

Лекция 10

2. Молекулярная физика

2.3. Термодинамика

Обратимые и необратимые тепловые процессы. Термодинамическая вероятность. Энтропия. Второе начало термодинамики. Связь энтропии и приведенного тепла. Третье начало термодинамики. Неравенство Клазиуса. Изменение энтропии при изопроцессах. Тепловая машина. Цикл Карно. КПД идеального теплового двигателя.

Обратимые процессы

Процесс называется обратимым, если по его завершению система может вернуться в исходное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, причем после этого в окружающих систему телах не остается каких бы то ни было изменений.

Свойства обратимых процессов

- 1) Обратимый процесс равновесный (протекает с бесконечно малой скоростью).
- 2) При обратимом процессе совершается максимальная работа.
- 3) Если в прямом процессе система получила тепло Q и совершила работу A , то при обратном ходе на этом же самом участке система отдаст такое же тепло и над ней будет совершена такая же работа.

Необратимые процессы

Процесс называется необратимым, если по его завершению систему нельзя вернуть в исходное состояние так, чтобы в окружающих систему телах не осталось каких-либо изменений.

Необратимые процессы

- 1) Необратимыми называются процессы, которые в природе **самопроизвольно** протекают только в одном направлении. В обратном направлении они **самопроизвольно** протекать не могут.
- 2) Необратимым называется такой процесс, обратный которому может протекать только как часть более сложного процесса.

Вероятность события

Вероятность события – отношение числа реализованных событий к общему числу возможностей.

Какова вероятность того, что в 1 ячейке окажется:

•	•	•	•	•
•	•	•	•	•

1 молекула? $W = \frac{1}{10} \cdot 10 = \frac{10}{10} = 1$ (100%)

2 молекулы? $W = \frac{10}{10} \cdot \left(\frac{1}{10} \cdot 9 \right) = \frac{90}{100} = 0,9$ (90%)

3 молекулы? $W = \frac{10}{10} \cdot \frac{9}{10} \cdot \left(\frac{1}{10} \cdot 8 \right) = \frac{720}{1000} = 0,72$ (72%)

10 молекул? $W = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10}{10^{10}} = \frac{10!}{10^{10}} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ (0,0036%)

N молекул?

$$W = \frac{N!}{N^N}$$

В литре воздуха
 $N = 3 \cdot 10^{22}$ молекул

Микросостояние

Состояние системы, определяемое тем, сколько частиц находятся в каждой из ячеек и какие именно это частицы – микросостояние.

Макросостояние

Состояние системы, определяемое тем, сколько частиц находятся в каждой из ячеек без учета их нумерации – макросостояние.

Термодинамическая вероятность

Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, называется статистическим весом макросостояния или его термодинамической вероятностью.

1	2	3	4	5	6
1	2	6	3	4	5

$$\Omega = \frac{6!}{3!3!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} = 20$$

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}$$

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

$$\Omega = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

$$\Omega = \frac{6!}{1!5!} = 6$$

	1	2	3	4	5	6
--	---	---	---	---	---	---

$$\Omega = \frac{6!}{6!} = 1$$

Система, предоставленная самой себе, стремится перейти в состояние с большей термодинамической вероятностью!

Энтропия (Больцман, 1872)

Энтропией называется скалярная величина, характеризующая макроскопическое состояние системы, и численно равная произведению постоянной Больцмана на натуральный логарифм термодинамической вероятности этого состояния.

$$S = k \ln \Omega$$

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

Моль кислорода: $\Omega = 10^{6.5 \cdot 10^{24}}$ $\longrightarrow S = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 6.5 \cdot 10^{24} = 200$ Дж/К

Свойства энтропии

- 1) Энтропия – однозначная функция состояния.
- 2) Если изолированная или теплоизолированная система находится в равновесии, то ее энтропия максимальна. $S = const$
- 3) Если система в равновесии не находится, то ее состояние самопроизвольно изменяется всегда так, чтобы энтропия увеличивалась, стремясь достигнуть максимального значения.
- 4) Энтропия – величина аддитивная: энтропия системы, состоящей из невзаимодействующих частей, равна сумме энтропий этих частей. $S = k \ln \Omega = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$

Второе начало термодинамики

Энтропия замкнутой, а также теплоизолированной термодинамической системы возрастает, если в системе происходит необратимый процесс, и остается постоянной и максимальной, если в системе происходит обратимый процесс или же она находится в равновесии.

