

Лекция #1 (29.09.15)

Стандартная структура курса

«Молекулярная физика» (2-й семестр 1-го года)

1. Элементы классической термодинамики;
2. Элементы молекулярно-кинетической теории газов;
3. Элементы статистической физики;
4. Свойства реальных газов, жидкостей и твердых тел.

Практические занятия (упражнения)

Лабораторные занятия

Предмет молекулярной физики

Предметом дисциплины является изучение *молекулярной (тепловой) формы движения*, т.е. движения очень больших совокупностей частиц.

Две стороны данного предмета:

1. Изучение особенностей молекулярной формы движения самой по себе;
2. Методы изучения систем многих частиц.

Задачи молекулярной физики

Круг вопросов, изучаемых молекулярной физикой, чрезвычайно широк:

Строение вещества и его изменения под влиянием внешних факторов (давления, температуры, внешних полей);

Явления переноса (диффузия, теплопроводность, вязкость);

Фазовое равновесие и процессы фазовых переходов (кристаллизация, плавление, испарение, конденсация), критические явления;

Поверхностные явления на границах раздела фаз и многие другие.

Развитие молекулярной физики привело к выделению из неё многих самостоятельных разделов: термодинамики, теплофизики, статистической физики, физической кинетики, физики твёрдого тела, физической химии, молекулярной биологии и многих-многих других наук.

«При всём различии объектов и методов исследования должна сохраняться главная идея: *молекулярная физика дает описание макроскопических свойств вещества на основе микроскопической (молекулярной) картины его строения*»
(А.Н. Матвеев. Молекулярная физика).

История развития молекулярной физики

Д. Бернулли в 1738 г. рассчитал давление газа, исходя из молекулярно-кинетических представлений.

М.В. Ломоносов внес существенный вклад в развитие молекулярно-кинетических представлений о строении вещества, выступал против идеи “теплорода”.

В первой половине XIX века появились первые экспериментальные подтверждения *гипотезы об атомном строении вещества*, исходя из результатов химических исследований.

Строгое научное развитие *термодинамики* началось со второй половины XIX века в работах *Р. Клаузиуса*, в которых он постулировал I и II начала термодинамики, ввел понятие энтропии.

Первым сформировавшимся разделом молекулярной физики была кинетическая теория газов (*Дж.К. Максвелл, Л. Больцман*).

В процессе её развития в работах *Дж.У. Гиббса* была создана классическая статистическая физика.

Исследования в области взаимодействия молекул (межмолекулярных сил) явились основой развития теории поверхностных явлений.

Межмолекулярные взаимодействия были учтены *А.Г. Ван-дер-Ваальсом* (1873) при объяснении физических свойств реальных газов и жидкостей.

Рекомендуемая литература

- *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика (есть 4 издания этого учебника)
- *Иродов И.Е.* Физика макросистем. Основные законы
- *Сивухин Д.В.* Термодинамика и молекулярная физика
- *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика
- *Савельев И.В.* Курс общей физики. Т.3. Молекулярная физика и термодинамика
- *Иродов И.Е.* Задачи по общей физике

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц, называется *макроскопической системой*. Все макроскопические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающим телам, называются *макроскопическими параметрами*.

Их разделяют на *внешние* и *внутренние*.

Величины, определяемые положением не входящих в систему внешних тел, называются *внешними* параметрами. Внешние параметры являются функциями координат внешних тел.

Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются *внутренними* параметрами. *Внутренние параметры определяются как положением и движением самих частиц, так и значением внешних параметров.*

В зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром.

Различие между внешними и внутренними параметрами зависит от того, где мы проводим *границу* между системой и внешними телами.

Совокупность независимых макроскопических параметров определяет *состояние системы*. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент времени, называются *функциями состояния*.

Состояние системы называется *стационарным*, если параметры системы с течением времени не изменяются.

Если в системе не только все параметры постоянны во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия внешних источников, то такое состояние называется *равновесным* (так называемое *состояние термодинамического равновесия*). Различают полное термодинамическое равновесие системы и *локальное термодинамическое равновесие*.

Термодинамическими системами обычно называют не всякие макроскопические системы, а только те, которые находятся в термодинамическом равновесии.

Внутренние параметры разделяют на *интенсивные* и *экстенсивные*. Параметры, не зависящие от массы или числа частиц в системе, называются *интенсивными* (давление, температура); параметры, пропорциональные массе или числу частиц в системе, называются *экстенсивными* (энергия, энтропия и др.).

