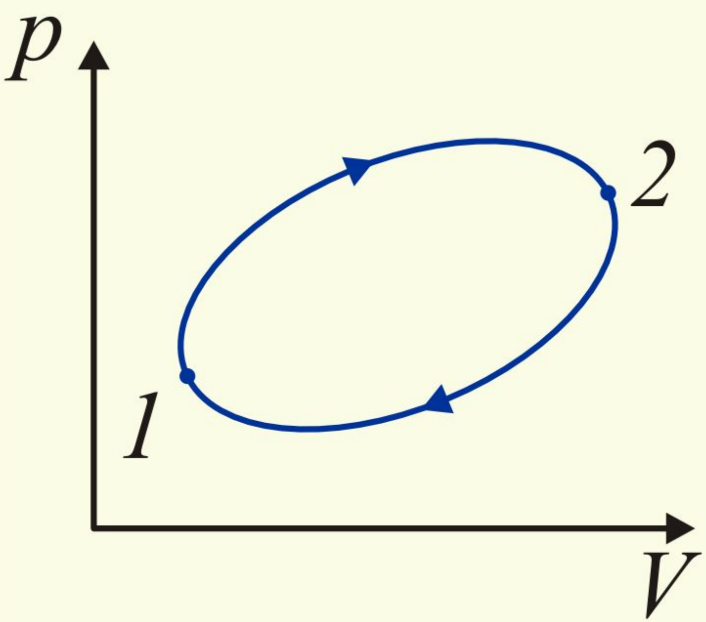
Лекция 10

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§§ Циклы

Круговым процессом (***циклом***)

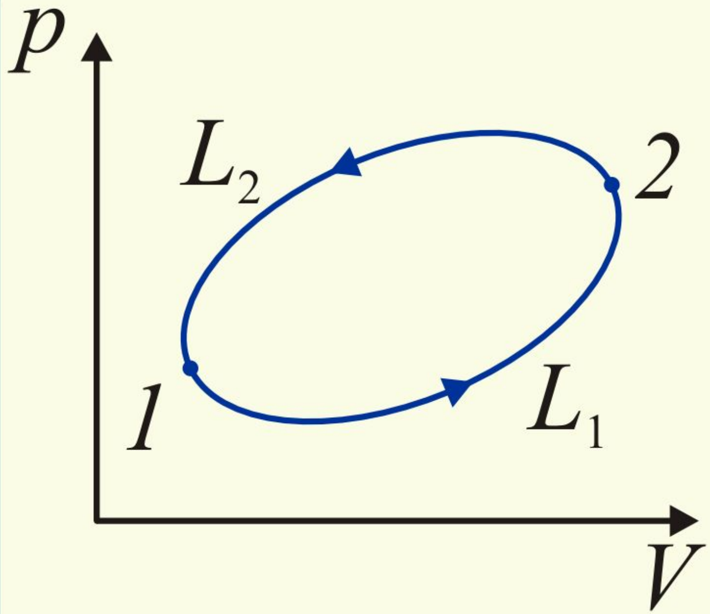
называется процесс, при котором система, пройдя ряд состояний, возвращается в начальное состояние



$A > 0$ – ***прямой цикл***

Работа совершается системой за счет подводимого тепла Q

(тепловой двигатель)



$A < 0$ – ***обратный цикл***

Работа совершается над системой

(холодильная машина)

Происходит превращение работы в теплоту, т.к. выходит энергии больше, чем входит.

$$A=\oint\limits_{(L)} pdV = \int\limits_{L_1} pdV + \int\limits_{L_2} pdV$$

(в каждой точке цикла выполняется УС)

§§ КПД цикла

Тепловая машина

термодинамически действующее устройство, совершающее работу за счет подводимого из вне тепла

Элементы тепловой машины

1) нагреватель

2) рабочее тело

3) холодильник

тела с очень большой теплоемкостью

Для кругового процесса

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta Q = \oint \delta Q = \oint dU + \oint pdV = \oint pdV = A$$

