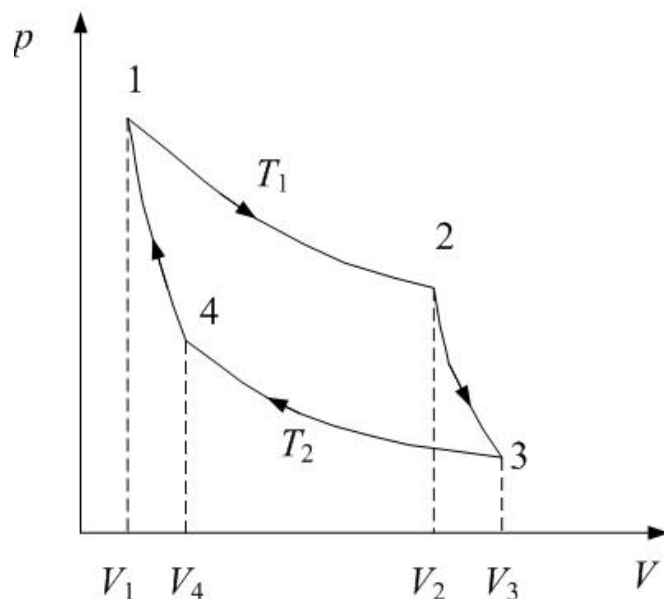


Рис.8.11

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Тогда из последних двух равенств:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Отсюда КПД цикла Карно равен:

$$\eta_K = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Доказана первая часть теоремы Карно:

1) КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и охладителя:

$$\eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.38)$$

Сформулируем две другие части теоремы Карно, а докажем их позже.

2) КПД любого обратимого цикла не больше КПД цикла Карно с теми же температурами нагревателя и охладителя:

$$\eta_{обр.} \leq \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.39)$$

3) КПД любого необратимого цикла меньше КПД цикла Карно с теми же температурами нагревателя и охладителя:

$$\eta_{необр.} < \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.40)$$

10. Энтропия.

Определение энтропии

Понятие энтропии было введено Клаузиусом. Энтропия – это одна из функций состояния термодинамической системы. Функция состояния – это такая величина, значения которой однозначно определяются состоянием системы, а изменение функции состояния при переходе системы из одного состояния в другое определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависят от пути перехода.

Внутренняя энергия U – функция состояния. Внутренняя энергия идеального газа равна $U = \nu \cdot C_V \cdot T$, и её изменение определяется только начальной и конечной

температурами: $\Delta U = \nu \cdot C_V \cdot (T_2 - T_1)$. Величина C_V – это молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме.

