

Лекция 11

Второе и третье начала термодинамики

- 1. Тепловые машины*
- 2. Цикл Карно*
- 3. Теоремы Карно*
- 4. Второе начало термодинамики*
- 5. Неравенство Клаузиуса*
- 6. Термодинамическая энтропия*
- 7. Закон возрастания энтропии*
- 8. Третье начало термодинамики*

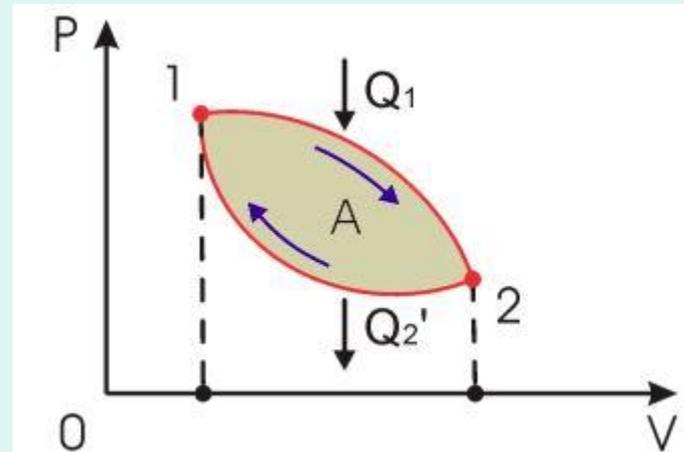
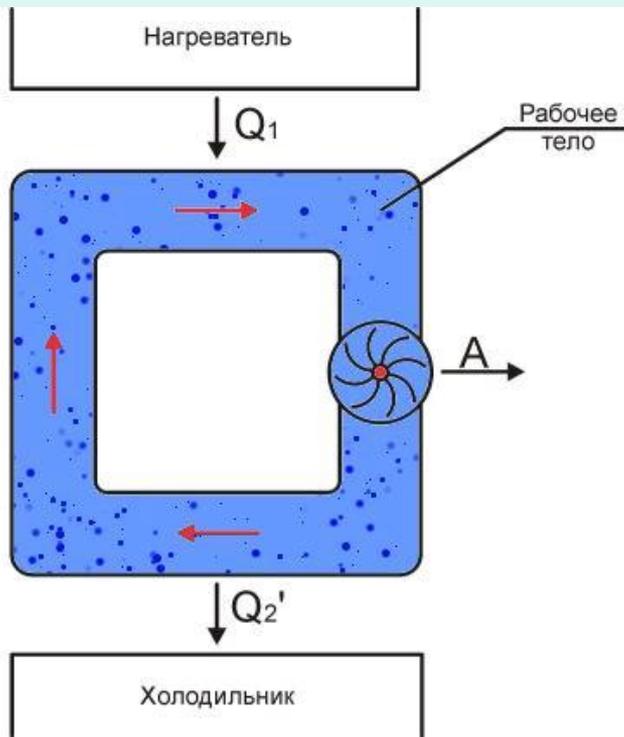
1. Тепловые машины

Создание и развитие термодинамики было вызвано, прежде всего, необходимостью описания работы и расчета *тепловых машин*.

Сейчас разработано большое количество разнообразных тепловых машин, в которых реализованы различные термодинамические циклы. Тепловыми машинами являются двигатели внутреннего сгорания, реактивные двигатели, различные тепловые турбины и т.д.

Тепловые машины или тепловые двигатели предназначены для получения полезной работы за счет теплоты, получаемого от внешнего источника.

Для функционирования тепловой машины обязательно необходимы следующие составляющие: *нагреватель*, *холодильник* и *рабочее тело*.



Особое место в термодинамике занимают круговые процессы (циклы), т. к. на их основе работают все тепловые машины.

Круговым процессом (циклом), называют такой процесс, в результате которого термодинамическая система возвращается в исходное состояние. На диаграммах состояния, равновесные круговые процессы изображаются в виде замкнутых кривых.

Принцип действия тепловых машин заключается в следующем. Нагреватель передает рабочему телу теплоту Q_1 , вызывая повышение его температуры. Рабочее тело совершает работу A над каким-либо механическим устройством, например, приводит во вращение турбину, и далее отдает холодильнику теплоту Q'_2 , возвращаясь в исходное состояние. Величина $Q_2 = -Q'_2$ представляет собой количество теплоты, передаваемое холодильником рабочему телу, и имеет отрицательное значение.

Отметим, что наличие холодильника и передача ему части полученной от нагревателя теплоты, является обязательным, так как иначе работа тепловой машины невозможна. Действительно, для получения механической работы необходимо наличие потока, в данном случае потока теплоты. Если же холодильник будет отсутствовать, то рабочее тело неизбежно придет в тепловое равновесие с нагревателем, и поток теплоты прекратится.