т.е. работа совершается за счет поступающей энергии

На участке цикла рабочее тело может

получать энергию: $\delta Q_1 = dU + pdV > 0$

и отдавать: $\delta Q_2 = dU + pdV < 0$

Пусть

Q_1 – количество энергии, полученное системой от нагревателя

Q_2 – количество энергии, отданное холодильнику

Тогда эффективность машины (***<u>КПД</u>***):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \left| \; A = Q = Q_1 + Q_2 \; \right| = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = \left| \begin{matrix} Q_1 > 0 \\ Q_2 < 0 \end{matrix} \right| = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

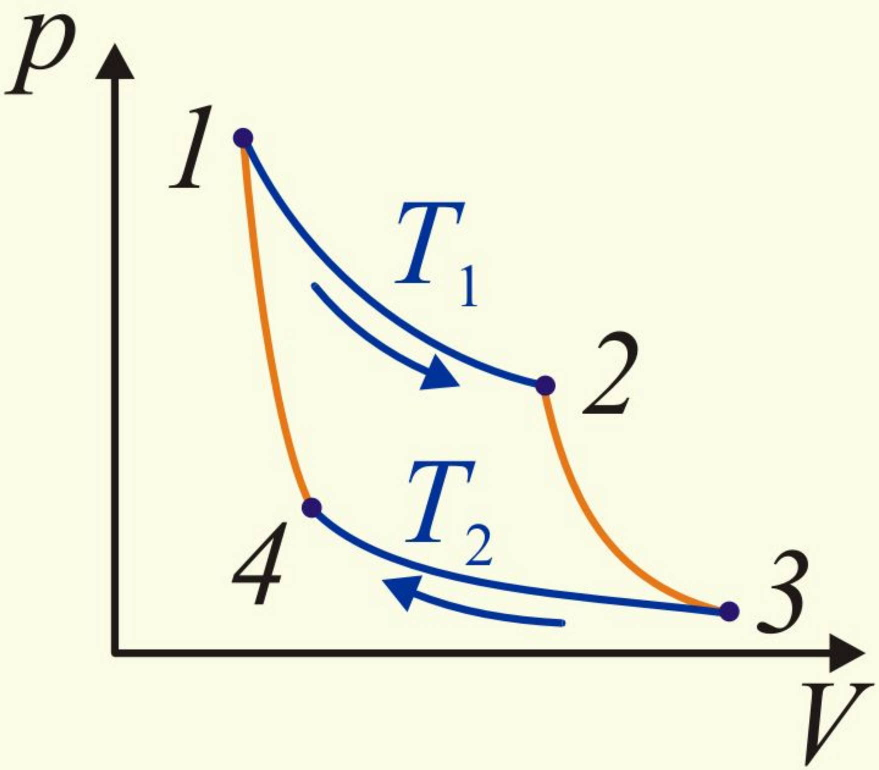
Существует бесконечное множество циклов и у каждого свой КПД.

В механике циклы используют для преобразования энергии (превращения теплоты в работу).

На практике используется всего несколько десятков циклов.

§§ Цикл Карно

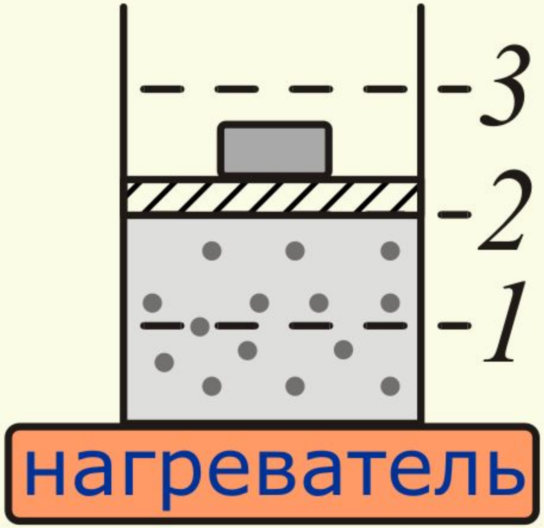
Рассмотрим наиболее эффективный цикл, состоящий из двух изотерм T_1 и T_2 и двух адиабат