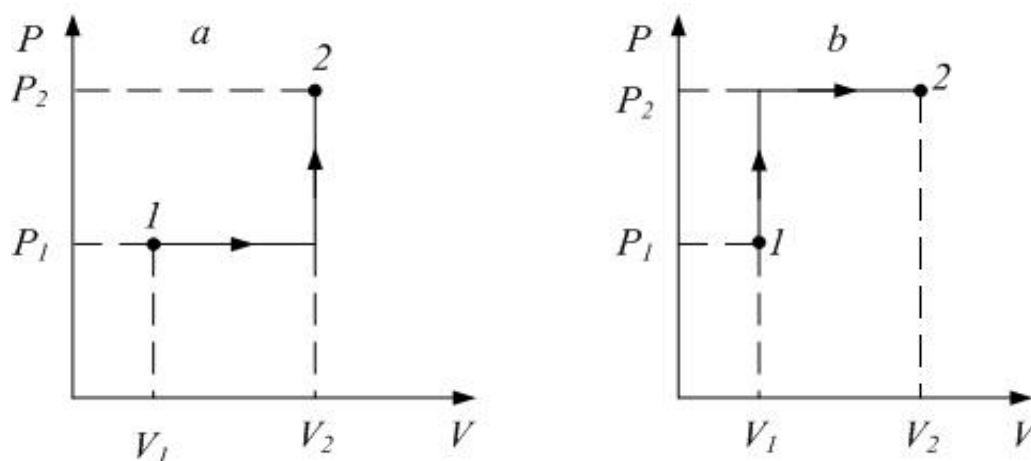


Рис.8.12

Количество теплоты Q и работа A не являются функциями состояния: они зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Например, пусть идеальный газ переходит из состояния 1 в состояние 2, совершив последовательно сначала изобарный процесс, затем – изохорный (рис.8.12, *a*). Тогда совершённая за весь процесс работа равна $\Delta A_a = P_1(V_2 - V_1)$. Пусть теперь из 1 в 2 идеальный газ переходит, сначала совершив изохорный процесс, а затем изобарный (рис.8.12, *b*). Работа при таком переходе равна $\Delta A_b = P_2(V_2 - V_1)$. Очевидно, $\Delta A_b > \Delta A_a$. Величина работы оказалась разная, хотя начальное и конечное состояние одинаковы. Поскольку по первому закону термодинамики количество теплоты, сообщённое системе, идёт на приращение внутренней энергии и на работу системы против внешних сил: $\Delta Q = \Delta A + \Delta U$, то теплота, полученная системой в процессах *a* и *b*, тоже будет разной, то есть теплота также не является функцией состояния.

С точки зрения математики, малые приращения величин, не являющихся функциями состояния, не будут полными дифференциалами, и для них нужно использовать обозначения: δA и δQ . Оказывается, что для теплоты интегрирующим множителем является обратная температура: $\frac{1}{T}$, и величина, равная отношению полученной системой теплоты к абсолютной температуре, является полным дифференциалом – это приведённая теплота: $\frac{\delta Q}{T}$. По определению Клаузиуса, **функция состояния системы, дифференциал которой в обратимом процессе равен приведённой теплоте, является энтропией:**

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (8.41)$$

Свойства энтропии

1) Энтропия – функция состояния системы, то есть в замкнутой системе в обратимом процессе, когда система возвращается в исходное состояние, полное изменения энтропии равно нулю:

$$\oint dS_{\text{обр.}} = 0. \quad (8.42)$$

2) Энтропия аддитивна, то есть энтропия системы равна сумме энтропий всех её частей.

3) Энтропия замкнутой системы не убывает:

$$dS \geq 0, \quad (8.43)$$

причём $dS = 0$ для обратимых процессов и $dS > 0$ для необратимых.

Соотношение (8.43) называется **неравенством Клаузиуса** и представляет собой одну из формулировок **второго начала термодинамики: энтропия замкнутой системы остаётся постоянной, если в ней происходят только обратимые процессы, и возрастает в случае необратимых процессов.**

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух тел с температурами T_1 и T_2 . Пусть δQ – количество теплоты, полученное вторым телом от первого ($\delta Q > 0$). Тогда количество теплоты, полученное первым телом, отрицательно и равно $(-\delta Q)$. Полное приращение энтропии системы двух тел в процессе теплопередачи равно сумме изменений энтропий двух тел:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{(-\delta Q)}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2}. \quad (8.44)$$

Процесс теплопередачи может быть обратим лишь в случае, если температуры тел равны: $T_1 = T_2 = T$. При неравенстве температур обратный процесс невозможен: **теплота сама собой от холодного к нагретому идти не может** – это одна из формулировок второго начала термодинамики. Тогда из (8.44) получим:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{(-\delta Q)}{T} + \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (8.45)$$

Процесс передачи теплоты от первого тела ко второму будет необратимым, если $T_1 > T_2$. Тогда $\frac{\delta Q}{T_1} < \frac{\delta Q}{T_2}$, и из (8.44)

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0. \quad (8.46)$$

11. Изменение энтропии при изопроцессах с идеальным газом

Из определения энтропии (8.41) и первого начала термодинамики $\delta Q = \delta A + dU$ получим:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta A + dU}{T} = \int_1^2 \frac{\delta A}{T} + \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} + \int_1^2 \frac{dU}{T}.$$

Далее, из уравнения Менделеева-Клапейрона следует $\frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}$; а приращение внутренней энергии идеального газа равно $dU = \nu \cdot C_V \cdot dT$, тогда

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R \cdot dV}{V} + \int_1^2 \frac{\nu \cdot C_V \cdot dT}{T} = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\Delta S = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \cdot \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (8.47)$$

Из (8.47) видно, что энтропия увеличивается при расширении газа и при его нагревании.

