

# 2-е начало термодинамики

## Циклические процессы и энтропия



# 1. Энтропия как функция состояния. Ее свойства.

Отношение количества теплоты  $\delta Q$ , переданного системе при любом элементарном процессе, к температуре при которой этот процесс произошел, называется приведенным количеством теплоты:

$$\frac{\delta Q}{T}$$

Свойства приведенного количества теплоты, полученные опытным путем:

Для произвольного обратимого процесса 1-2 приведенное количество теплоты, сообщаемое системе  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

не зависит от характера процесса, а для кругового процесса эта величина равна  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ .

Отсюда следует, что в случае обратимого процесса величина  $\frac{\delta Q}{T}$  является полным дифференциалом некоторой функции  $S$ , которая является функцией состояния системы:

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Энтропией системы S называется функция состояния, полный дифференциал которой при обратимых процессах равен приведенному количеству теплоты

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

Из (1) видно, что  $dS$  и  $\delta Q$  имеют одинаковые знаки, т.е. при нагревании, например,  $\delta Q > 0$  и энтропия возрастает.

### Свойства

1) Энтропия: функция состояния системы. При равновесном термодинамическом процессе изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Это физическая характеристика системы как целого (как и внутренняя энергия). Значение энтропии определяется только значениями макропараметров.

2) Энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

3) Энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной, как и внутренняя энергия. Т.е. начало ее отсчета выбирается произвольно.

4) При равновесных адиабатических процессах энтропия системы остается постоянной

$$dS_{\text{адиаб}} = \frac{\delta Q}{T} \equiv 0, \quad S_{\text{адиаб}} = \text{const.}$$

5)\* Для необратимых процессов  $dS > dS_{\text{обр}}$ , т.е.  $dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{обр}}$  --

-- приращение энтропии для необратимых процессов всегда больше, чем для обратимых процессов при той же температуре.

6)\* При  $T \rightarrow 0, S \rightarrow S_{\text{min}} = 0$ .

(Пункты 5)\* и 6)\* будут объяснены в разделе « Статистический смысл энтропии» ).

Из (1) следует, что первое начало термодинамики для обратимых процессов через энтропию можно записать так:

$$\delta Q = T dS$$

## 2. Второе начало термодинамики. (закон возрастания энтропии)

Система в т.-д. считается замкнутой, если через ее границы не переносятся энергия, импульс, масса и заряд.

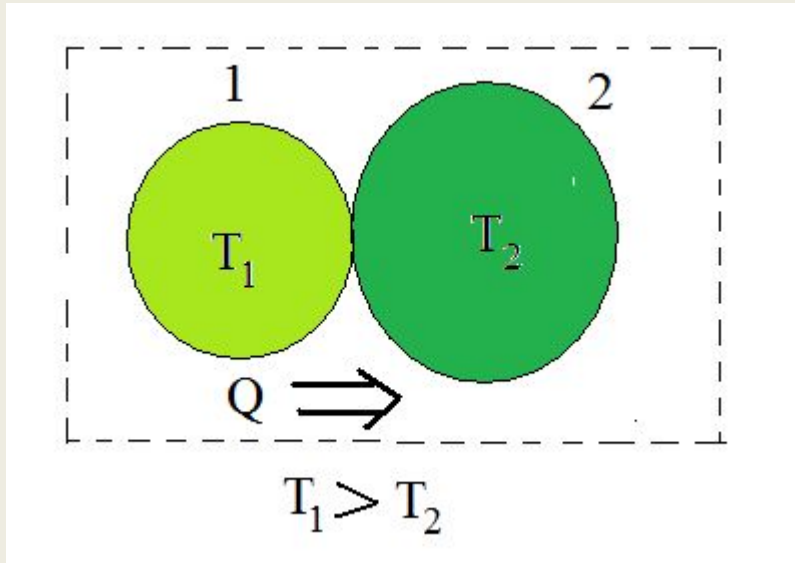
Формулировка 2-го начала термодинамики:

**Энтропия замкнутой системы не может уменьшаться: она возрастает при необратимых процессах и остается постоянной при обратимых процессах:**

A diagram illustrating the second law of thermodynamics. A central box contains the inequality  $\Delta S \geq 0$ . Two arrows point from this box to two separate boxes on the right. The upper arrow points to a box containing  $\Delta S_{\text{обр}} = 0$ , representing reversible processes. The lower arrow points to a box containing  $\Delta S_{\text{необр}} > 0$ , representing irreversible processes.

Рассмотрим пример возрастания энтропии в замкнутой системе при необратимом процессе.

Пример необратимого процесса Покажем, что в замкнутой системе в процессе теплообмена между двумя телами с разными температурами энтропия системы возрастает.



При соприкосновении 1-е тело передает 2-му на элементарном участке  $\delta Q$  процесса теплоту .