Клаузиус: невозможно перевести теплоту от более холодной системы к более горячей без каких-либо других необратимых изменений в обеих системах или окружающих их телах.

Томсон (лорд Кельвин): невозможен периодический процесс (цикл), единственным и конечным результатом которого является превращение всей внутренней энергии в механическую (теплоты в эквивалентную ей работу).

Невозможен вечный двигатель 2 рода, т.е. периодически действующее устройство, совершающий работу за счет охлаждения одного источника теплоты.

Закон неубывания энтропии замкнутой системы

Энтропия изолированной системы не может убывать при любых происходящих в ней процессах: $dS \geq 0$ (= 0 при обратимых процессах, > 0 при необратимых).

Связь энтропии и приведенного тепла

Пусть 1 моль идеального газа изотермически (т.е. обратимо) расширяется от объема V_1 до объема V_2 .

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = k \ln \Omega_1 \\ S_2 = k \ln \Omega_2 \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$$\boxed{\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}} \longrightarrow \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta Q = \cancel{\Delta U} + A \longrightarrow \Delta Q = A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\boxed{\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}} \longrightarrow \boxed{dS = \frac{dQ}{T}}$$

Энтропия (Клаузиус, 1865)

Энтропия – скалярная физическая величина, характеризующая состояние термодинамической системы, приращение которой при обратимом процессе равно количеству тепла, полученному системой в этом процессе, отнесенному к абсолютной температуре (количеству приведенного тепла).

Третье начало термодинамики (теорема Нернста)

При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.

$$T = 0 \longrightarrow S = 0$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Неравенство Клаузиуса

Энтропия – однозначная функция состояния, т.е. ее изменение определяется начальными и конечными параметрами системы и не зависит от пути перехода из начального в конечное состояние.

Если процесс обратимый, то приведенное тепло, полученное при этом системой, в точности равно приращению энтропии; если же процесс полностью или частично необратимый, то полученное приведенное тепло меньше приращения энтропии.

Интеграл от приведенной теплоты для любого кругового равновесного процесса равен нулю.

$$\oint_{\text{обр}} \frac{dQ}{T} = 0 = \Delta S$$

Для необратимых процессов интеграл от приведенной теплоты по замкнутому контуру всегда отрицателен.

$$\oint_{\text{не обр}} \frac{dQ}{T} < 0 = \Delta S$$

Изохорический процесс



Жак Александр
Сезар Шарль
1746-1823

1) Определение процесса $V = const \rightarrow dV = 0$

2) Первое начало термодинамики $dQ = dU + dA$

3) Работа $dA = pdV = 0 \rightarrow A = 0$

4) Внутренняя энергия $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$

5) Молярная теплоемкость $C_V = \frac{i}{2} R$

6) Уравнение процесса $\frac{p}{T} = const$ **Закон Шарля**

7) Приращение энтропии $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

При изохорическом нагревании энтропия идеального газа увеличивается, при охлаждении – уменьшается.

Изобарический процесс



Жозеф-Луи
Гей-Люссак
1778-1850

1) Определение процесса $p = const \longrightarrow dp = 0$

2) Первое начало термодинамики $dQ = dU + dA$

3) Работа $dA = p dV \longrightarrow A = p(V_2 - V_1)$

4) Внутренняя энергия $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$

5) Молярная теплоемкость $C_p = \frac{i+2}{2} R$

6) Уравнение процесса $\frac{V}{T} = const$ **Закон Гей-Люссака**

7) Приращение энтропии $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_p \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

При изобарическом нагревании энтропия идеального газа увеличивается, при охлаждении – уменьшается.