Для **изохорного** процесса $V_1 = V_2$, тогда $\Delta S = C_V \cdot \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$. Также для изохорного процесса $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$, следовательно,

$$\Delta S = C_V \cdot \nu \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (8.48)$$

Для **изобарного** процесса $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$, и $\Delta S = \nu R \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + C_V \cdot \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Воспользуемся уравнением Майера: $C_P = C_V + R$, тогда

$$\Delta S = (R + C_V) \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = C_P \nu \cdot \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = \nu \cdot C_P \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8.49)$$

Для **изотермического** процесса $T_1 = T_2$, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$, тогда

$$\Delta S = \nu R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (8.50)$$

При адиабатическом процессе нет теплообмена системы с окружающей средой, и $\delta Q = 0$, тогда по определению (8.41) $\Delta S = 0$.

В таблице 8.1 систематизированы все полученные результаты для изменений термодинамических величин при обратимых изопроцессах с идеальным газом; здесь $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ – показатель Пуассона.

Таблица 8.1.

Изменение термодинамических величин при изопроцессах с идеальным газом.

Процесс Уравнение процесса	Первое начало термо- динамики	ΔA	ΔU	ΔQ	ΔS
$T=const$ Изотерма $P_1V_1 = P_2V_2$	$\Delta Q = \Delta A$	$\nu \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1};$ $\nu \cdot RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	0	$\nu \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1};$ $\nu \cdot RT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$\nu \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1};$ $\nu \cdot R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$
$V=const$ Изохора $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$	$\Delta Q = \Delta U$	0	$\nu \cdot C_V \Delta T;$ $\frac{C_V}{R} V \Delta P$	$\nu \cdot C_V \Delta T;$ $\frac{C_V}{R} V \Delta P$	$\nu \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1};$ $\nu \cdot C_V \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$
$P=const$ Изобара $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$\Delta Q = \Delta A + \Delta U$	$P \Delta V;$ $\nu \cdot R \Delta T$	$\nu \cdot C_V \Delta T;$ $\frac{C_V}{R} P \Delta V$	$\nu \cdot C_P \Delta T;$ $\frac{C_P}{R} P \Delta V$	$C_P \cdot \nu \cdot \ln \frac{T_2}{T_1};$ $C_P \cdot \nu \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$
$S=const$ Адиабата $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$	$\Delta A = -\Delta U$	$-\nu \cdot C_V \Delta T;$ $\frac{P_1V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$	$\nu \cdot C_V \Delta T$	0	0

12. Т-S-диаграмма. Доказательство теоремы Карно

Из определения энтропии (8.41) следует

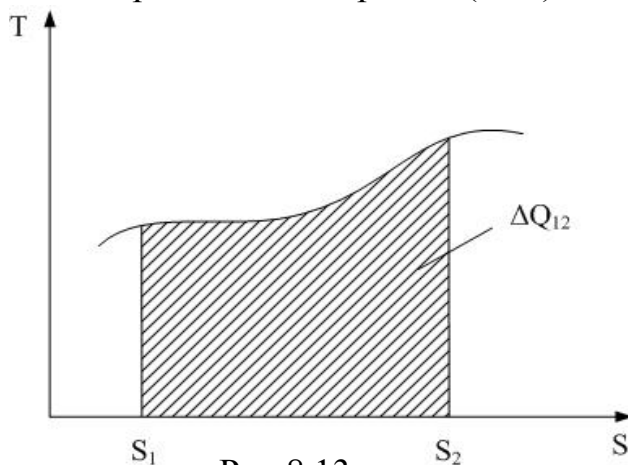


Рис.8.13

$$\delta Q = T \cdot dS.$$

Проинтегрировав это выражение, можно найти количество теплоты ΔQ_{12} , полученной системой при переходе из состояния с энтропией, равной S_1 , в состояние с энтропией S_2 :

$$\Delta Q_{12} = \int_1^2 \delta Q = \int_{S_1}^{S_2} T \cdot dS. \quad (8.51)$$

В соответствии с (8.51) количество теплоты ΔQ_{12} можно найти как площадь под графиком функции $T = f(S)$ в пределах от S_1 до S_2 (рис.8.13).