Полагаем, что  $T_2, T_1 = const$  . т.к

1-е начало т.-д. для 1-го

тела:  $-\delta Q = T_1 dS_1$

1-е начало т.-д. для 2-го

тела:  $\delta Q = T_2 dS_2$

Изменение энтропии системы:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2} - \frac{\delta Q}{T_1} = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Т.к.  $T_1 > T_2$  , то  $dS > 0$  . Процесс необратим.

Самопроизвольное протекание обратного процесса невозможно, т.к. связано с уменьшением энтропии: чтобы вернуть систему в исходное состояние, нужна работа внешних сил или механизмов, после чего в окружающих телах останутся какие – либо измерения.

### 3. Статистический смысл энтропии и 2-го начала термодинамики.

Одному макросостоянию системы (оно определяется набором макропараметров  $p, V, T$ ) соответствует очень большое число микросостояний  $\Omega$  :

$$\Omega \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots \dots \vec{r}_N, \vec{p}_N \\ \vec{r}'_1, \vec{p}'_1, \dots \dots \vec{r}'_N, \vec{p}'_N \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние, называется статистическим весом  $\Omega$  этого макросостояния.

Связь энтропии системы  $S = k \ln \Omega + S_0$ , где  $S_0$  --

Где  $k$  – постоянная Больцман  $S_0$  --

*Энтропия является количественной мерой хаоса в системе (в системе, состоящей из молекул – количественной мерой молекулярного беспорядка).*



Рассмотрим несколько соображений.

1) Энтропия механического движения. Если движение тела или системы абсолютно упорядочено, как например движение поршня в цилиндре или камня, брошенного в воздух, и может осуществляться одним только

$$\Omega = 1, \quad S = S_{min} \cdot$$

Т.о. энтропия механического движения из-за его упорядоченности всегда минимальна.

2) Как выбирается начало отсчета энтропии? При  $T=0$  прекращается тепловое движение, частицы занимают строго фиксированное положение, которое реализуется одним возможным способом. Следовательно, **статистический вес  $\Omega = 1$ , а энтропия**

$$S = k \cdot \ln \Omega = 0$$

Поэтому при  $T \rightarrow 0, \quad S \rightarrow 0.$

**Теорема Нернста ( 3-е начало термодинамики):** При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия классической системы стремится к нулю.

3) Изменение энтропии является количественной мерой необратимости процесса. Система всегда стремится перейти в равновесное состояние и при этом энтропия достигает максимального значения.

**Все самопроизвольные тепловые процессы в изолированной системе идут в сторону возрастания энтропии.**



## 4. Тепловые машины. Коэффициент полезного действия.

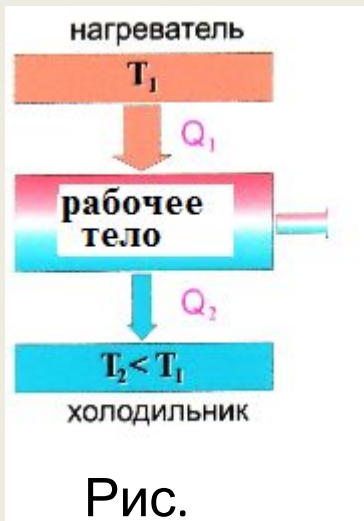


Рис.  
1

Тепловая машина – циклически действующий двигатель, превращающий энергию сгорания топлива в механическую работу.

Тепловая машина состоит из трех тел – нагревателя, рабочего тела (р.т.) и холодильника (рис.1).

Пусть в ходе цикла р.т. сначала расширяется, затем сжимается до прежнего объема (рис.2).

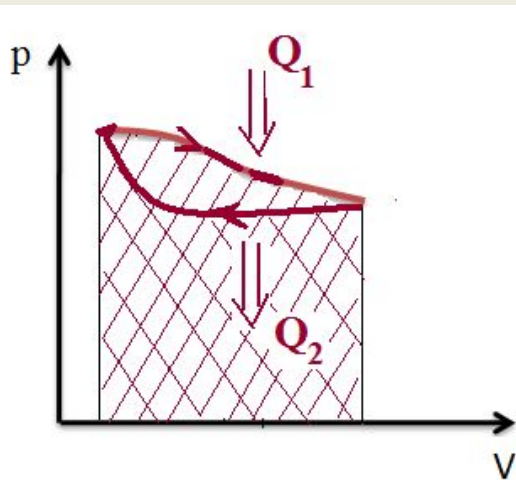
Чтобы работа за цикл была положительной, необходимо, чтобы  $A = A_p - A_{сж} > 0$ , т.е.  $A_p > A_{сж}$ .

необходимо, чтобы  $p_p > p_{сж}$ .