Закрытые ТС – это системы, не обменивающиеся веществом (частицами) с другими системами (или окружающей средой).

Открытые ТС – это системы, обменивающиеся веществом и энергией с другими системами (или окружающей средой).

Изолированные (замкнутые) ТС – это системы, не обменивающиеся с другими системами (окружающей средой) ни энергией, ни веществом.

Адиабатные (адиабатически изолированные) ТС – это системы, в которых нет *теплообмена* с другими системами.

Для описания т.н. *простых* ТС используют основные параметры состояния – **давление, объём, температуру** (PVT-данные).

Единица давления в СИ: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$, производная единица $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$

Система СГС: $1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$

В технике используют :

$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг/см}^2 = 0,98 \text{ бар}$ - техническая атмосфера

1 атм - физическая атмосфера (равна давлению столба ртути высотой 760 мм)

$1 \text{ атм} = 1,013 \text{ бар}$

В области низких давлений используют $1 \text{ Торр} = 1/760 \text{ атм} = 133,322 \text{ Па}$

В СИ температура измеряется в **кельвинах**: $[T] = 1 \text{ К}$.

Связь между температурой в градусах Цельсия и Кельвина выражена следующей формулой: $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{К}) - 273,15$

Величина градуса Цельсия равна величине градуса Кельвина.

Идеальный газ

Уравнение Клапейрона-Менделеева (Clapeyron, 1834; Менделеев, 1874) – это экспериментально установленная зависимость между термодинамическими параметрами т.н. идеального газа (**термическое уравнение состояния**):

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

m – масса газа, M – молярная масса, $R=8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Это уравнение обобщает ранее сформулированные опытные газовые законы Бойля-Мариотта (1672-1676), Гей-Люссака (1802), Шарля, Авогадро (1811).

Необходимо понимать опытные газовые законы как самостоятельные физические закономерности !

Их молекулярно-кинетическое обоснование было выполнено гораздо позже!

Структура классической термодинамики

Основанные на опыте представления об особенностях термодинамического равновесия макроскопических систем принимаются в термодинамике в качестве *постулатов*, опираясь на которые с помощью основных законов – *начал термодинамики* – изучаются свойства равновесных систем и закономерности их приближения к равновесию.

В термодинамике постулируется, что *изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может (первый постулат термодинамики)*.

Это первое исходное положение также может быть названо *общим началом* термодинамики, так как является основой всей классической термодинамики и определяет рамки ее применимости. Первый постулат ведет к нижнему пределу применимости термодинамики (системы с малым числом частиц) и ограничивает ее применение к реальным системам сверху (возможно, галактические масштабы и выше).

Второе исходное положение термодинамики (*второй постулат*) связано со свойствами термодинамического равновесия и вводит понятие *температуры T* :

Если имеются три равновесные системы A , B , C и если системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C , то системы A и B находятся в термодинамическом равновесии и между собой (свойство транзитивности термодинамического равновесия).

Следовательно, состояние термодинамического равновесия системы определяется не только ее внешними параметрами a_i , но и еще одной величиной – температурой T , характеризующей ее внутреннее состояние. Значения величины T при тепловом контакте различных равновесных систем в результате обмена энергией становятся для них одинаковыми.

Иногда второй постулат называют *нулевым началом* термодинамики, так как оно, подобно первому и второму началам, определяющим существование некоторых функций состояния, *устанавливает существование температуры у равновесной системы.*

Все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры (другая формулировка второго постулата а термодинамики).

Второй постулат термодинамики позволяет определить изменение температуры тела по изменению какого-либо его внутреннего параметра, на чем и основано устройство различных эмпирических термометров.

Равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы

В состоянии термодинамического равновесия параметры системы не изменяются, и внутри системы нет никаких макроскопических движений. Если же некоторые параметры изменяются со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена самой себе, то, согласно первому постулату термодинамики, через некоторое время она снова придет в равновесное состояние.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а промежуток времени, характеризующий возвращение в состояние равновесия, называется *временем релаксации*.

Процесс называется *равновесным* или *квазистатическим*, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система в процессе все время проходит через состояния равновесия. Только такой процесс вы сможете изобразить графически на диаграмме! Реально это не так, поэтому выводы, получаемые термодинамикой для равновесных процессов играют своего рода *предельных теорем*.

14

Все реальные физические процессы являются неравновесными!