Используя Т-S-диаграмму, можно доказать теорему Карно. Первая часть теоремы Карно гласит:

1) **КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и охладителя:**

$$\eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.38)$$

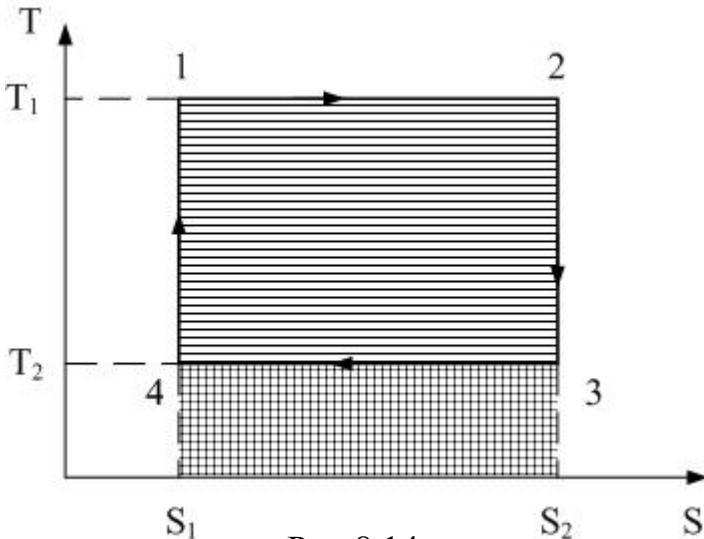


Рис.8.14

Доказательство:

На рис.8.14 изображён цикл Карно в осях Т-S. Процесс 1→2 – это изотермическое расширение при температуре T_1 нагревателя (энтропия при расширении возрастает); 3→4 – это изотермическое сжатие при температуре T_2 охладителя (энтропия уменьшается). Процесс 2→3 – это адиабатическое расширение (температура при этом понижается), 4→1 – адиабатическое сжатие

(температура повышается). КПД теплового двигателя равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (8.37)$$

где Q_1 – количество теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя, Q_2 – количество теплоты, отданной рабочим телом охладителю. Пользуясь свойством Т-S-диаграммы, из графика рис.8.13 определим Q_1 – это площадь под отрезком 1-2 (горизонтальная штриховка):

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1). \quad (8.52)$$

Аналогично, Q_2 – это площадь под отрезком 3-4 (вертикальная штриховка):

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1). \quad (8.53)$$

Тогда получим:

$$\eta_K = \frac{T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

Вторая часть теоремы Карно:

2) **КПД любого обратимого цикла не больше КПД цикла Карно с теми же температурами нагревателя и охладителя:**

$$\eta_{обр.} \leq \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.54)$$

Доказательство:

Рассмотрим произвольный обратимый цикл $abcda$ (рис.8.15) с температурами нагревателя и холодильника T_1 и T_2 соответственно. На Т-S-

диаграмме опишем цикл Карно 12341 как прямоугольник вокруг обратимого цикла. КПД обратимого цикла