Вычислим работу тела за цикл:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}$$

$1 \to 2$ – изотермическое расширение

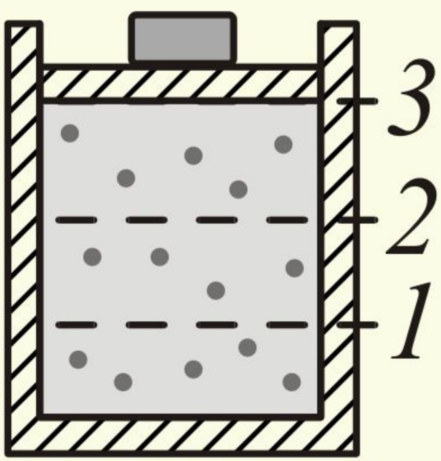


$\delta A > 0$ – за счет нагревателя

$$\delta Q > 0,\ \Delta U = 0$$

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

$2 \to 3$ – адиабатическое расширение



$$\delta Q = 0,\ \Delta U < 0$$

$\delta A > 0$ – за счет ΔU

$$A_{23} = -\Delta U = -\nu C_V (T_2 - T_1)$$

Аналогично

$$A_{34} = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$A_{41} = -\Delta U = -\nu C_V (T_1 - T_2)$$

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const} \Rightarrow \begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{cases}$$

следовательно $\dfrac{V_2}{V_1} = \dfrac{V_3}{V_4}$

Работа за цикл

$$A = A_{12} + \cancel{A_{23}} + A_{34} + \cancel{A_{41}} = A_{12} + A_{34}$$

Вычислим КПД:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\nu R(T_1 - T_2)\ \ln\dfrac{V_2}{V_1}}{\nu R T_1\ \ln\dfrac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Теорема Карно–Клаузиуса

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника, но не зависит от устройства машины и вида рабочего тела

Теорема Карно (2)

КПД всякой ТМ не может превосходить КПД идеальной ТМ, работающей по циклу Карно, с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника

§§ Обратимые процессы

Обратимым называется процесс,

для которого возможен обратный переход из конечного состояния в начальное через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе

или если систему можно вернуть в исходное состояние хотя бы одним способом и притом так, чтобы состояние тел вне системы осталось неизменным.

Процесс – ***равновесный***, если система проходит ряд непрерывно следующих друг за другом равновесных состояний

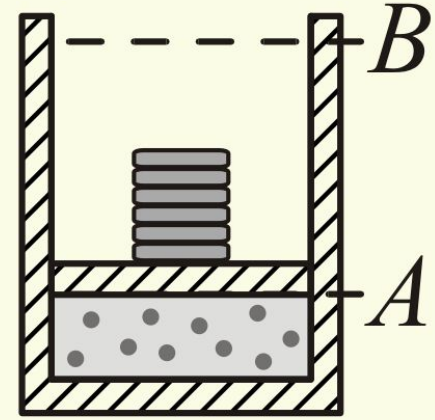
Условия равновесности:

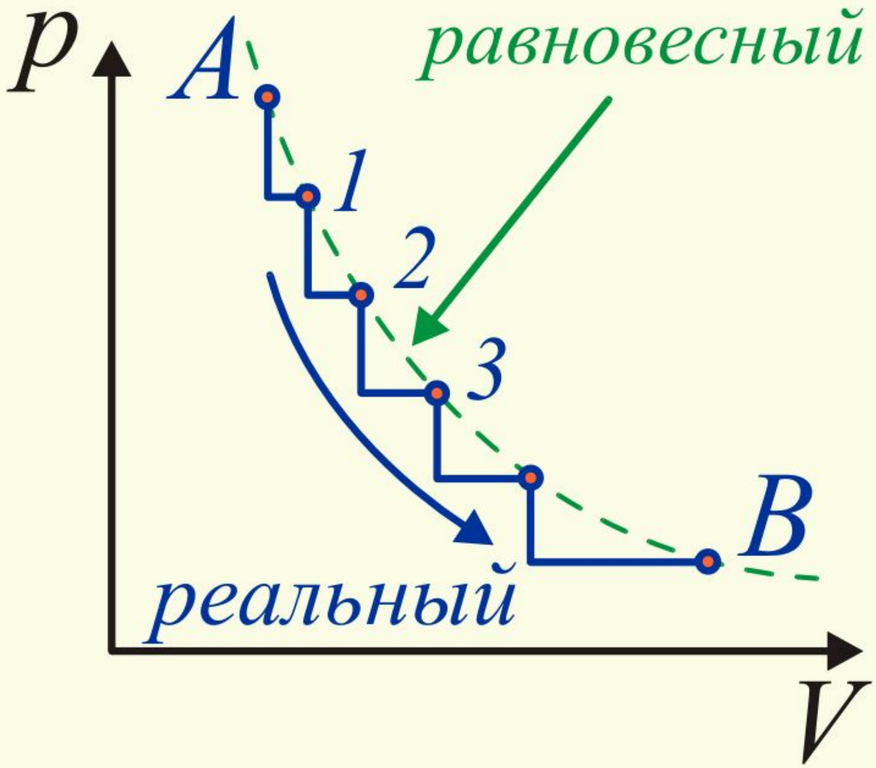
1) непрерывность всех величин, характеризующих процесс
2) бесконечно малая скорость изменений в системе

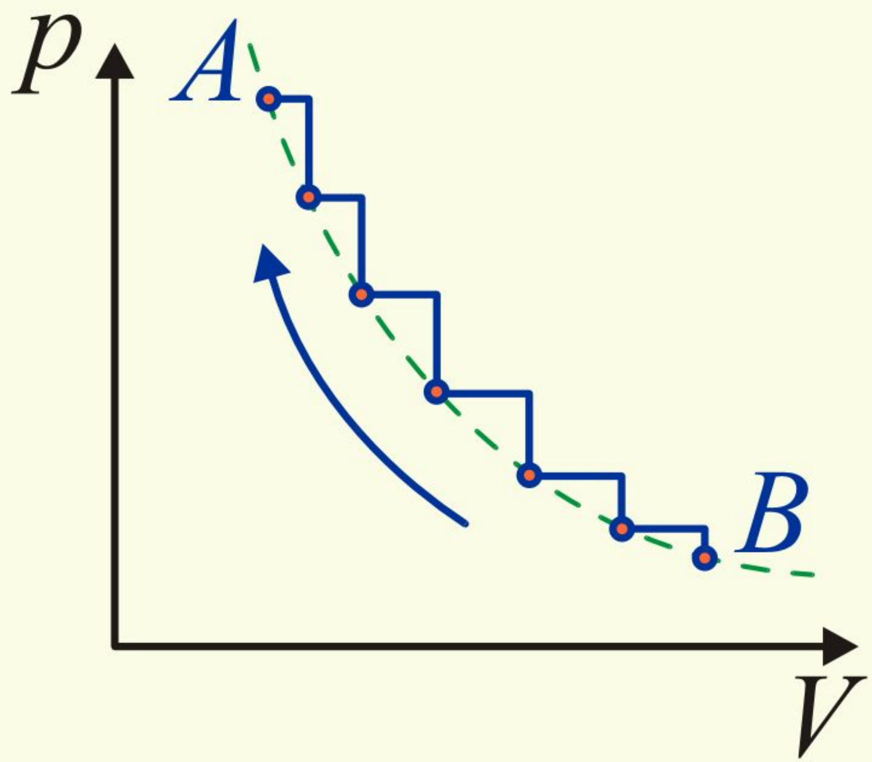
Необходимое и достаточное условие обратимости – равновесность.