Внутренняя энергия системы, количество теплоты и работа

Всякая термодинамическая система состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется *полной энергией системы*.

Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется *внешней энергией*. Оставшаяся часть называется *внутренней энергией*.

В термодинамике не рассматривается движение системы как целого и изменение ее кинетической и потенциальной энергии при таком движении. Внутренняя энергия системы состоит из энергии разных видов движения и взаимодействия входящих в систему частиц: энергия поступательного и вращательного, колебательного движений молекул и атомов, энергия молекулярного взаимодействия, внутриатомная энергия заполненных электронных уровней, внутриядерная энергия и т.д.

Внутренняя энергия U является внутренним параметром и при равновесии зависит от внешних параметров a_i и температуры T .

При взаимодействии ТС с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних параметров системы и без изменения этих параметров.

Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется *работой*; второй способ – без изменения внешних параметров, но с изменением нового термодинамического параметра (энтропии S) – *теплотой*, а сам процесс такой передачи энергии – *теплообменом*.

С молекулярно-кинетической точки зрения теплота связана с движением атомов и молекул, из которых состоят тела; она представляет собой *микроскопическую* форму передачи энергии от одного тела к другому посредством обмена энергией между хаотически движущимися частицами тел. Работа, в отличие от теплоты, представляет собой *макроскопическую* упорядоченную форму передачи энергии путем взаимного действия тел друг на друга.

Как видно из определений теплоты и работы, эти два различных способа передачи энергии не являются равноценными. Действительно, в то время как затрачиваемая работа W может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной энергии системы во внешнем поле и т.д.), то количество теплоты Q непосредственно, т.е. без предварительного преобразования в работу W , может пойти только на увеличение внутренней энергии системы.

Если система не обменивается с окружающими телами ни энергией, ни веществом, то она называется изолированной или замкнутой; если же система имеет такой обмен, то она называется открытой. Система, не обменивающаяся с другими телами веществом, но обменивающаяся энергией, называется *закрытой*, а не обменивающаяся энергией только в форме теплоты – адиабатно-изолированной или адиабатной системой.

Работа W и количество теплоты Q имеют размерность энергии, но сами работа и теплота *не являются видами энергии*; они представляют собой *два различных способа передачи энергии* в термодинамике и, следовательно, характеризуют процесс *энергообмена* между системами.

Критика концепции теплорода.

Термическое и калорическое уравнения состояния

Второй постулат термодинамики позволяет сформулировать термические (их может быть несколько!) и калорическое уравнения состояния системы. Они связывают температуру T , внешние параметры a_i и какой-либо равновесный внутренний параметр b_k . Если таким параметром b_k является внутренняя энергия U , то уравнение

$$U = U(a_1, \dots, a_n, T)$$

называется *калорическим уравнением состояния*. С его помощью можно находить теплоемкости и другие величины, в измерениях которых ранее использовалась внесистемная энергетическая единица *калория*.

Если же таким внутренним параметром b_k является обобщенная сила F_i , то уравнения

$$F_i = F_i(a_1, \dots, a_n, T)$$

называются *термическими уравнениями состояния*. С их помощью определяется температура. Общее число термических и калорических уравнений состояния равно числу ее макроскопических степеней свободы (т.е. числу независимых переменных, характеризующих систему).

Вывести уравнения состояния методами термодинамики нельзя! 18

Простые термодинамические системы – это ТС с постоянным числом частиц, состояние которых определяется только одним внешним параметром и температурой T . Для такой системы термическое и калорическое уравнение есть

$$F = F(a, T), \quad U = U(a, T)$$

Если $F = p$ – давление, $a = V$ – объем системы, то уравнения состояния системы

$$p = p(V, T), \quad U = U(V, T).$$

Для такой простой системы как идеальный газ термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Используя опытный закон Джоуля о независимости внутренней энергии газа от его объема при постоянной температуре $(\partial U / \partial V)_T = 0$, получаем калорическое уравнение состояния идеального газа:

$$U = \int C_V dT,$$

где C_V - теплоемкость газа при постоянном объеме.

Первое начало термодинамики

Уравнение первого начала термодинамики является математическим выражением количественной стороны *закона сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим системам.*

В 1842-1850 гг. многие исследователи (в первую очередь Майер и Джоуль) практически одновременно пришли к открытию *принципа эквивалентности теплоты и работы.*

Дата установления этого принципа и отождествляется обычно с датой формулировки первого начала термодинамики.