$$\eta_{обр.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

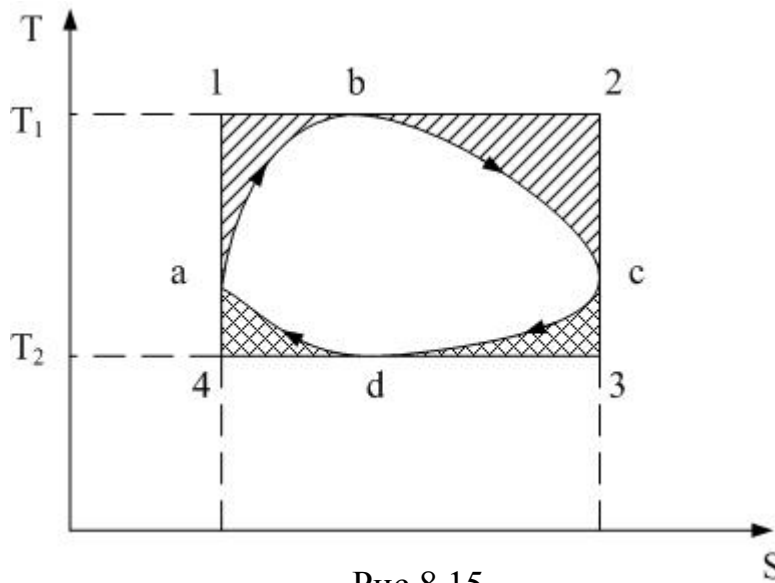


Рис.8.15

где Q_1 – количество теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя, равно площади под кривой abc и не больше площади под изотермой 1→2 цикла Карно:

$$Q_1 \leq Q_{1\text{Карно}}.$$

Q_2 – количество теплоты, отданной рабочим телом нагревателю, равно площади под кривой adc и не меньше площади под изотермой 3→4 цикла Карно:

$$Q_2 \geq Q_{2\text{Карно}}.$$

Тогда получим:

$$\eta_{обр.} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{Q_{2\text{Карно}}}{Q_{1\text{Карно}}} = \eta_K.$$

Третья часть теоремы Карно:

3) КПД любого необратимого цикла меньше КПД цикла Карно с теми же температурами нагревателя и охладителя:

$$\eta_{необр.} < \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (8.40)$$

Доказательство:

Рассмотрим необратимый цикл с температурами T_1 и T_2 нагревателя и холодильника соответственно. Из-за необратимости максимальная температура рабочего тела $T_{1P.T.}$ будет меньше T_1 , а минимальная $T_{2P.T.}$ – больше T_2 :

$$T_{1P.T.} < T_1, \quad T_{2P.T.} > T_2.$$

Тогда

$$\eta_{необр.} = 1 - \frac{T_{2P.T.}}{T_{1P.T.}} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_K.$$

13. Свободная энергия

Из второго начала термодинамики вытекает, что не вся внутренняя энергия нагретого тела может быть превращена в эквивалентную ей работу; иначе можно было бы создать тепловую машину с КПД, равным 100%.

Определим свободную энергию F как **часть внутренней энергии, которую можно превратить в работу в изотермическом процессе:**

$$F = U - T \cdot S. \quad (8.55)$$

Свободная энергия является функцией состояния системы.

Найдём приращение свободной энергии из (8.55):

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT. \quad (8.56)$$

Из (8.41) $\delta Q = T \cdot dS$, тогда

$$dF = dU - \delta Q - S \cdot dT. \quad (8.57)$$

По первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$, тогда из (22) получим:

$$dF = -\delta A - S \cdot dT. \quad (8.58)$$

В изотермическом процессе $dT=0$, и

$$dF = -\delta A, \quad (8.59)$$

то есть работа совершается за счёт убыли свободной энергии. Физический смысл свободной энергии можно сформулировать так: **работа, совершаемая системой в обратимом изотермическом процессе, равна убыли свободной энергии системы.**

Произведение $T \cdot S$ в (8.55) можно назвать «связанной» энергией, так как её нельзя превратить в работу.

14. Энтальпия

По определению, энтальпией H называется функция состояния, равная:

$$H = U + P \cdot V. \quad (8.60)$$

При постоянном давлении

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P \cdot dV = d(U + P \cdot V) = dH. \quad (8.61)$$

Отсюда можно сформулировать физический смысл энтальпии: **изменение энтальпии системы при постоянном давлении равно количеству теплоты, сообщённому системе.**

Поэтому энтальпию также называют теплосодержанием.

15. Термодинамическая вероятность состояния системы (статистический вес). Статистический смысл второго начала термодинамики

Понятие энтропии ввёл Клаузиус, а физический смысл её выяснил Больцман. Он предположил, что энтропия связана с термодинамической вероятностью состояния системы.

Термодинамическая вероятность (статистический вес) состояния системы w – число микросостояний (способов), которыми может быть реализовано данное макросостояние.

Пример: рассмотрим ящик, содержащий молекулы. Мысленно разделим его пополам. Если число молекул в ящике равно $N=2$, то возможны следующие 4 способа разместить эти две молекулы по двум одинаковым половинам ящика (рис.8.16). Таким образом, полное число способов размещения молекул $N_{\text{СП}}=4$. Термодинамическая вероятность такого состояния, когда обе молекулы соберутся в одной (например, левой) половине, равна 1: $w_1=1$; это способ №1.