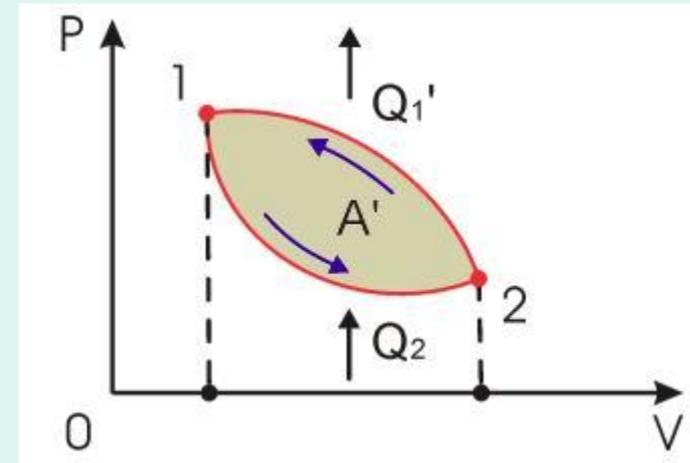
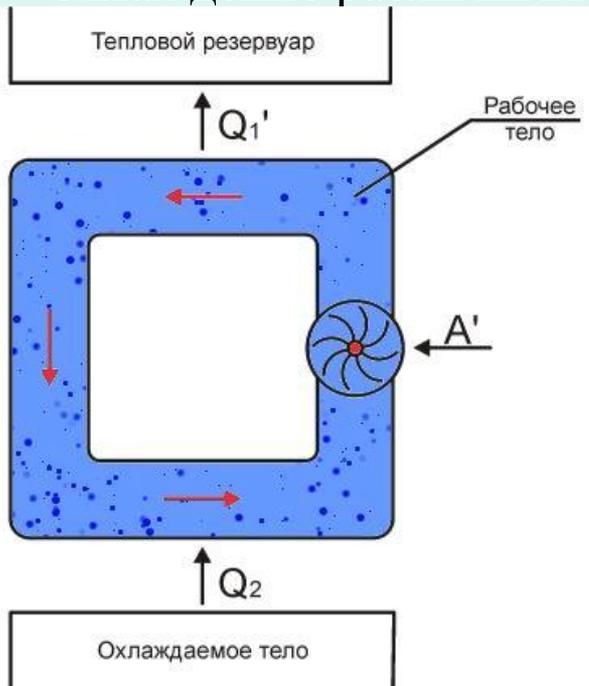
В соответствии с первым началом термодинамики, при осуществлении кругового процесса, из-за возвращения рабочего тела в исходное состояние, его внутренняя энергия за цикл не изменяется. Поэтому совершенная рабочим телом механическая работа равна разности подведенной и отведенной теплоты: $A = Q_1 - Q'_2$.

Тепловой коэффициент полезного действия (к.п.д.) цикла любой тепловой машины можно рассчитать как отношение полезной работы A к количеству теплоты Q_1 , переданной от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}$$

К.п.д. любой тепловой машины всегда меньше единицы, так как часть полученной от нагревателя теплоты должна передаваться холодильнику.

Термодинамический цикл, осуществляемый в обратном направлении, может быть использован для работы *холодильной машины*. Такие машины, в отличие от тепловых двигателей, предназначены не для получения механической работы из теплоты, а позволяют осуществлять охлаждение различных тел за счет совершения работы.



В холодильной машине за счет совершения внешними телами работы A' над рабочим телом происходит отвод теплоты Q_2 от охлаждаемого тела и передача теплоты Q_1' тепловому резервуару, в качестве которого обычно выступает окружающая среда.

Коэффициент полезного действия или холодильный коэффициент холодильной машины можно определить как отношение отнятой от охлаждаемого тела теплоты Q_2 к затраченной для этого механической работе A' :

$$\eta_{\text{холод.маш}} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

Так как в зависимости от конкретной конструкции холодильной машины количество отводимой от охлаждаемого тела теплоты Q_2 может как превышать затраченную работу A' , так и быть меньше ее, то к.п.д. холодильной машины, в отличие от к.п.д. тепловой машины, может быть как больше, так и меньше единицы.

Холодильная машина может быть использована не только для охлаждения различных тел, но и для отопления помещения. Действительно, даже обычный бытовой холодильник, охлаждая помещенные в нем продукты, одновременно нагревает воздух в комнате (*тепловой насос*).

Термодинамические циклы холодильной машины и теплового насоса совпадают.