Первое начало также часто формулируют в виде положения о невозможности *вечного двигателя первого рода*, т.е. такого периодически действующего устройства, которое бы совершало работу, не заимствуя энергии извне.

Положение о вечном двигателе первого рода допускает обращение: *работу нельзя ни создать из ничего (без затраты энергии), ни превратить в ничто (без выделения энергии).*

Первое начало термодинамики устанавливает следующее:

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров системы (система совершает работу W или над ней совершается работа), и воздействия, не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменением внутренних параметров или температуры (системе сообщается или отнимается некоторое количество теплоты Q). Для элементарного процесса уравнение первого начала таково:

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

Для конечного процесса

$$Q = \Delta U + W, \quad \Delta U = U_2 - U_1.$$

Уравнение первого начала в дифференциальной или интегральной форме справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

Теплоемкости

Изучаемые в термодинамике свойства систем и величины, их характеризующие, могут быть разделены на два класса – *термические и калорические*. Те свойства, которые определяются только термическим уравнением состояния системы, называются *термическими* свойствами, те же свойства, которые определяются или только калорическим уравнением состояния, или совместно калорическим и термическим уравнениями состояния, называются *калорическими* свойствами. К калорическим свойствам относятся прежде всего теплоемкости.

Теплоемкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1 К, т.е. $C \equiv \delta Q/dT$.

Так как количество теплоты δQ , необходимое для изменения температуры системы на dT , зависит от характера происходящего процесса, то и теплоемкость C системы также зависит от условий, при которых определяется $\delta Q/dT$. Это означает, что *теплоемкость является не функцией состояния системы, а функцией процесса*: одна и та же система в зависимости от происходящего в ней при нагревании процесса обладает различными теплоемкостями. Численно величина C изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости C_p и C_v .

Идеальный газ:

для молярных теплоемкостей

$$C_p - C_V = R$$

для удельных теплоемкостей

$$C_p - C_V = R$$

для разности теплоемкостей на одну молекулу газа

$$C_p - C_V = R$$

Здесь $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро;
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Основные термодинамические процессы и их уравнения

Термодинамика в общем случае рассматривает процессы, в которых теплоемкость системы может принимать различные значения, но при этом является постоянной $C = \delta Q/dT = \text{const}$.

Процессы, протекающие при постоянной теплоемкости, называются политропическими (или политропными).

Фактически же рассматриваются изотермический $T = \text{const}$, изохорический $V = \text{const}$, изобарический $p = \text{const}$, адиабатический $\delta Q = 0$ процессы, которые являются частными случаями политропического процесса при $C = \text{const}$.

Функциональная связь, возникающая в случае простой системы между двумя из величин T , V , p при том или ином процессе, называется уравнением этого изопроцесса. Уравнения изотермического, изохорного и изобарного процессов непосредственно получаются из уравнения состояния любой простой системы соответственно при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики устанавливает у всякой термодинамической системы существование однозначной функции состояния – *внутренней энергии* U , которая не изменяется при отсутствии внешних воздействий при любых процессах внутри системы.

Второе начало термодинамики устанавливает существование у равновесной системы другой однозначной функции состояния – *энтропии* S , которая, в отличие от внутренней энергии, не изменяется у изолированной системы только при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах.

Таким образом, если первое начало есть закон сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам, то второе начало представляет собой закон об *энтропии*.

Открытие второго начала исторически было связано с анализом работы тепловых машин. Впервые работа тепловых машин была теоретически рассмотрена в 1824 г. *Сади Карно*, который в своем исследовании «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эти силы», доказал, что к.п.д. тепловых машин, работающих по предложенному им циклу (циклу Карно), *не зависит от природы вещества*, совершающего этот цикл.

Позднее *Клаузиус* и *Томсон (Кельвин)*, по-новому истолковав теорему Карно, фактически одновременно (1850-1851 гг.) сформулировали окончательное содержание второго начала.

Так же, как и первое начало, второе начало термодинамики является *обобщением опытных данных*. В отличие от первого начала второе начало определяет как условия, при которых возможны процессы, так и возможные направления протекания этих процессов. Оказывается, не все процессы, разрешенные первым началом, возможны в реальности.

Циклические процессы

Важным практическим приложением термодинамики является анализ работы тепловых машин (этим занимается техническая термодинамика).

Под *тепловой машиной* понимают устройство, периодически преобразующее некоторую часть внутренней энергии рабочего тела в механическую работу.