Изотермический процесс



Роберт
Бойль
1627-1691

1) Определение процесса $T = const \longrightarrow dT = 0$

2) Первое начало термодинамики $dQ = dU + dA$

3) Работа $dA = p dV \longrightarrow A = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

4) Внутренняя энергия $dU = 0$

5) Молярная теплоемкость $C_T = \frac{dQ}{dT} = \infty$



Эдм
Мариотт
1620-1684

6) Уравнение процесса $pV = const$ **Закон Бойля-Мариотта**

7) Приращение энтропии $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$

При изотермическом расширении энтропия идеального газа увеличивается, при сжатии – уменьшается.

Адиабатический процесс



Симеон Дени
Пуассон
1781-1840

1) Определение процесса

$$dQ = 0$$

2) Первое начало термодинамики

$$\cancel{dQ} = dU + dA$$

3) Работа $dA = -dU \longrightarrow A = -\Delta U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R(T_1 - T_2)$

4) Внутренняя энергия $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$

5) Молярная теплоемкость $C_s = \frac{dQ}{dT} = 0$

6) Уравнение процесса

$$pV^\gamma = const$$

Уравнение Пуассона

7) Приращение энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0 \longrightarrow$$

$$S = const$$

При адиабатическом процессе изменение энтропии идеального газа равно нулю – изоэнтропийный процесс.

Второе начало термодинамики

Невозможен периодический процесс (цикл), единственным и конечным результатом которого является превращение всей внутренней энергии в механическую (теплоты в работу).

