

# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

- Тепловые и холодильные машины.
- Второе начало термодинамики.
- Обратимые и необратимые процессы.
- Цикл Карно, теоремы Карно.
- Неравенство Клаузиуса.
- Энтропия и закон о её возрастании.
- Статистический смысл энтропии.

# ТЕПЛОВЫЕ И ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

**Тепловая машина** – периодически действующий двигатель, предназначенный для преобразования в полезную работу теплоты, получаемой извне (выделяемой вследствие сгорания топлива, ядерных превращений, нагрева солнечными лучами и т. д.).

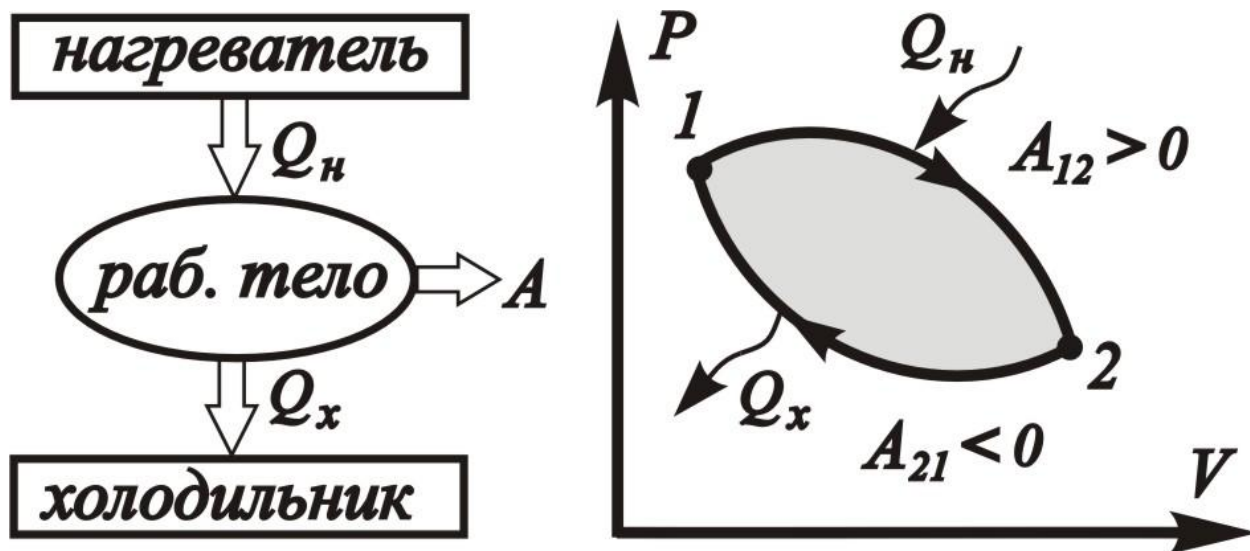
**Примеры:** двигатель внутреннего сгорания,

Обязательные составляющие тепловой машины:

- рабочее тело
- нагреватель
- холодильник

# ТЕПЛОВЫЕ И ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Условная схема тепловой машины и ее  
термодинамический цикл:

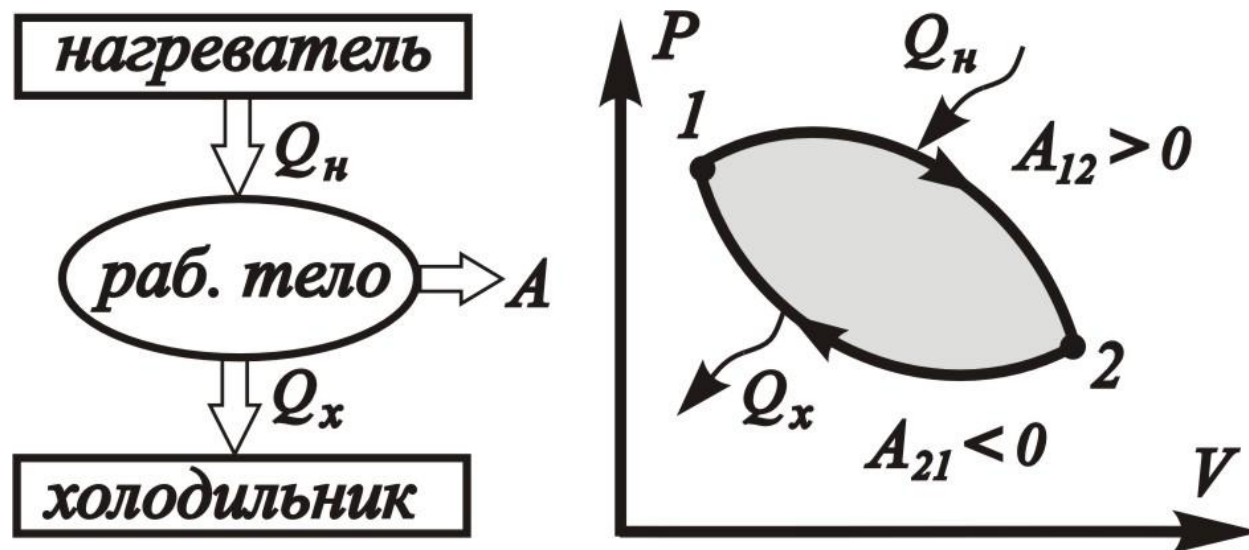


$Q_n$  – количество теплоты, полученное от нагревателя;

$Q_x$  – количество теплоты, отданное холодильнику.

Работа газа за цикл:  $A = Q_n - Q_x =$  12 – 21

# ТЕПЛОВЫЕ И ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

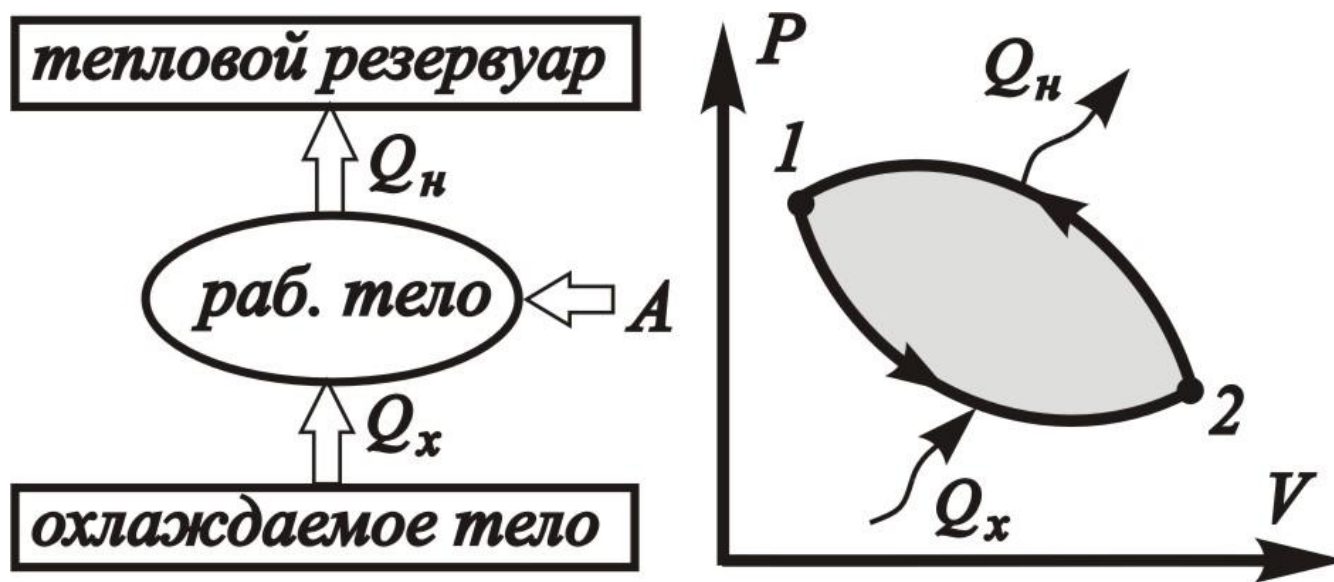


**Коэффициент полезного действия** цикла (КПД) – отношение полезной работы  $A$ , совершенной за цикл, к количеству теплоты  $Q_n$ , переданному от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_n} = \frac{Q_n - Q_x}{Q_n} \quad (1) \quad \eta < 1$$

# ТЕПЛОВЫЕ И ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

**Холодильная машина** - осуществляет охлаждение различных тел за счет совершения работы внешними силами.



Холодильный  
коэффициент:

$$\varepsilon = \frac{Q_x}{A} = \frac{Q_x}{Q_n - Q_x} \quad (2)$$

# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1850 г., Р. Клаузиус:

Теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более теплomu.