Циклом называется термодинамический процесс, начало и конец которого совпадают. Работа цикла складывается из работы самой системы (участок $1L12$) и работы над системой (участок $2L21$):

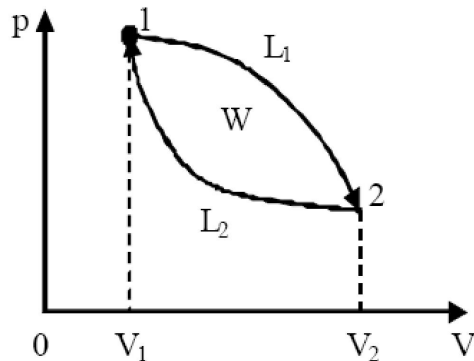


Рис. 4.1

$$W = \int_{1L1}^2 p dV + \int_{2L2}^1 p dV .$$

Работа цикла численно равна площади фигуры, ограниченной кривой, изображающей цикл. Газ совершает работу на участке $1L12$ за счёт полученного от **нагревателя** количества теплоты, а на участке $2L21$ над газом совершается работа внешними силами. Чтобы работа внешних сил была меньше работы газа, необходимо её совершать при более низкой температуре, а, следовательно, некоторое количество теплоты должно перейти от **рабочего тела** – газа к менее нагретому телу – **холодильнику**.

Цикл Карно

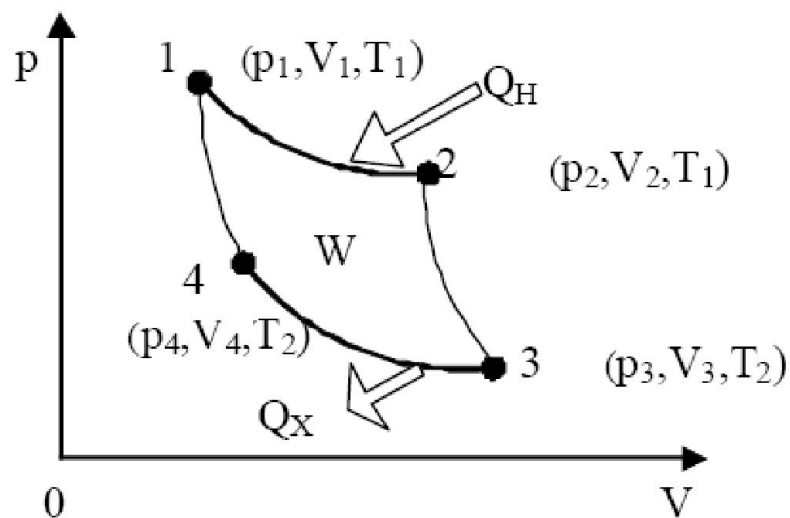


Рис. 4.2

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

$$W = \nu R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_H = W_{12} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{23} = -\Delta U_{23} = C_V \nu (T_1 - T_2)$$

$$Q_X = W_{34} = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -\nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$W_{41} = -\Delta U_{41} = -C_V \nu (T_1 - T_2)$$

$$W = \nu R \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Первая теорема Карно: КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела.

Вторая теорема Карно: цикл Карно обладает наибольшим КПД по сравнению со всеми другими циклами в том же интервале температур.

Цикл Отто

Цикл Отто реализован в карбюраторных двигателях, использующих высокосортные быстро сгорающие сорта бензинов. Он изображён на рисунке (адиабата – изохора – адиабата – изохора)