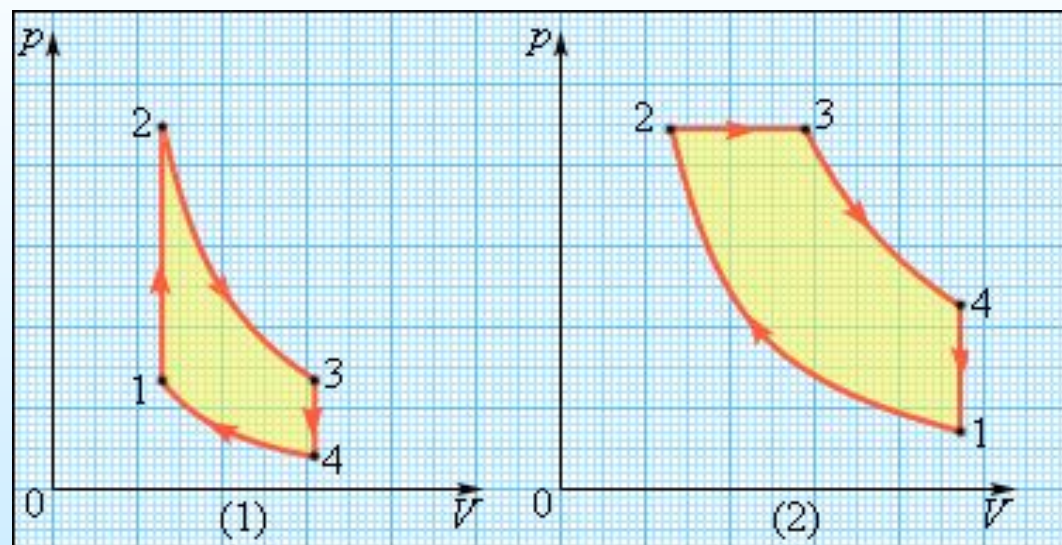
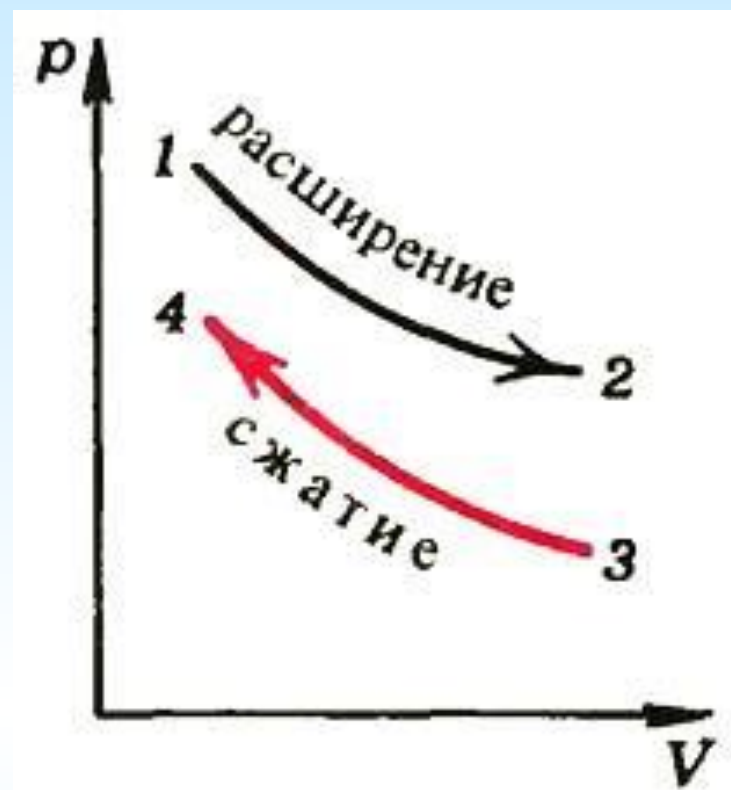