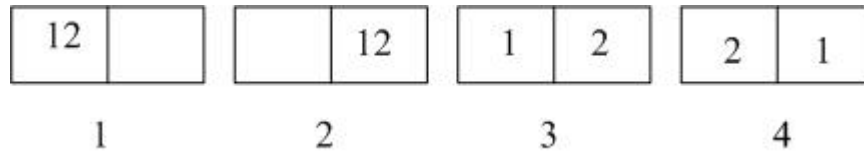


Рис.8.16

Число микросостояний равномерного распределения молекул равно 2: $w_{\text{РАВН.}} = 2$; это способы №3 и 4. Найдём соответствующие математические вероятности: $p_1 = \frac{1}{4}$ и $p_{\text{РАВН.}} = \frac{2}{4}$.

Если число молекул в ящике равно 4, то $w_1 = 1$; $w_{\text{РАВН.}} = 6$; $p_1 = \frac{1}{16}$ и $p_{\text{РАВН.}} = \frac{6}{16}$ (рис.8.17).

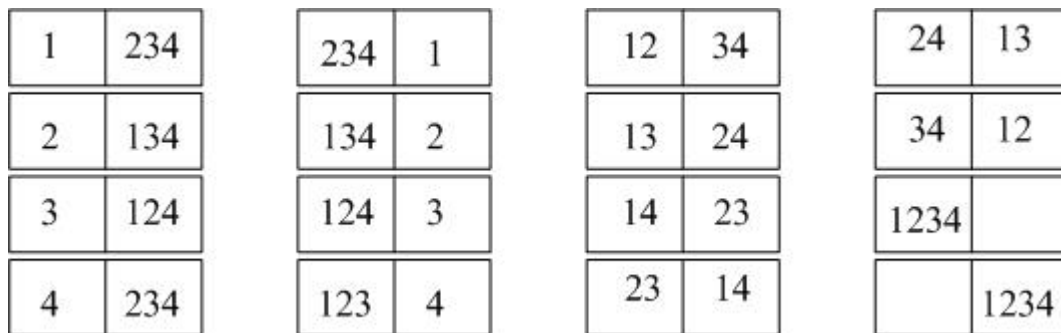


Рис.8.17

Термодинамическая w и математическая p вероятности связаны между собой:

$$p = \frac{w}{N_{\text{СП}}}; \quad (8.62)$$

здесь $N_{\text{СП}}$ – число всевозможных способов распределения, и они равновероятны. Математическая вероятность всегда не больше 1, а термодинамическая не меньше 1: $p \leq 1$, $w \geq 1$.

Больцман показал, что

$$S = k \cdot \ln w. \quad (8.63)$$

Из формулы Больцмана (8.63) следует, что **энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.**

Более вероятное состояние оказывается менее упорядоченным: для четырёх молекул $w_1 = 1$; $w_{\text{РАВН.}} = 6$. Для большого числа молекул разница окажется гораздо большей: менее упорядоченное состояние, когда молекулы распределяются равномерно, имеет существенно большую термодинамическую вероятность, чем упорядоченное состояние, когда все молекулы соберутся в одной половине

ящика. Отсюда вытекает физический смысл энтропии: **энтропия – мера неупорядоченности.**

По второму началу термодинамики, энтропия замкнутой системы не убывает (8.43):

$$\Delta S \geq 0.$$

В соответствии с формулой Больцмана, это значит, что все реальные процессы идут в сторону наибольшей термодинамической вероятности; при обратимых процессах термодинамическая вероятность остаётся постоянной.

Однако при *малом* числе молекул (например, как в вышеприведённых примерах, две или четыре) все молекулы могут случайно в какой-то момент времени в результате теплового движения собраться в одной половине ящика.