1851 г., В. Томсон (лордом Кельвин):

В природе невозможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара.

Невозможность создания тепловой машины, которая бы полностью преобразовывала теплоту в работу.

Такая тепловая машина с  $\eta = 1$  называется *вечным двигателем второго рода*.

# ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Обратимый процесс** – процесс, в результате которого система переходит из одного состояния в другое и возможен обратный процесс, в результате которого она, пройдя через ту же последовательность промежуточных состояний, вернется в исходное состояние так, что в окружающих телах не произойдет никаких изменений. В противном случае процесс называется **необратимым**.

Квазистатический (равновесный) процесс -  $\equiv$  обратим.

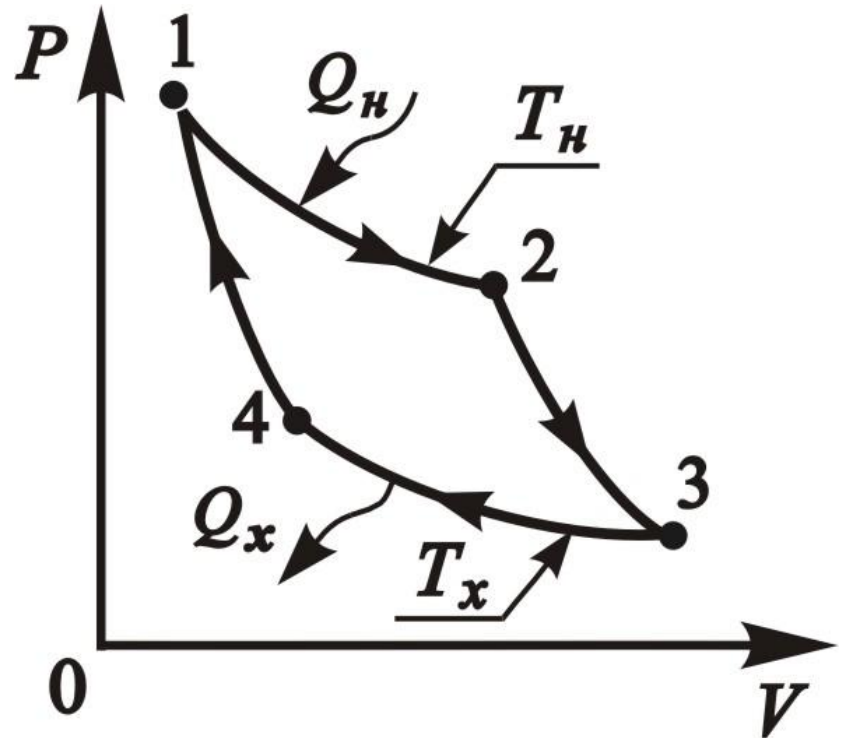
# ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Необратимые процессы** возникают в системах, в которых наблюдается нарушение состояния равновесия, и возникают потоки частиц, энергии и т. д.

**Пример необратимого процесса в механике:** колебание маятника. Если трения нет, процесс является обратимым



# ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО



**Цикл Карно** - состоит из двух изотерм и двух адиабат.

За весь цикл производится работа:

$$A = A_{12} + A_{23} - |A_{34}| - |A_{41}| = Q_H - Q_x$$

# ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО

**Первая теорема Карно:** Коэффициент полезного действия любой обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температуры нагревателя и холодильника.

# ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО

1-2: изотермическое нагревание

$$\Delta U_{12} = 0; \quad Q_H = A_{12} = \nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2-3: адиабатное расширение