К.п.д. теплового насоса определяется как отношение полученной нагреваемым телом теплоты Q_1' к затраченной для этого механической работе A' :

$$\eta_{\text{тепл.насоса}} = \frac{Q_1'}{A'} = \frac{Q_1'}{Q_1' - Q_2}$$

К.п.д. теплового насоса тем выше, чем больше теплоты Q_2 отводится от окружающей среды. Указанный результат не противоречит законам термодинамики, так как в данном случае для перекачки теплоты от менее нагретой окружающей среды к более нагретому воздуху в помещении используется работа внешних сил. При этом на каких-то участках цикла рабочее тело может совершать положительную работу, так как при тепловом контакте с окружающей средой его температура должна быть ниже температуры среды.

Преимущество теплового насоса по сравнению с электронагревателем заключается в том, что на нагрев помещений используется не только преобразованная в теплоту электроэнергия, но и теплота, отобранная от окружающей среды. По этой причине эффективность тепловых насосов может быть гораздо выше обычных электронагревателей, что определяет их потенциальные возможности для широкого использования.

2. Цикл Карно

В 1824 году французский физик и военный инженер *Никола Леонард Сади Карно* (1796 - 1832) опубликовал свою работу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой им были сформулированы основные положения теории тепловых машин и впервые предложено второе начало термодинамики.

Максимальным к.п.д. обладает тепловая машина, в которой цикл рабочего тела состоит только из равновесных тепловых процессов, и, следовательно, является обратимым. Однако для осуществления нагревания и охлаждения необходим теплообмен рабочего тела с нагревателем и холодильником тепловой машины, который тем более эффективен, чем заметнее разность температур. Возникающие при этом тепловые потоки нарушают состояние теплового равновесия и делают эти процессы необратимыми. Чтобы избежать этого, необходимо теплообмен осуществлять при очень малой разности температур, в пределе, для достижения равновесного процесса, при бесконечно малой разности. Поэтому реализовать равновесный процесс при теплообмене можно только в случае теплового равновесия рабочего тела и нагревателя (или холодильника).

Таким образом, теплообмен с нагревателем и холодильником в рассматриваемой тепловой машине должен происходить при изотермических процессах, что эквивалентно требованию бесконечной медленности протекания этих процессов. Очевидно, что такое условие может быть выполнено только приближенно.

Другой процесс, который может протекать без возникновения тепловых потоков - это адиабатический процесс. Если он протекает бесконечно медленно, то такой процесс является равновесным и обратимым.

Указанные два равновесных процесса (изотермический и адиабатический) могут быть использованы для составления обратимого цикла. Такой равновесный термодинамический цикл получил название *цикла Карно*. Возможность осуществления такого циклического процесса связана с тем, что с помощью адиабатического процесса всегда возможен переход между любыми изотермами, а с помощью изотермического - между любыми адиабатами.

Обратимый цикл Карно состоит из двух изотерм, описывающих процесс теплопередачи от нагревателя к рабочему телу и от рабочего тела к холодильнику, и двух адиабат, описывающих расширение и сжатие рабочего тела в тепловой машине. Температура нагревателя считается равной T_1 , а температура холодильника - соответственно T_2 . При этом температуры нагревателя T_1 и холодильника T_2 постоянны, что должно обеспечиваться бесконечно большой теплоемкостью используемых тепловых резервуаров.

Рассчитаем к.п.д. цикла Карно в случае, если в качестве рабочего тела используется идеальный газ, масса которого равна M . Уравнение адиабаты для переменных температура T и объем V имеет вид: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$.

Применение этого уравнения к процессам 2-3 и 4-1 позволяет получить условия $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$.

Деление одного выражения на другое дает $V_2/V_1 = V_3/V_4$.

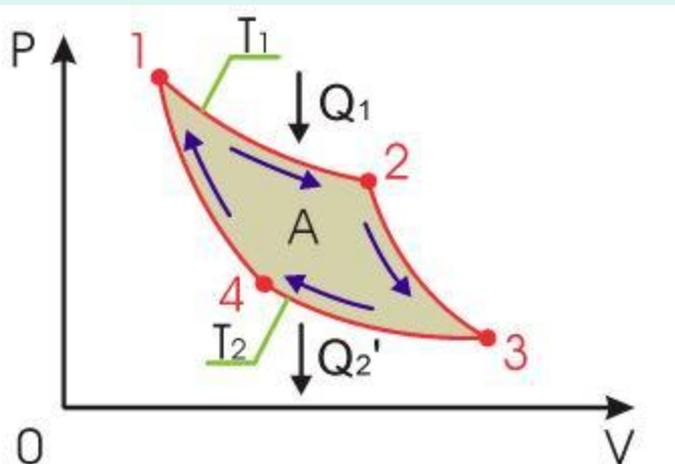
Учитывая, что процессы 1-2 и 3-4 являются изотермическими и, следовательно, происходят без изменения внутренней энергии газа, для получаемой Q_1 и отдаваемой Q'_2 теплоты на основании первого начала термодинамики можно записать