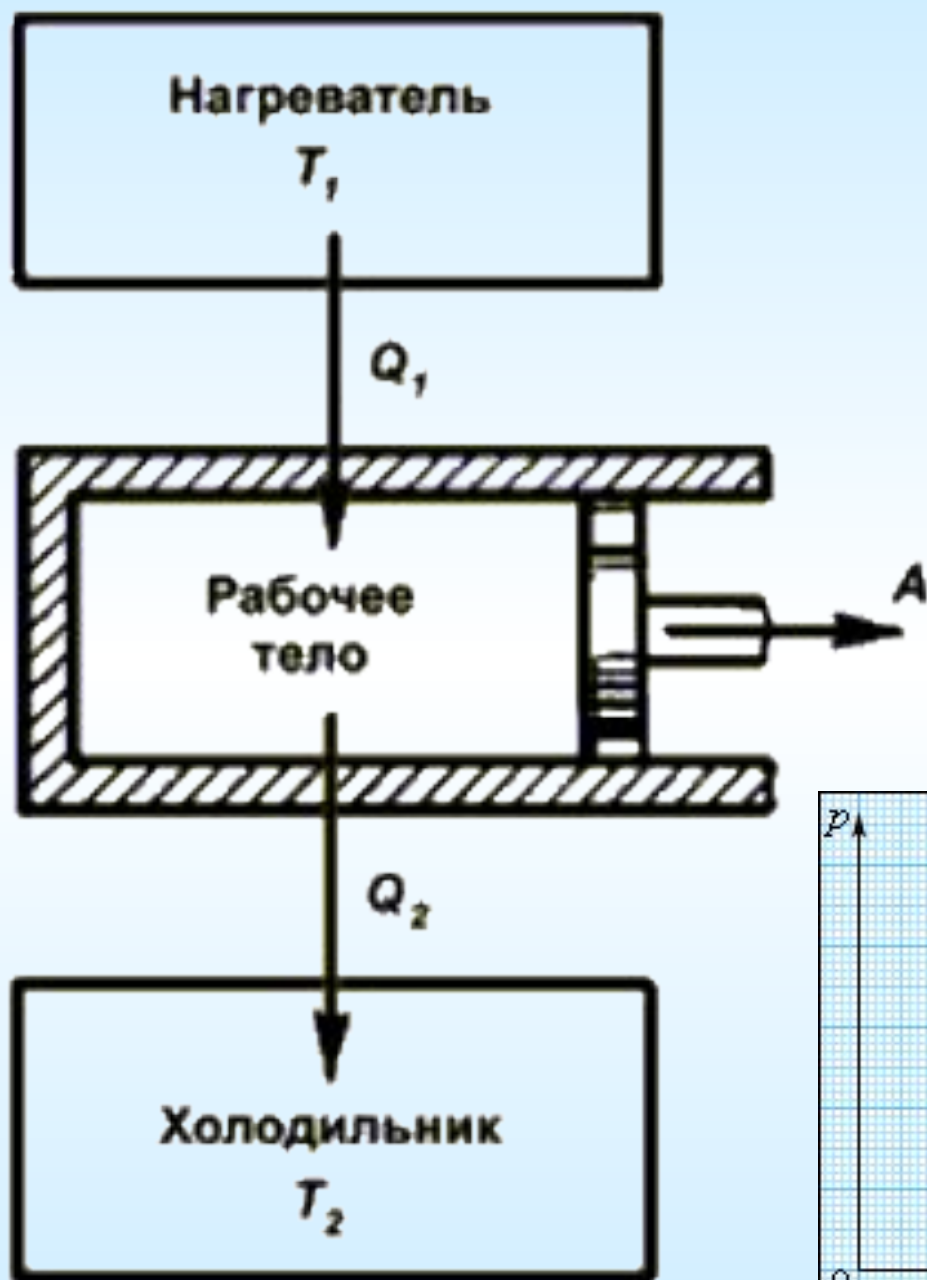
Тепловой двигатель