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что это возможно только при

$$T_p > T_{сж}$$

Рис.



Для выполнения последнего условия р.т. должно в ходе расширения принимать тепло (обозначим его  $Q_1$ ), а в ходе сжатия отдавать тепло ( $Q_2$ ) холодильнику.

Совершив цикл, р.т. возвращается в исходное состояние с первоначальной температурой, поэтому приращение его внутренней энергии  $\Delta U_{11} = 0$ .

С учетом последнего выражения 1-е начало термодинамики для р.т. за цикл запишется так

$$\Delta Q_{11} = Q_1 - Q_2 = A_{11} = A$$

Отсюда следует, что не вся получаемая извне энергия  $Q_1$  превращается в полезную работу. Чтобы двигатель работал циклами, необходимо совершать работу сжатия, т.е. отдавать тепло  $Q_2$  холодильнику. Очевидно, чем большая часть  $Q_1$  переходит в работу расширения, тем эта машина выгоднее.

К.П.Д. тепловых машин:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 \quad \text{-- всегда.}$$

Следствие о невозможности создания вечного двигателя 2-го рода:  
Невозможно создать периодически действующий двигатель, который все  
получаемое тепло превращал бы в работу (т.е. невозможно создать  
 $\eta = 1$  ).

## 5. Цикл Карно. Теорема Карно

Т.о. у любой тепловой машины

$$\eta < 1.$$

Рассмотрим наиболее экономичную тепловую машину, у которой К.П. Д. максимальный – назовем ее идеальной.

В **идеальной тепловой машине** рабочим телом является **идеальный газ**, который совершает **обратимый** (равновесный) цикл.

Определим, какой процесс, сопровождаемый теплообменом, может быть обратимым.

Будем считать, что теплоемкости нагревателя и холодильника бесконечно велики, т.е. они могут отдавать и принимать тепло без изменения своих температур,  $C_1, C_2 = \infty, \Rightarrow T_1, T_2 = const.$

Теплообмен при  $T_1 \neq T_{p.t.}$  необратим. Очевидно, процесс теплообмена был бы обратим, только  $T_1 = T_{p.t.}$ , т.е. процесс был бы изотермическим.

$(T_1 - T_{p.t.}) \rightarrow 0$  передаче тепла всегда, но если считать  $T_1 > T_{p.t.}$ , то **бесконечно малая разность температур между нагревателем и рабочим телом обеспечат бесконечно медленный теплообмен**. Такой процесс приближенно можно считать

Текст в красной рамке -  
изотермическим

факультатив

## Текст в красной рамке -

### факультатив

Г.О. единственным обратимым процессом, сопровождаемым теплообменом с нагревателем, является изотермический процесс, протекающий при постоянной температуре нагревателя.

Далее должен следовать обратимый процесс, в результате которого  $T_{p.t.} \downarrow$  без теплообмена с внешней средой. Им может быть только обратимый

адиабатический процесс, в котором работа расширения газа происходит за счет уменьшения его внутренней энергии.

Г.О. **обратимый цикл**, совершаемый

телом, вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами - нагревателем и холодильником, может состоять только из **2-х изотерм**, соответствующих температурам резервуаров, и **2-х адиабат**. Это **цикл Карно** (рис.3):

1-2: изотермическое расширение

2-3: адиабатическое расширение

3-4: изотермическое сжатие

4-1: адиабатическое сжатие

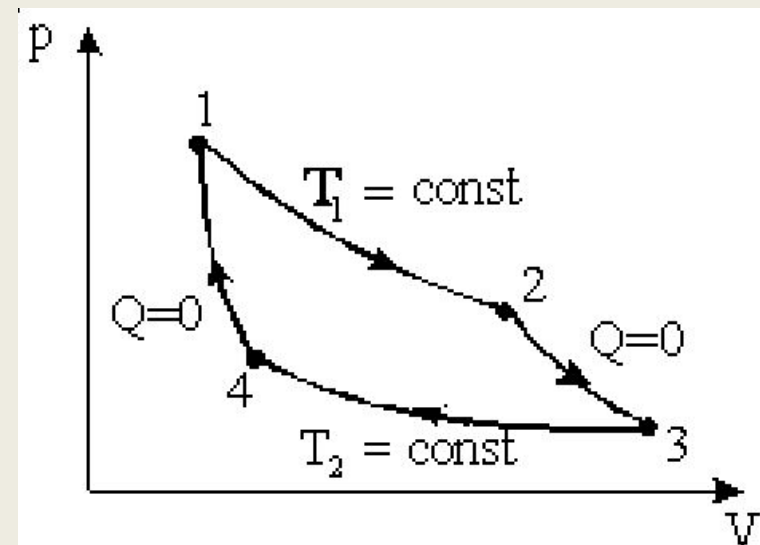


Рис.