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

$$Q'_2 = A'_{34} = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

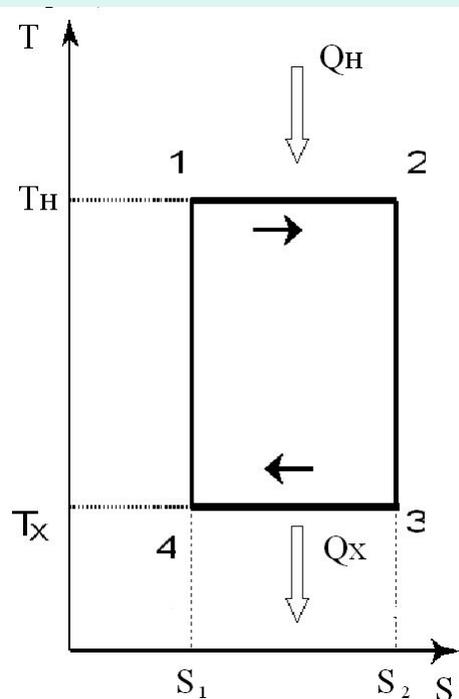
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



Энтропия и цикл Карно.

Форма цикла Карно на PV -диаграмме зависит от рабочего тела. Действительно, наклон адиабаты на участках 2-3 и 4-1 даже для идеального газа не универсален. Он зависит от показателя степени γ в уравнении адиабаты $PV^\gamma = \text{const}$. Величина γ определяется молекулярным строением газа и равна, соответственно, $5/3$ и $7/5$ для газа одноатомных и двухатомных неколеблющихся («жестких») молекул.

В переменных S (dQ/T) и T цикл Карно имеет более простой вид: отрезки горизонтальных прямых 1-2 и 3-4 соответствуют изотермам, участки 2-3 и 4-1 – адиабатам.



По определению $\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H}$
где Q_H - количество теплоты, передаваемое рабочему телу нагревателем, Q_X - количество теплоты, отдаваемое рабочим телом холодильнику. Полезная работа будет равна $A = Q_H - Q_X$.

$$Q_H = T_H (S_2 - S_1) \text{ а } - Q_X = T_X (S_1 - S_2)$$

Поэтому коэффициент полезного действия равен

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H}$$

3. Теоремы Карно

1. 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 T_1 и холодильника T_2 :

Доказательство первой теоремы Карно. Пусть имеются две тепловые машины с общим нагревателем и холодильником, работающие по циклу Карно, но имеющие различные к.п.д., вследствие, например, различного устройства или отличия физической природы рабочего тела. Предположим, что к.п.д. первой тепловой машины больше чем у второй: $\eta_1 > \eta_2$. Тогда, запустив первую машину по прямому циклу Карно, а вторую по обратному (это всегда можно сделать вследствие обратимости цикла Карно) и соединив их вместе так, чтобы одна машина могла совершать работу над другой, можно будет в такой системе или получать механическую работу за счет отбора теплоты от холодильника, или передавать часть теплоты от холодильника к нагревателю. Реализация той или иной возможности зависит от конкретной технической реализации рассматриваемой системы из двух тепловых машин. Как первый, так и второй результат работы такой системы противоречит второму началу термодинамики. Аналогичные рассуждения можно выполнить и в случае, когда $\eta_1 < \eta_2$. Таким образом, для всех тепловых машин, работающих по обратимому циклу Карно, их к.п.д. должен быть одинаков при одинаковых температурах нагревателей и холодильников этих машин.

2. Коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше коэффициента полезного действия машины с обратимым циклом Карно, при условии равенства температур их нагревателей и холодильников.

Доказательство второй теоремы Карно. При протекании необратимого кругового процесса неизбежно произойдет преобразование части работы в теплоту, вследствие происходящих внутри машины диссипативных процессов, связанных с выравниванием параметров состояния (температуры, давления и т.д.) внутри рабочего тела или трением движущихся частей. Это приведет к уменьшению механической работы и, к уменьшению к.п.д. тепловой машины в сравнении с идеальной машиной Карно. Следовательно, к.п.д. необратимой тепловой машины всегда будет меньше к.п.д. цикла Карно, если температуры их нагревателей и холодильников одинаковы.