Вероятность такого события не мала: $p_1 = \frac{1}{16}$, если молекул четыре и $p_1 = \frac{1}{4}$, если

две. То есть при малом числе молекул в результате *флуктуаций* статистический вес состояния может уменьшиться. Это происходит потому, что **второе начало термодинамики неприменимо к системам с малым числом частиц.**

Таким образом, **второе начало термодинамики – статистический закон, выражающий закономерности большого числа частиц.** В замкнутой системе, состоящей из большого числа микрочастиц, при необратимых процессах термодинамическая вероятность возрастает, при обратимых остаётся постоянной.

Если молекул в ящике *много*, вероятность того, что все молекулы в результате теплового движения в какой-то момент времени соберутся в одной половине, практически равна нулю: $p_1 \rightarrow 0$. Если газ первоначально находился в одной половине ящика с перегородкой, он займёт весь объём ящика, если перегородку убрать. Это необратимый процесс, так как обратный к нему процесс невозможен.

16. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста

При $T \rightarrow 0$ энтропия любого тела $S \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (8.64)$$

Это утверждение представляет собой теорему Нернста.

При абсолютном нуле температур должно прекратиться тепловое движение молекул, следовательно, тело должно находиться в одном, основном, состоянии, статистический вес которого равен 1. Макросостояние может реализоваться единственным способом: $w = 1$. Из формулы Больцмана (8.63) получим: $S = k \cdot \ln w = k \cdot \ln 1 = 0$.

Теорема Нернста позволяет задать начало отсчёта энтропии: это абсолютный нуль температуры. Тогда энтропия тела при произвольной температуре T равна:

$$S(T) = \int_0^T dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (8.65)$$

Интеграл (8.65) не должен быть расходящимся при $T \rightarrow 0$; отсюда можно доказать, что теплоёмкость тел при $T \rightarrow 0$ также стремится к нулю. По определению теплоёмкости тела, $c = \frac{\delta Q}{dT}$, откуда

$$\delta Q = c \cdot dT. \quad (8.66)$$

Подставим (8.66) в (8.67):

$$S(T) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{c \cdot dT}{T}. \quad (8.67)$$

Очевидно, интеграл (8.65) не будет расходящимся при $T \rightarrow 0$ только, если

$$\lim_{T \rightarrow 0} c = 0. \quad (8.68)$$

17. Теория тепловой смерти вселенной

В связи со вторым началом термодинамики в середине 19 века возникла теория «тепловой смерти Вселенной». Рассматривая Вселенную как замкнутую систему, применили к ней второе начало термодинамики и получили, что энтропия должна достигнуть максимума, то есть все формы движения перейдут в тепловое движение. Температура выровняется, возникнет полное тепловое равновесие. Всякие процессы, кроме теплового движения, прекратятся.

Но оказывается, что вследствие тяготения однородное изотермическое распределение вещества не соответствует максимуму энтропии. Вселенная не стационарна – она расширяется. Однородное вещество из-за действия сил тяготения распадается, образуя звёзды, скопления, Галактики. Эти процессы происходят с возрастанием энтропии (при расширении энтропия возрастает), но не приводят к тепловой смерти.

18. Направленность физических процессов (стрела времени)

В законах Ньютона можно обратить время, заменив переменную: $t \rightarrow (-t)$. Например, при абсолютно упругом ударе скорости до и после удара меняются ролями, а законы, описывающие их, одни и те же. Ньютоновская механика детерминирована, то есть, зная начальные условия (скорости, координаты, силы), можно найти координаты в любой момент времени (в будущем или в прошлом). Следовательно, Ньютоновская механика не даёт ответа на вопрос о направленности физических процессов.

Ответ на вопрос о «стреле времени» даёт второе начало термодинамики: все процессы протекают в сторону увеличения энтропии. Второе начало термодинамики имеет ещё и философское значение: отвечает на вопрос, почему так, а не иначе, течёт время: только из прошлого в будущее, и не наоборот.

19. Энтропия и информация

Понятие энтропии S связано с понятием информации I . *Энтропия есть мера недостатка информации о системе.* Пример: при испарении жидкости исчезает

макроскопическая информация о нахождении молекул в определённом объёме пространства; энтропия возрастает.

Единица информации – бит. Информация по определению

$$I = -\log_2 w,$$

где w – вероятность события. Пример: при бросании монеты есть две возможности; вероятность выпадения решки $w=1/2$; следовательно, $I=1$ бит.