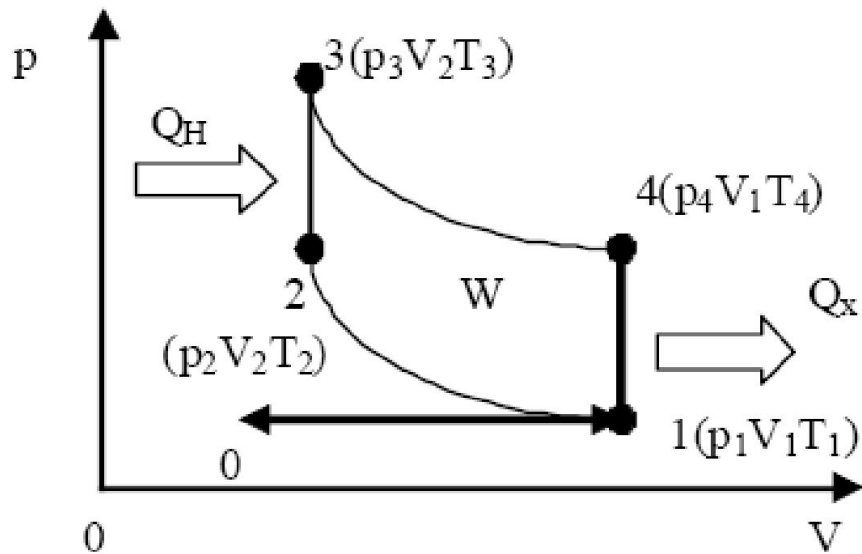


Рис.4.3

$$Q_H = C_V (T_3 - T_2)$$

$$|Q_X| = C_V (T_4 - T_1)$$

$$W = |Q_H| - |Q_X|$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

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

Увеличение степени сжатия увеличивает КПД цикла, а значение *КПД* зависит от природы вещества рабочего тела. *КПД* цикла Отто меньше *КПД* цикла Карно в том же интервале рабочих температур.

Цикл Дизеля

Цикл Дизеля реализован в двигателях, работающих на низкосортном, относительно медленно сгорающем топливе. Он изображён на рисунке (адиабата – изобара – адиабата – изохора)