В реальных тепловых машинах процесс теплообмена осуществляется при конечных значениях разностей температур T_H и T_X и поэтому он необратим. Термический КПД любой реальной тепловой машины всегда меньше КПД машины Карно.

4. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики определяет соотношение между количеством подводимой к телу теплоты, совершаемой при этом механической работой и изменением внутренней энергии тела. При этом первое начало термодинамики не ограничивает возможность протекания термодинамического процесса в любом направлении. В частности, оно допускает как процесс самопроизвольной передачи теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, так и обратный процесс самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Но из повседневного опыта нам известно, что при соединении двух тел с разными температурами происходит охлаждение горячего и нагрев холодного. Обратный процесс в природе самопроизвольно не наблюдается и для его организации требуется создание специальных холодильных машин, работающих с использованием внешних источников энергии.

Второе начала термодинамики, дает ограничения на направление протекания термодинамических процессов. Первая формулировка второго начала термодинамики была дана в 1850 году *Р.Ю.Э. Клаузиусом* (1822 - 1888) в следующем виде: **«Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплому»**. Несколько иная формулировка второго начала термодинамики была предложена в 1851 году *Томсоном* (лордом Кельвином): **«В природе не возможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара»**.

Как в постулате Клаузиуса, так и в постулате Томсона при ограничении возможности протекания процессов отмечается, что запрет распространяется только на процессы, *единственным конечным результатом* которых являлся бы или переход теплоты *"от более холодного тела к более теплomu"*, или *"механическая работа, совершаемая за счет отвод теплоты от теплового резервуара"*. Таким образом, указанные процессы не запрещены в принципе, а только ограничены невозможностью их протекания без каких-либо изменений в окружающей среде и в самой термодинамической системе.

Из второго начала термодинамики вытекает невозможность создания *вечного двигателя второго рода*, принцип действия которого основан на полном преобразовании теплоты в работу. Идея такого источника полезной работы или энергии заключается в использовании внутренней энергии, содержащейся в природных телах (воздухе, воде, почве и т.д.), для совершения механической работы. Далее, после совершения полезной работы и перехода ее в теплоту за счет тех или иных диссипативных процессов, внутренняя энергия природных тел восстанавливается, и термодинамический цикл замыкается. Возможность функционирования вечного двигателя второго рода не противоречит закону сохранения энергии (первому началу термодинамики), но запрещается вторым началом термодинамики.

5. Неравенство Клаузиуса

Совместное применение первой и второй теорем Карно позволяет получить следующее неравенство: $(Q_1 - Q'_2)/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1$

Знак равенства в этой формуле соответствует случаю описания обратимой тепловой машины, а знак меньше - описанию необратимой тепловой машины.

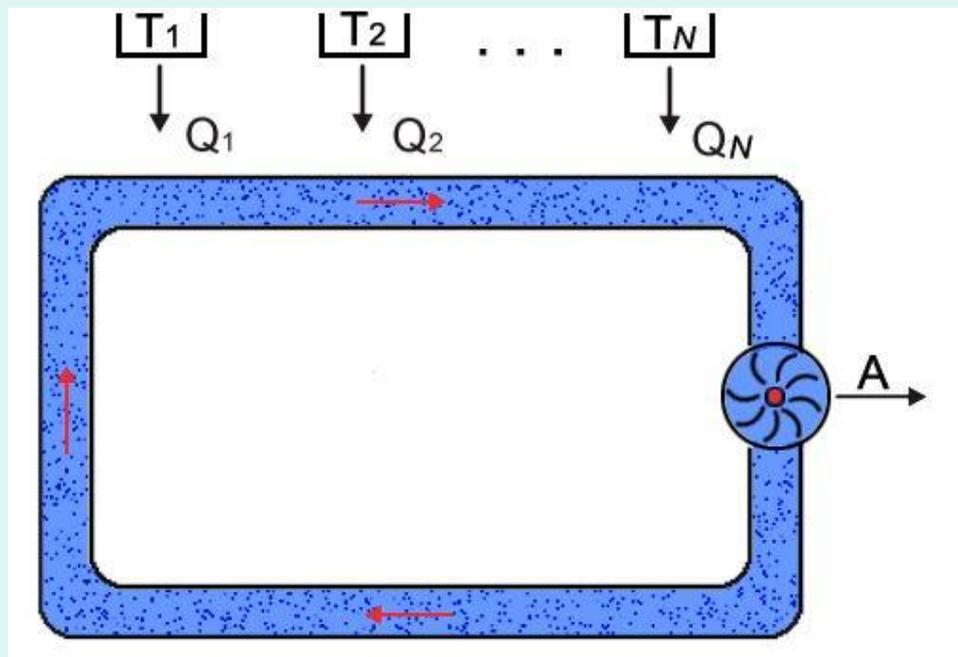
Эту формулу можно преобразовать:

$$\begin{aligned} T_2/T_1 &\leq Q'_2/Q_1 \\ Q_1/T_1 &\leq Q'_2/T_2, \\ Q_1/T_1 - Q'_2/T_2 &\leq 0. \end{aligned}$$