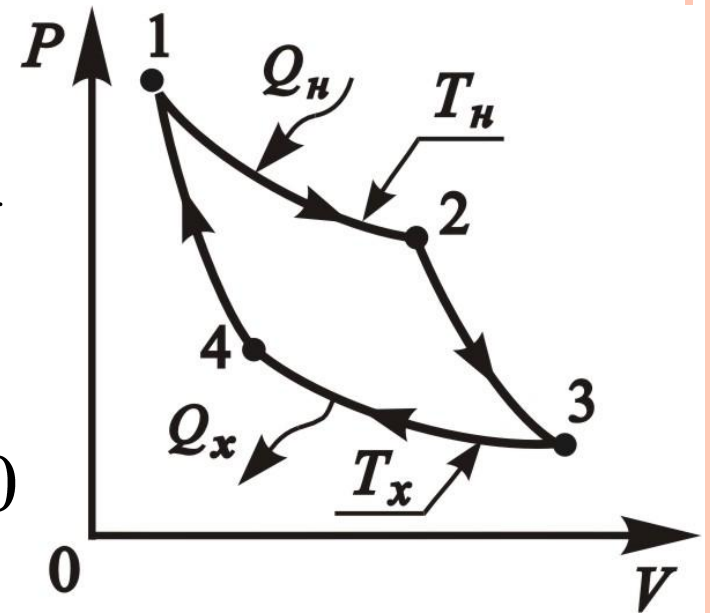
$$A_{23} = -\Delta U_{23} = -\frac{i}{2} \nu R (T_x - T_H); \quad Q_{23} = 0$$

3-4: изотермическое сжатие

$$\Delta U_{34} = 0; \quad Q_x = |A_{34}| = \nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4-1: адиабатное сжатие

$$A_{41} = -\Delta U_{41} = -\frac{i}{2} \nu R (T_H - T_x); \quad Q_{41} = 0$$



# ЦИКЛ КАРНО. ТЕОРЕМЫ КАРНО

$$\begin{array}{l}
 2-3: \quad T_H V_2^{\gamma-1} = T_x V_3^{\gamma-1} \\
 4-1: \quad T_H V_1^{\gamma-1} = T_x V_4^{\gamma-1}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2-3: \\ 4-1: \end{array}} \right\} \longrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$[26] \longrightarrow \eta = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = \frac{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_x \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta = \frac{T_H - T_x}{T_H} \quad [28]$$

**Вторая теорема Карно:** КПД любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше КПД машины с обратимым циклом Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника:

$$\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}} \quad [29]$$

# Неравенство Клаузиуса

$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$  - *приведенное количество теплоты* в процессе 1-2  
 $\delta Q$  - теплота, переданная системе от резервуара с температурой  $T$ .

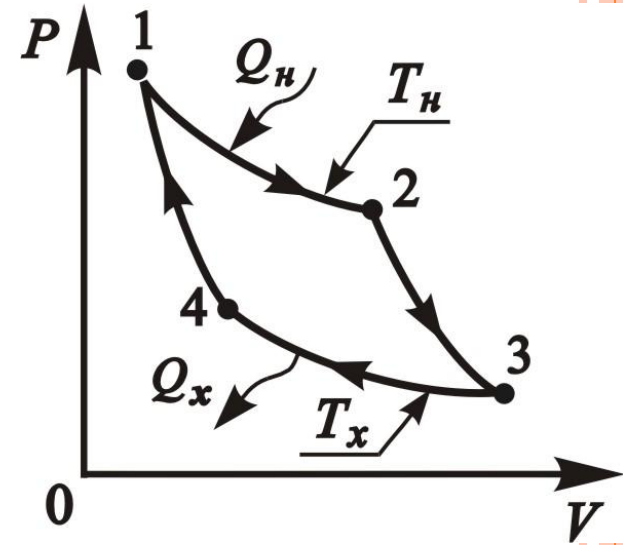
Для **обратимого** цикла Карно:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_n}{T_n}$$

$$\int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = -\frac{|Q_x|}{T_x}$$

$$\int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0$$



За весь цикл:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_n}{T_n} - \frac{|Q_x|}{T_x}. \quad [30]$$

# Неравенство Клаузиуса

$$[26], [28] \longrightarrow \eta = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = \frac{T_H - T_x}{T_H} \longrightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_x}{T_x}$$

$$[30] \longrightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_x}{T_x} = 0 \longrightarrow$$

Приведенное количество теплоты, полученное системой в обратимом цикле Карно, равно нулю.

Для необратимого цикла Карно:  $\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}} \longrightarrow$

$$\frac{Q_H - Q_x}{Q_H} < \frac{T_H - T_x}{T_H} \longrightarrow \frac{Q_H}{T_H} < \frac{Q_x}{T_x} \longrightarrow \oint_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Приведенное количество теплоты, полученное системой в необратимом цикле Карно, меньше нуля.