Тепловой двигатель – устройство, превращающее тепло (т.е. внутреннюю энергию топлива) в механическую энергию.

Получается, часть тепла должна обязательно пропасть, т.е. к.п.д. двигателя всегда будет меньше единицы.

Составные части теплового двигателя

- 1) **Нагреватель.** Для работы нужно сжигать топливо и полученное тепло передавать рабочему телу, которое от этого нагреется.
- 2) **Рабочее тело.** Его задачей преобразовать тепло в механическую энергию. Газ (пар). Будучи нагрет, он расширяется и толкает поршень – совершает работу.
- 3) **Холодильник** (окружающая среда, атмосфера или специальное устройство для охлаждения и конденсации отработанного пара – конденсаторы). После совершения работы у газа еще осталось какое-то тепло, которое и придется отдать холодильнику.



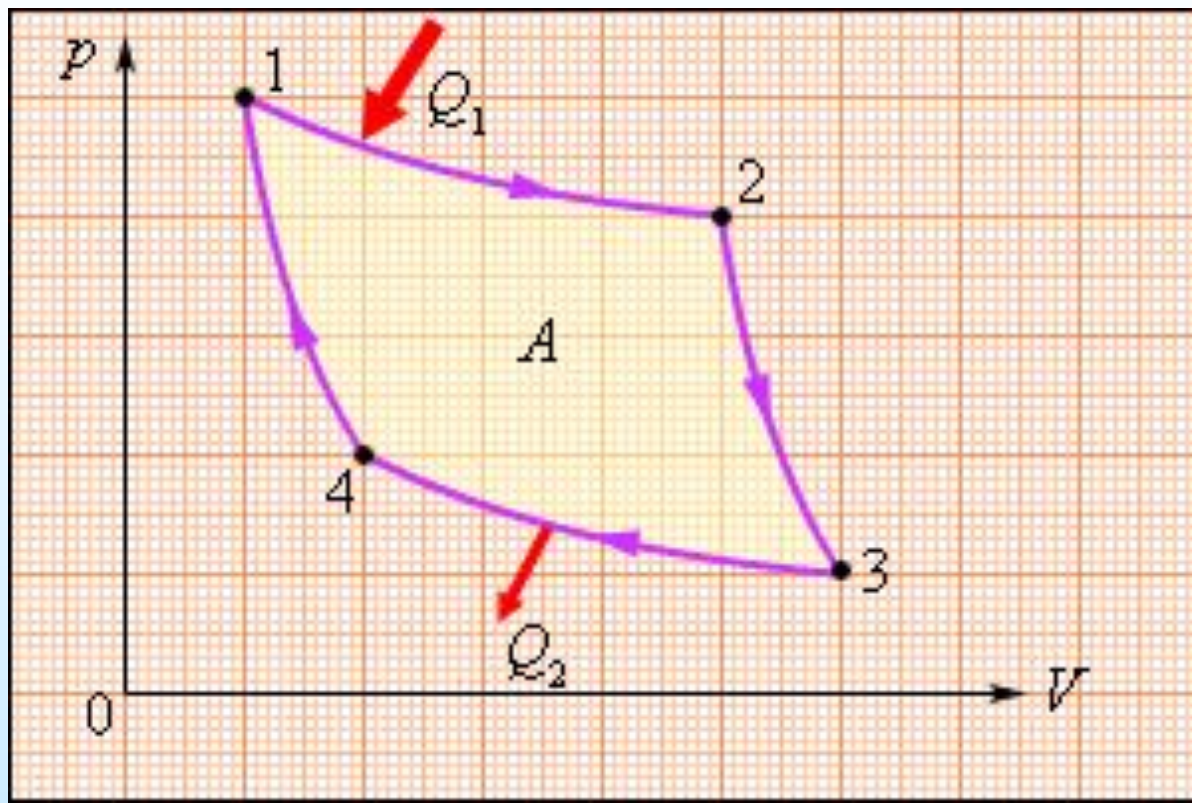
Цикл Карно (идеальная тепловая машина)

1) Изотермическое расширение (при температуре нагревателя T_1). Рабочее тело уже горячее, поэтому все полученной тепло тратится на работу. $Q_1 = A_1$

2) Адиабатическое расширение. Рабочее тело тепла уже не получает, но продолжает совершать работу за счет внутренней энергии. Температура понижается от T_1 до T_2 . $Q = 0$ $A_2 = \Delta U$



Николас Леонар
Сади Карно
1796-1832



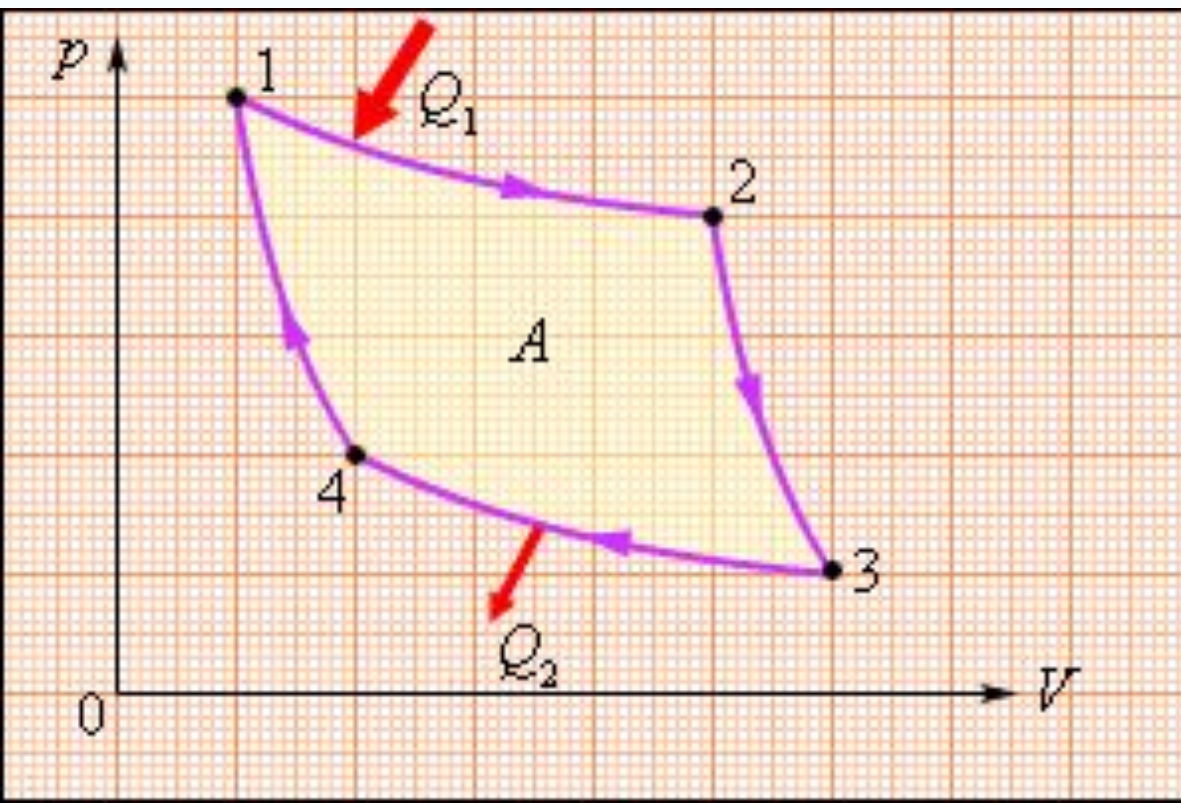
Цикл Карно (идеальная тепловая машина)