Если полученное выражение записать через количество теплоты, подводимой к рабочему телу от нагревателя Q_1 и холодильника $Q_2 = -Q'_2$, то оно примет окончательную форму

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0.$$

Эта формула есть частный случай *неравенства Клаузиуса*.



- Для получения неравенства Клаузиуса в общем случае рассмотрим тепловую машину, рабочее тело которой при совершении кругового термодинамического процесса обменивается теплотой с достаточно большим числом тепловых резервуаров (нагревателей и холодильников), имеющих температуры T_1, T_2, \dots, T_N . При этих теплообменах рабочее тело получает от тепловых резервуаров теплоты Q_1, Q_2, \dots, Q_N . Работа такой тепловой машины будет равна: $A = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N$. При использовании этого выражения необходимо учитывать, что теплоты Q_i могут иметь отрицательный знак в случае, если в при теплообмене с i -тым резервуаром теплота отбирается от рабочего тела.

Применительно к рассматриваемой тепловой машине

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Величина Q/T называется *приведенным количеством теплоты, которое численно равно количеству теплоты, полученной системой, при абсолютной температуре T , деленной на эту температуру.*

При переходе к бесконечному числу тепловых резервуаров, с которыми рабочее тело тепловой машины обменивается теплотой, суммирование может быть заменено интегрированием по замкнутому термодинамическому циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Из этой формулы следует, что *сумма приведенных количеств теплоты на замкнутом цикле для любой термодинамической системы не может быть больше нуля.* Это неравенство было получено в 1862 году Клаузиусом и носит его имя.

Неравенство Клаузиуса позволяет отличать обратимые и необратимые круговые термодинамические процессы. В случае, если термодинамический цикл состоит только из обратимых процессов, неравенство переходит в *равенство Клаузиуса.*

Случай строгого неравенства соответствует описанию необратимых круговых термодинамических процессов.

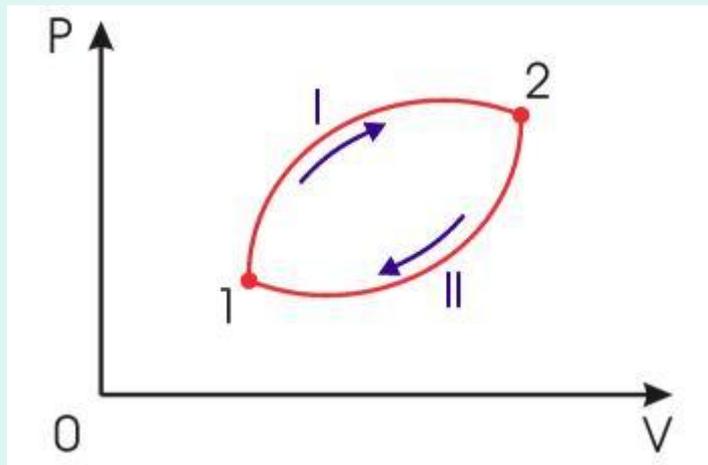
6. Термодинамическая энтропия

Понятие *термодинамической энтропии*, впервые введенное в 1865 году Клаузиусом, имеет ключевое значение для понимания основных положений термодинамики.

Рассмотрим обратимый круговой термодинамический процесс. Для этого процесса может быть записано равенство Клаузиуса в виде

$$\int_{1 \xrightarrow{\text{I}} 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \xrightarrow{\text{II}} 1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

где первый интеграл берется по траектории I, а второй - соответственно по траектории II.



Изменение направления протекания процесса на противоположное, что можно выполнить вследствие обратимости процесса II, приводит к замене знака перед вторым интегралом.

$$\int_{1 \xrightarrow{I} 2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \xrightarrow{II} 2} \frac{\delta Q}{T}$$

Из полученного выражения следует, что для обратимых процессов интеграл

$$\int_{1 \xrightarrow{\text{обр}} 2} \frac{\delta Q}{T}$$

не зависит от конкретного вида траектории, по которой происходит процесс, а определяется только начальным и конечным равновесными состояниями термодинамической системы.