# Неравенство Клаузиуса

Можно показать, что утверждения, сделанные относительно приведенного количества теплоты, полученного системой за цикл Карно справедливы и для любых **круговых процессов**.

Для любого **обратимого** кругового процесса:

$$\oint_{\text{обр}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad [31]$$

Для любого **необратимого** кругового процесса:

$$\oint_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad [32]$$

*Приведенное количество теплоты в замкнутом цикле для любой термодинамической системы не может быть больше нуля:*

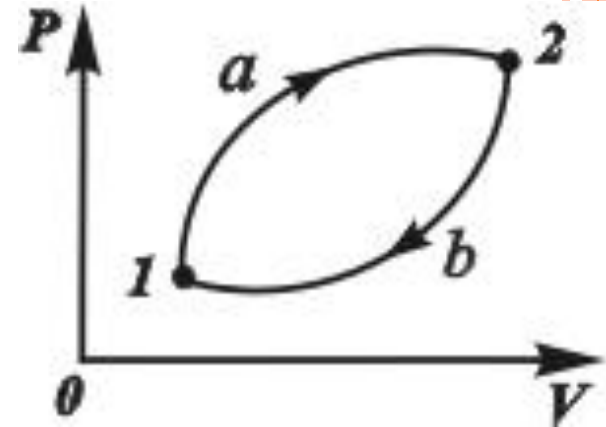
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad [33] \quad - \text{неравенство Клаузиуса}$$

# Энтропия

Пусть процесс 1a2b - обратимый

$$[31] \quad \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \longrightarrow$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} \quad [34]$$



**Энтропия** - это функция состояния термодинамической системы, приращение  $S_2 - S_1$  которой равно приведенному количеству теплоты, которое нужно сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по любому обратимому пути:

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2}^{\text{обр}} \frac{\delta Q}{T}$$

[35]

$$\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$$

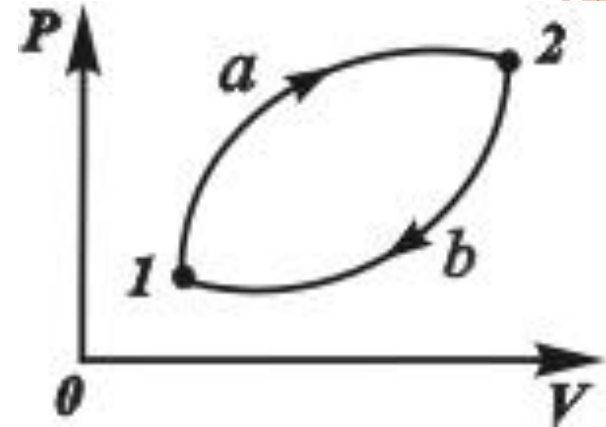




# Энтропия

Если процесса 1a2 - обратимый, а 2b1 - необратимый

$$[32] \longrightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \longrightarrow$$



$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} > \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} \longrightarrow S_2 - S_1 > \int_{1 \rightarrow 2}^{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T} \quad [36]$$

$$\parallel \\ S_2 - S_1$$

Обобщая (35) и (36) на любые процессы:

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T} \quad [37]$$



# Энтропия идеального газа

Уравнение (37) в дифференциальном виде:

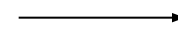
$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{C_V \nu dT + PdV}{T} = C_V \nu \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$C_V$  - молярная теплоемкость идеального газа

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

[38]



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

[39]



# Закон возрастания энтропии

В адиабатически изолированной системе  $\delta Q = 0$   $\longrightarrow$

$$[37] \longrightarrow \Delta S \geq 0 \longrightarrow S_2 \geq S_1$$

**Закон возрастания энтропии:** *В адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.*



# Статистический смысл энтропии

С точки зрения теории вероятностей состояния с большей энтропией обладают большей **вероятностью**.

Между энтропией системы  $S$  и вероятностью того же состояния  $P$  существует связь:

$$S = k \ln P$$

**Статистический вес**  $\Omega$  макросостояния, число равновесных микросостояний, с помощью которых может быть реализовано рассматриваемое макросостояние.

Один моль  $O_2$  при н.у.:  $\Omega = 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$

$P \sim \Omega \longrightarrow$   $S = k \ln \Omega$  формула Больцмана

**Флуктуации** - случайные отклонения макроскопических параметров от средних значений