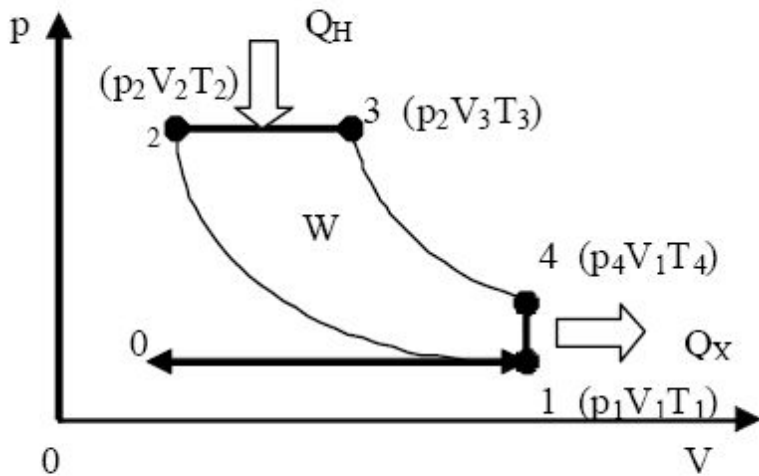


Рис.4.4

$$Q_H = C_P (T_3 - T_2)$$

$$Q_X = C_P (T_1 - T_4)$$

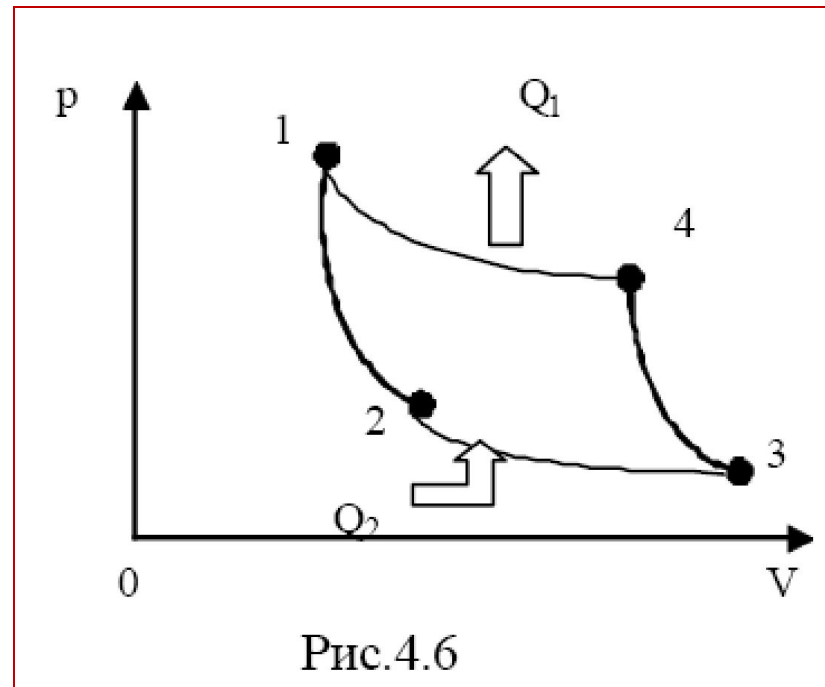
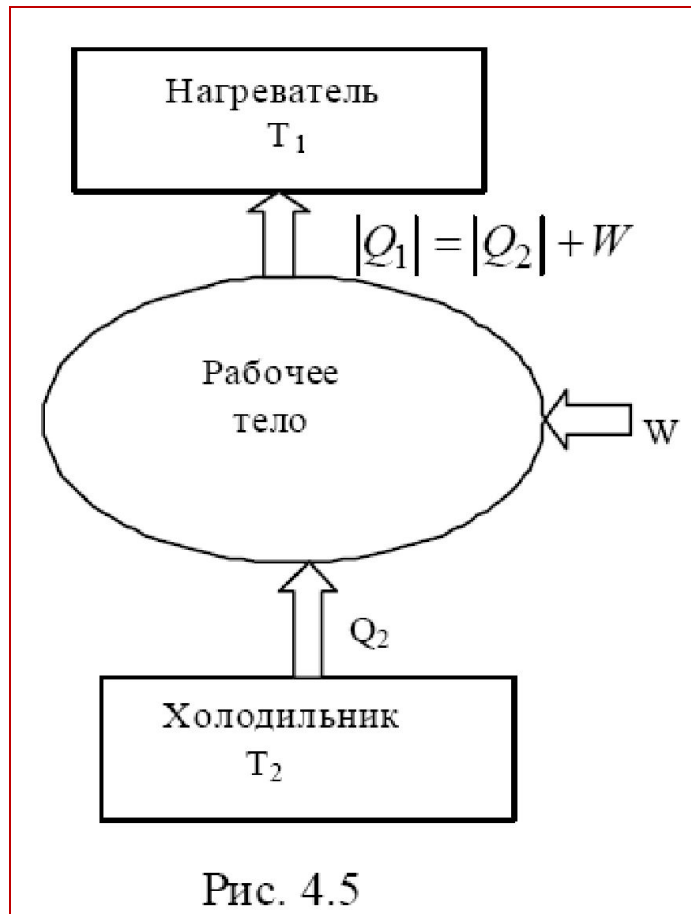
$$\eta = 1 - \frac{C_V (T_4 - T_1)}{C_P (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

КПД цикла Дизеля также меньше, чем КПД цикла Карно в том же температурном интервале. КПД тепловых двигателей невысок и при используемых температурах нагревателя и холодильника не превышает 30-40%.

Холодильная машина

Холодильные машины – это устройства, в которых за счёт внешней механической работы количество теплоты передаётся от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой, в результате чего температура более холодного тела понижается, а более нагретого – повышается.

Идеальной холодильной машиной является машина, работающая по обращённому циклу Карно. Схема работы холодильной машины приведена на рис. 4.5, а диаграмма процессов цикла – на рис.4.6.



Энтропия (Р. Клаузиус, 1865 г.)

Функция состояния, дифференциалом которой является $\delta Q/T$, называется энтропией и обозначается S . Таким образом, энтропия (приведенное тепло) – функция состояния.

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

Это равенство справедливо только для *обратимых* процессов и используется для расчёта изменения энтропии при конечных процессах:

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

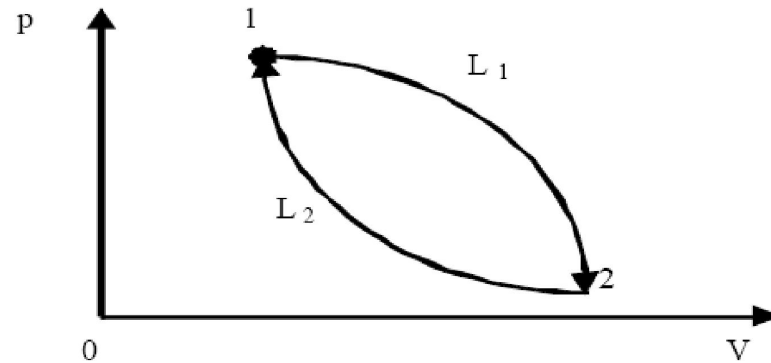
Выражая количество теплоты через приращение энтропии для элементарного процесса, и подставляя его в уравнение для первого начала термодинамики, получим новый вид его записи, которое принято называть основным термодинамическим тождеством:

$$TdS = dU + \delta W.$$

В случае необратимых неравновесных процессов $dS \neq \delta Q/T$, а для необратимых круговых процессов выполняется неравенство Клаузиуса:

$$\oint \delta Q/T < 0.$$

$$C_p - C_V = R$$



Предположим, что переход из состояния 1 в состояние 2 по пути L_1 обратим, а из состояния 2 в состояние 1 по пути L_2 – необратим.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1, L_1}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2, L_2}^1 \frac{\delta Q}{T}.$$