3) Изотермическое сжатие (при температуре холодильника T_2). Внешние тела должны совершить работу – сжать газ. Для этого система должна отдать холодильнику свое тепло. $Q_2 = -A_3$

4) Адиабатическое сжатие. Нужно нагреть газ обратно от T_2 до T_1 , не получая тепла, только за счет ранее полученной работы A_2 . $Q = 0$ $A_4 = -A_2 = -\Delta U$



Николас Леонар
Сади Карно
1796-1832



Получилось:

Полезная работа только:

$$A = A_1 = Q_1$$

А потратили тепла:

$$Q_n = Q_1 + Q_2$$

При этом тепло
отданное холодильнику:

$$Q_x = Q_2$$

Коэффициент полезного действия

Коэффициентом полезного действия теплового двигателя называют отношение полезной работы, совершенной двигателем, к количеству тепла, полученного от нагревателя.

$$\eta = \frac{A}{Q_1 + Q_2} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{Q_H - Q_x}{Q_H} = 1 - \frac{Q_x}{Q_H} < 1$$

Поскольку процесс обратим, то энтропия всей системы тел не изменилась:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_x + \Delta S_{p.m.} = 0$$

Поскольку рабочее тело вернулось в исходное положение, то его энтропия не изменилась:

$$\Delta S_{p.m.} = 0$$

Изменилась только энтропия холодильника и нагревателя, причем:

$$-\Delta S_H = \Delta S_x$$

По определению энтропии:

$$\Delta S_H = -\frac{Q_H}{T_H} \quad \Delta S_x = \frac{Q_x}{T_x}$$

$$-\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_x}{T_x} \quad \longrightarrow \quad \frac{T_x}{T_H} = \frac{Q_x}{Q_H} \quad \longrightarrow$$

$$\eta = 1 - \frac{T_x}{T_H} = \frac{T_H - T_x}{T_H}$$

Любая реальная тепловая машина, работающая с нагревателем температуры T_H и холодильником температуры T_x , не может иметь коэффициент полезного действия, превышающий

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_x}{T_H} = 1 - \frac{T_x}{T_H}$$