Обозначим $dS = \delta Q/T$, тогда

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

Величина S является функцией, зависящей только от равновесного состояния термодинамической системы. Она не зависит от конкретного вида термодинамического процесса, приведшего систему в указанное состояние. Эта функция была названа Клаузиусом термодинамической энтропией.

Термодинамическая энтропия, введенная выше, применима для описания равновесного состояния термодинамической системы. Для нахождения энтропии S термодинамической системы, находящейся в квазиравновесном состоянии, при котором можно считать, что её отдельные части (подсистемы) находятся в состоянии равновесия, можно воспользоваться свойством аддитивности энтропии:

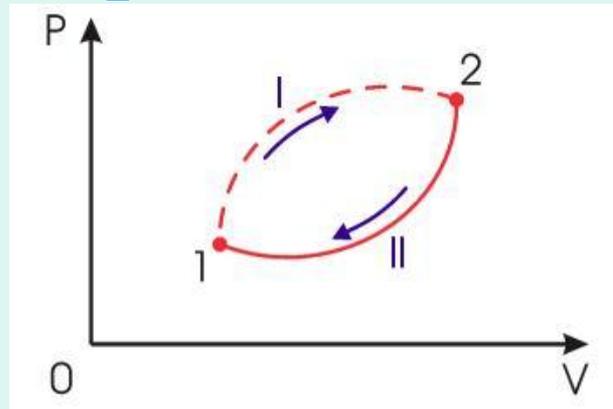
$$S = \sum_{i=1}^N S_i$$

где: S_i - энтропии подсистем, N - число подсистем.

Следовательно, *термодинамическая энтропия макроскопической системы, состоящей из находящихся в равновесии подсистем, равна сумме энтропий этих подсистем.*

Свойство аддитивности энтропии позволяет описывать состояния макроскопической системы, не находящейся в равновесии, путем её разбиения на достаточно большое число подсистем, которые можно считать находящимися в состоянии *локального равновесия*. Такой подход дает возможность распространить результаты равновесной термодинамики на системы, находящиеся в неравновесном состоянии, но которые можно представить как состоящие из некоторого числа равновесных подсистем.

7. Закон возрастания энтропии



Применим неравенство Клаузиуса для описания необратимого кругового термодинамического процесса.

Пусть процесс I будет необратимым, а процесс II - обратимым. Тогда неравенство Клаузиуса для этого случая примет вид

$$\int_{1 \xrightarrow{\text{I}} 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \xrightarrow{\text{II}} 1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Так как процесс II является обратимым, для него можно воспользоваться

соотношением

$$\int_{2 \xrightarrow{\text{II}} 1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

$$S_2 - S_1 > \int_{1 \xrightarrow{\text{необр}} 2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_2 - S_1 > \int_{1 \xrightarrow{\text{необр}} 2} \frac{\delta Q}{T}$$

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

Если рассмотреть адиабатически изолированную термодинамическую систему, для которой $\delta Q = 0$, то $dS \geq 0$

Полученные неравенства выражают собой закон возрастания энтропии, который можно сформулировать следующим образом:

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.

Это утверждение является ещё одной формулировкой второго начала термодинамики.

Таким образом, изолированная термодинамическая система стремится к максимальному значению энтропии, при котором наступает состояние термодинамического равновесия.

Необходимо отметить, что если система не является изолированной, то в ней возможно уменьшение энтропии. Примером такой системы может служить, например, обычный холодильник, внутри которого возможно уменьшение энтропии. Но для таких открытых систем это локальное понижение энтропии всегда компенсируется возрастанием энтропии в окружающей среде, которое превосходит локальное ее уменьшение.

С законом возрастания энтропии непосредственно связан парадокс, сформулированный в 1852 году Томсоном (лордом Кельвином) и названный им *гипотезой тепловой смерти Вселенной*. Подробный анализ этой гипотезы был выполнен Клаузиусом, который считал правомерным распространение на всю Вселенную закона возрастания энтропии. Действительно, если рассмотреть Вселенную как адиабатически изолированную термодинамическую систему, то, учитывая ее бесконечный возраст, на основании закона возрастания энтропии можно сделать вывод о достижении ею максимума энтропии, то есть состояния термодинамического равновесия. Но в реально окружающей нас Вселенной этого не наблюдается.

Попытка избежать указанного противоречия гипотезы тепловой смерти Вселенной была предпринята Больцманом, который показал, что и в состоянии термодинамического равновесия наблюдаются флуктуации термодинамических параметров. Если считать, что наблюдаемая Вселенная является следствием такой флуктуации, то противоречия парадокса тепловой смерти Вселенной снимаются.

Статистический (вероятностный) смысл энтропии.