Первое слагаемое в этой формуле может быть заменено на ΔS , так как этот процесс обратимый. Тогда неравенство Клаузиуса можно записать в виде:

$$S_2 - S_1 + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Если система изолирована, то $\delta Q = 0$, а последнее неравенство будет иметь вид: $S_2 - S_1 > 0$, **то есть энтропия изолированной системы при необратимом процессе возрастает.**

Рост энтропии продолжается не беспредельно, а до определённого максимального значения, характерного для данного состояния системы. *Это максимальное значение энтропии соответствует состоянию термодинамического равновесия.*

Рост энтропии при необратимых процессах в изолированной системе означает, что энергия, которой обладает система, становится менее доступной для преобразования в механическую работу.

Второе начало термодинамики устанавливает *необратимость макроскопических процессов*, протекающих с конечной скоростью. Другими словами, *это закон, устанавливающий направление протекания самопроизвольных процессов*.

Существует несколько формулировок второго начала термодинамики.

Формулировка Клаузиуса (1850)

Невозможен самопроизвольный переход тепла от менее к более нагретому телу

(невозможны процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от менее к более нагретому телу (теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более нагретому без каких-либо других изменений (компенсаций) в системе)).

Формулировка Томсона (Кельвина) (1851)

Невозможны процессы, единственным конечным результатом которых было бы превращение тепла целиком в работу

(невозможно преобразовать в работу всю теплоту, взятую от тела с однородной температурой, не производя никаких других изменений в состоянии системы (невозможно создать вечный двигатель второго рода)).

Формулировки Томсона и Клаузиуса эквивалентны.

Понятие **«вечный двигатель»** появилось где-то в 13 веке и означало воображаемый двигатель, который после запуска совершал бы работу бесконечно долго, не заимствуя энергию извне (**вечный двигатель первого рода**). Вечный двигатель первого рода противоречит первому началу термодинамики (закону сохранения и превращения энергии).

Наряду с вечным двигателем первого рода рассматривают **вечный двигатель второго рода** – воображаемую циклическую машину, которая полностью превращала бы в механическую работу теплоту, извлекаемую из окружающих тел (океана, атмосферного воздуха и т.п.). Вечный двигатель второго рода противоречит второму началу термодинамики.

Термодинамическая шкала температур

В 1848 г. В. Томсон (лорд Кельвин) указал, что теоремой Карно можно воспользоваться для построения рациональной температурной шкалы, совершенно не зависящей от индивидуальных особенностей термометрического вещества и устройства термометра.

Такая шкала называется *термодинамической шкалой температур*, в которой фигурирует так называемая *абсолютная термодинамическая температура*, которая не может быть *отрицательной*. Можно показать, что термодинамическая шкала температур *тождественна* шкале идеально-газового термометра.

Международная практическая шкала температур (МПТШ-68) образована так, чтобы было сравнительно просто калибровать измерительные приборы и достаточно точно воспроизводить термодинамическую шкалу температур.

Третье начало термодинамики

В начале XX в. (1906-1912 гг.) в результате исследований свойств физических систем при низких температурах австрийцем В.Нернстом было установлено третье начало термодинамики, которое после долгих лет обсуждения в настоящее время так же прочно обосновано, как и первые два начала. Непосредственной областью применимости третьего начала являются процессы при низких температурах. Однако оно играет существенную роль и в более широком температурном интервале, так как позволяет определять аддитивные постоянные в выражениях для энтропии, которые нельзя вычислить каким-либо другим термодинамическим путем.

По мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе $T \rightarrow 0$ К принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.

Если при абсолютном нуле температуры над системой совершить работу, то энтропия системы не изменится. Поэтому тепловую теорему Нернста можно сформулировать и таким образом:

При абсолютном нуле температуры любые изменения состояния происходят без изменения энтропии, т.е. при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ энтропия минимальна и может быть принята равной нулю, т.е. $S=0$.

Часто *третье начало термодинамики* формулируют так:

Абсолютный нуль температуры недостижим.

Действительно, если бы существовало тело с $T = 0 \text{ K}$ (следовательно, $S=0$), то можно было бы построить вечный двигатель второго рода, что противоречит второму началу термодинамики.