Однако можно измерять энтропию и информацию в одинаковых термодинамических единицах:

$$I = -k \cdot \ln w,$$

где k – постоянная Больцмана. Тогда имеет место закон сохранения:

$$S + I = \text{const}.$$

20. Эволюция открытых систем. Синергетика

Рассмотрим развитие открытых систем с точки зрения термодинамики. К таким системам относятся живые организмы (человек, в частности). Термодинамика, которую мы до сих пор изучали, – это термодинамика равновесных замкнутых систем. В равновесных или почти равновесных системах не может происходить образование новых структур, нет биологического отбора и эволюции. Но в системах, находящихся вдали от равновесия и описывающихся неравновесной термодинамикой, это возможно. Такие системы называются диссипативными: в отдельных точках системы происходят химические превращения, диффузия и другие процессы переноса (то есть диссипативные процессы). Связь между соседними элементами объёма происходит за счёт явлений переноса. Возникающие в неравновесных системах *флуктуации* (случайные отклонения параметров от средних значений) в результате взаимодействия со средой будут усиливаться и в конце концов приведут к разрушению прежнего порядка и возникновению новой структуры.

Между элементами системы возникают новые согласованные связи; структура усложняется.

В диссипативных системах порядок и новая структура возникают благодаря усилению флуктуаций, а они зависят от интенсивности взаимодействия со средой.

Эволюция – непрерывное взаимодействие среды и системы.

Общие условия развития процессов самоорганизации:

- 1) Появление неустойчивости в исходной системе (неравновесность);
- 2) Открытость системы.

В открытой системе возникает *стационарное* состояние, которое может находиться далеко от равновесия. Эволюция таких неравновесных динамических систем определяется её динамическими свойствами и механизмами регуляции, а не статистической упорядоченностью начального и конечного состояний (согласно классической термодинамике). Возникающая структура поддерживается за счёт постоянного притока энергии и вещества извне и может

быть только в открытых системах. Поток энергии и вещества в этих условиях может упорядочить систему и уменьшить её энтропию.

Система в ходе эволюции производит энтропию, которая рассеивается в окружающей среде. Вместо неё из среды поступает «негэнтропия» (отрицательная энтропия) вместе с энергией и веществом. Для открытой системы приращение энтропии dS равно сумме двух вкладов:

$$dS = d_i S + d_e S,$$

где $d_i S$ – производство энтропии внутри системы, $d_i S \geq 0$; $d_e S$ – поток энтропии, обусловленный обменом веществом и энергией со средой. В стационарном состоянии должно быть: $dS = 0$, то есть стационарное состояние поддерживается только за счёт увеличения энтропии среды: $d_e S < 0$. Производимая в системе энтропия должна уходить во внешнюю среду, энтропия среды увеличивается.

Шрёдингер: «Организм питается отрицательной энтропией (негэнтропией)».

Отрицательный поток энтропии в систему может компенсировать производство энтропии внутри системы.

Действие второго закона термодинамики для системы организм+среда сохраняется. Таким образом, возникновение и развитие жизни на Земле не противоречит второму закону термодинамики.

Синергетика

Синергетика – наука о закономерностях самоорганизации сложных неравновесных открытых систем.

Синергетика претендует на то, чтобы объяснить и дать возможность спрогнозировать поведение самых разных структур и систем: рынки акций, транспортные потоки, общественное поведение насекомых, развитие опухолей и погоды и т.д.

Синергетика – теория всего на свете. Методы и модели одной науки применяются в другой. В многих случаях такие подходы оказываются продуктивными: ***выявляются общие законы развития сложных систем, будь то системы физические, биологические или социальные.***

Результаты, полученные в термодинамике, были обобщены и расширены таким образом, что биологическая эволюция согласуется с термодинамикой.

Для решения технологических и технических проблем необходимо глубокое понимание *сущности* процессов, что позволяет оптимизировать технологические процессы, снижая их энергоёмкость, материалоёмкость и т.д. Фундаментализация инженерных разработок существенно повышает эффективность технологических процессов, снижает влияние на окружающую среду.