Неравенство Клаузиуса говорит о том, что энтропия изолированной системы не может убывать. С другой стороны, если систему предоставить самой себе, то она будет переходить из состояний менее вероятных в состояния более вероятные. Попав в наиболее вероятное состояние, система будет пребывать в нем наиболее долго. Если у нескольких состояний системы вероятность одинаково максимальная, то система будет переходить из одного максимально вероятного состояния в другое максимально вероятное состояние и обратно. Следовательно, энтропия и вероятность ведут себя сходным образом: они либо возрастают, либо остаются неизменными. Можно предположить, что между энтропией и вероятностью существует определенная связь. Больцман установил («принцип Больцмана»), что энтропия равна

$$S = -k \ln \Omega / \Omega_0$$

где k – постоянная Больцмана, Ω_1 – объем фазового пространства занимаемого системой, Ω_0 – объем доступного системе фазового пространства.

Основное уравнение термодинамики.

Энтропия *открытых (неизолированных)* систем может вести себя любым образом. Если система совершает не цикл, а просто равновесный переход из состояния 1 в 2, то

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

Это уравнение объединяет первый и второй законы термодинамики.

Если система - идеальный газ, то

$$dU = \frac{m}{\mu} \cdot C_V^{\text{мол}} dT$$

$$\delta A = PdV = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot T \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} =$$

$$= \frac{m}{\mu} \cdot C_V^{\text{мол}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} \cdot C_V^{\text{мол}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Из этого выражения следует, что:

а) если $T = \text{const}$, то

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

б) если $V = \text{const}$, то

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \cdot C_V^{\text{мол}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

8. Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики было сформулировано в 1906 году немецким физиком и химиком *В.Ф.Г. Нернстом* (1864 - 1941) эмпирическим путем на основе обобщения экспериментальных данных и получило название *теоремы Нернста*:

При стремлении температуры любой равновесной термодинамической системы к абсолютному нулю ее энтропия стремится к некоторой универсальной постоянной величине, значение которой не зависит от каких-либо термодинамических параметров системы и может быть принято равной нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Из утверждения теоремы Нернста о независимости значения энтропии равновесной системы при абсолютном нуле температуры от ее термодинамических параметров следует также выражение:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial Z} \right)_T = 0$$

где Z - любой термодинамический параметр системы, например, объем, давление и т.д. Здесь нижний индекс T за скобками обозначает дифференцирование при постоянном значении величины T .

Теорема Нернста применима только для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и не справедлива для неравновесных систем. В частности, при стремлении температуры аморфного тела, например, стекла, к абсолютному нулю, его энтропия не стремится к некоторому определенному постоянному значению. В зависимости от того, как осуществляется процесс охлаждения, энтропия аморфного тела при стремлении к абсолютному нулю будет различной. Это связано с тем, что для аморфных тел, которые находятся в неравновесном (метастабильном) состоянии, процесс охлаждения может происходить быстрее, чем переход их в равновесное (кристаллическое) состояние.

Из третьего начала термодинамики непосредственно следует недостижимость температуры равной абсолютному нулю. Действительно, для того, чтобы практически осуществить охлаждение термодинамической системы до абсолютного нуля температуры, необходимо чередовать изотермическое сжатие и адиабатическое расширение. При первом процессе происходит отвод теплоты, а при втором - уменьшение температуры системы. Но, если изотермический процесс при $T \rightarrow 0$ приведет к отводу некоторого конечного количества теплоты Q , то это вызовет достаточно большое, в пределе бесконечное изменение энтропии. Это противоречит теореме Нернста, так как изменение энтропии в изотермическом процессе при $T \rightarrow 0$ тоже стремится к нулю. Следовательно, охлаждение термодинамической системы до абсолютного нуля температуры невозможно.

Другим следствием третьего начала термодинамики является невозможность использования уравнения Клапейрона-Менделеева для описания идеального газа при температурах, близких к абсолютному нулю. Так как для идеального газа на основании первого начала термодинамики можно записать:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{M}{\mu} C_V dT + \frac{M}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

$$S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{M}{\mu} R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

где S_0 - произвольная постоянная интегрирования. Здесь из соображений размерности введены величины T_0 и V_0 , которые можно считать равными единице в системе СИ: $T_0 = 1$ К и $V_0 = 1$ м³.

Таким образом, при $T \rightarrow 0$ энтропия, не принимает нулевого значения, а стремится к минус бесконечности. А это противоречит третьему началу термодинамики, что делает невозможным применение уравнения Клапейрона-Менделеева для описания газа при температурах, близких к абсолютному нулю. Состояние газа при $T \rightarrow 0$ называется вырожденным состоянием и для его описания требуется применение законов, следующих из уравнений квантовой статистики.