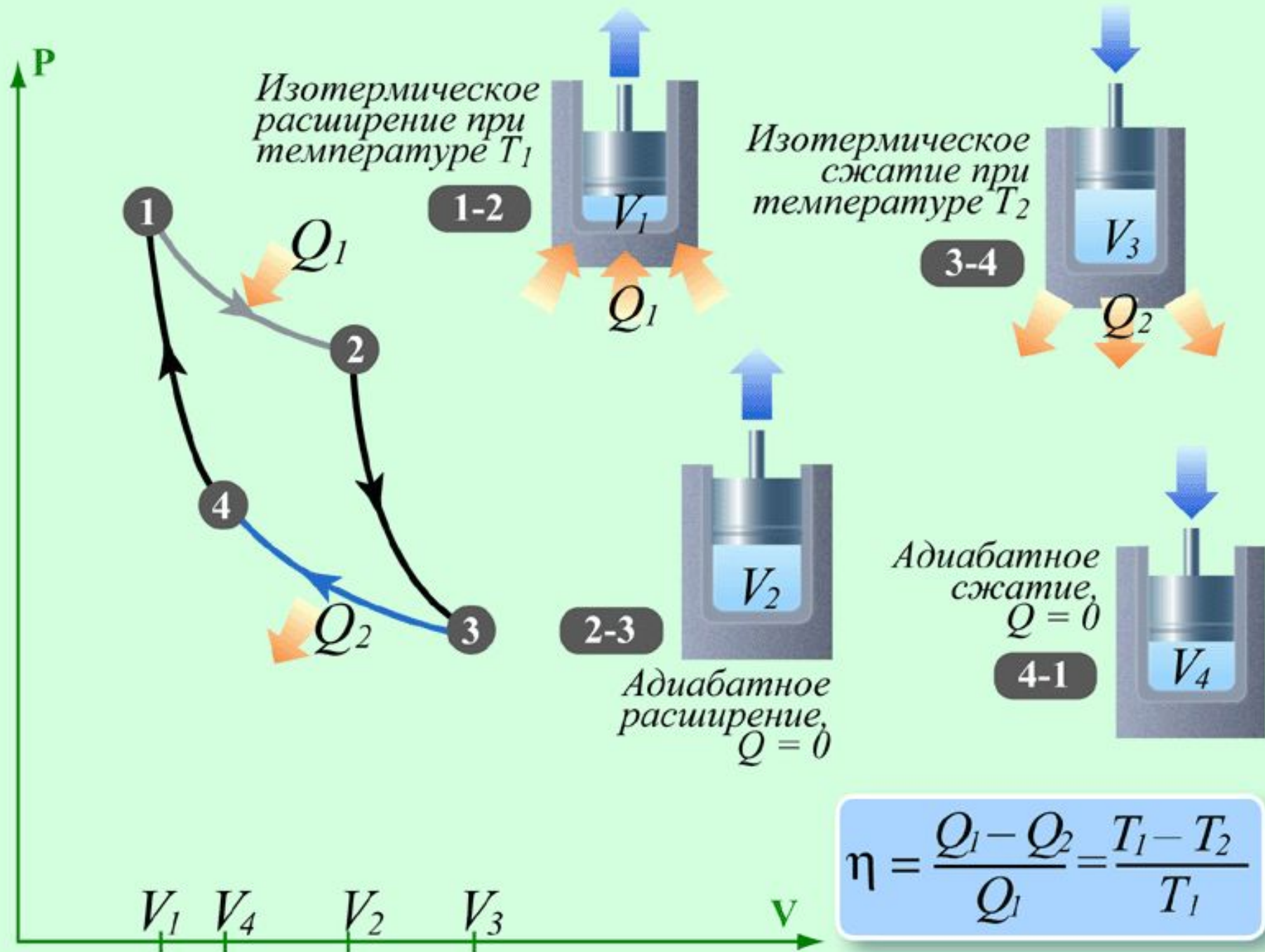
Паровая машина: $T_H = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$, $T_x = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$

$$\eta_{\max} = 20\%$$

Паровая турбина: $T_H \sim 800\text{ K}$, $T_x \sim 300\text{ K}$

$$\eta_{\max} = 62\%$$

Реальные: паровая машина Ползунова КПД 0,1%, Уатта КПД 1%. КПД паровозов, теперь уже практически не использующихся, не превышал 10 %, а сменившие их тепловозы работают с КПД всего около 25 %. КПД лучших современных тепловых двигателей не превышают 50 %.



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