При адиабатическом процессе энтропия остается постоянной:  $S = \text{const}$ . Вид цикла Карно на диаграмме состояний в координатах  $S, T$  изображен на рис. 4.

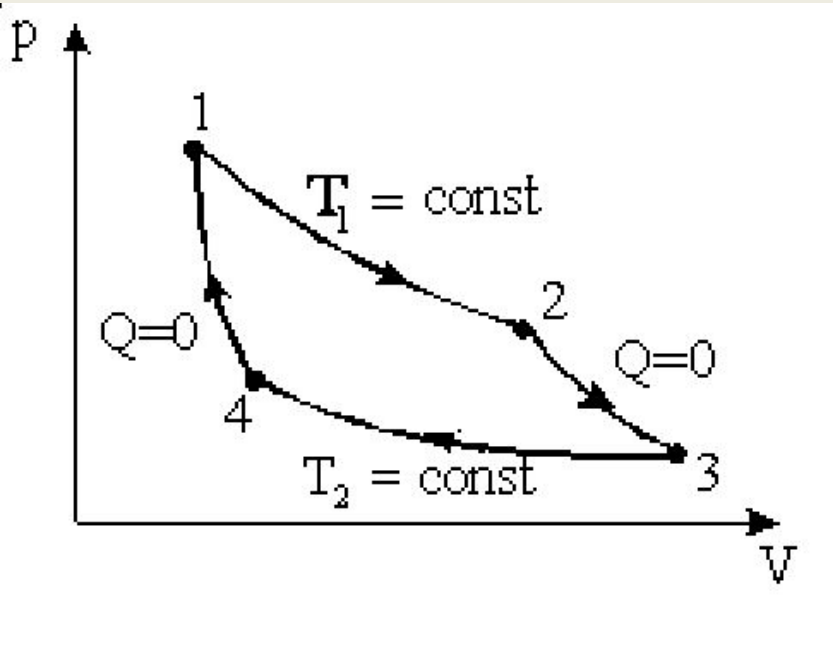


Рис.  
3

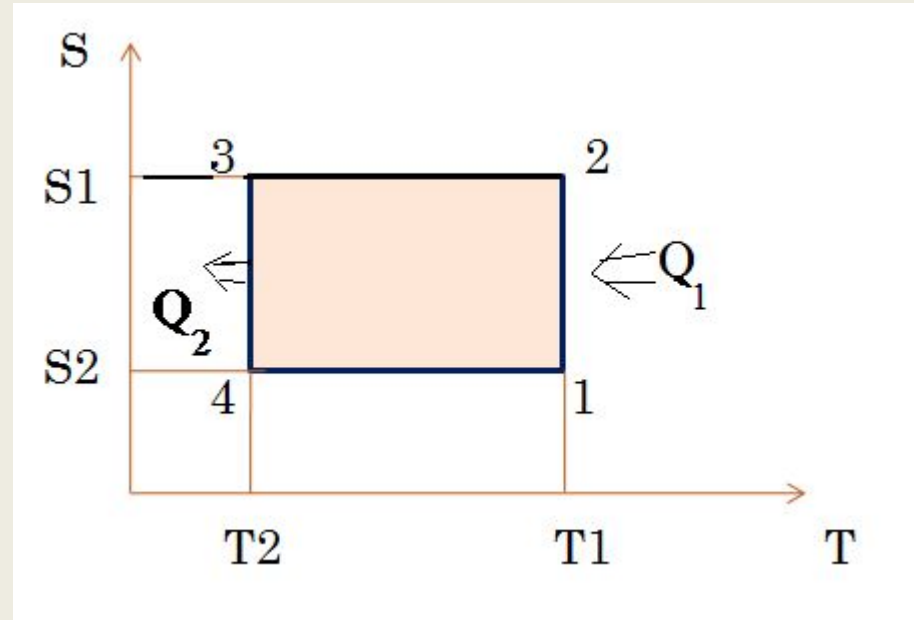


Рис.  
4

Вспомним, что  $Q = \int_1^2 T dS$  .

$$Q_1 = T_1 \Delta S, \quad Q_2 = T_2 \Delta S,$$

Тогда работа за цикл  $A = Q_1 - Q_2 = T_1 \Delta S - T_2 \Delta S = \Delta T \Delta S$ . соответствует на диаграмме  $S, T$  (как и на диаграмме  $p, V$ ) площади цикла.



**теорема Карно: «КПД обратимой тепловой машины:**

- 1) не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами нагревателя и холодильника;
- 2) всегда больше КПД необратимой тепловой машины, работающей с теми же температурами нагревателя и холодильника.

$$1) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

$$2) \quad \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow \eta_{\text{реальн}} < \eta_{\text{идеальн}}$$