Пример:

Рассмотрим сосуд, стенки которого тепло не проводят. Снимая грузы, переведем систему из состояния A в состояние B.







Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и являются **необратимыми** и **неравновесными**.

При любом возмущении в системе требуется время для установления равновесия.

Это приводит к тому, что в обратном процессе газ совершит б**о**льшую работу, чем в прямом.

§§ Неравенство Клаузиуса

Сравним КПД неравновесной и равновесной машины, работающей по циклу Карно:

$$1+\frac{Q_2}{Q_1}\le 1-\frac{T_2}{T_1}\Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\le 0}$$

прив**е**денная теплота

$$\boxed{\oint\frac{dQ}{T}\le 0}$$ – ***неравенство Клаузиуса***

§§ Энтропия идеального газа

I-е начало в дифференциальной форме

$$\delta Q = dU + pdV = \nu C_V dT + pdV$$

функция состояния

полный дифференциал

бесконечно малое приращение

(Q – не функция состояния, как и A)

Разделим на T левую и правую части:

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

Из уравнения М–К: $pV = \nu RT \Rightarrow \dfrac{p}{T} = \dfrac{\nu R}{V}$

Получаем

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

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_V \, d \ln T + \nu R \, d \ln V$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu d \left[C_V \ln T + R \ln V \right]$$

Левая часть – полный дифференциал, тогда правая часть – дифференциал новой функции состояния

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

S – <u>**энтропия**</u>

Это выражение справедливо **только** для равновесных (обратимых) процессов.

Оно позволяет вычислить разность S, но не абсолютное значение.

§§ Основное уравнение ТД

Согласно первому началу

$$\delta Q = dU + pdV$$

и для равновесного процесса получаем

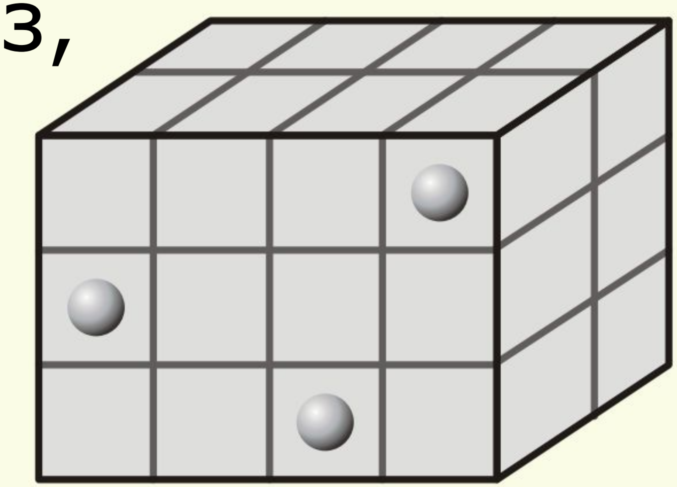
$$\boxed{dS = \frac{dU + \delta A}{T}}$$

основное уравнение термодинамики

Оно справедливо при химических реакциях и при фазовых переходах. В физике имеет множество следствий.

§§ Физический смысл S

Рассмотрим идеальный газ,
$\nu = 1$ моль, в объеме V.



Разделим весь объем ячейками размером $\langle \lambda \rangle$

$\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега

$$V = N\left[\langle \lambda \rangle\right]^3$$

N – число ячеек

N_A – число занятых ячеек

$$(N_A << N)$$

Вычислим Γ – число микросостояний, которое может реализоваться в системе

Оно равно числу способов размещения $N_{\text{А}}$ молекул по N ячейкам:

$$\Gamma = \frac{N!}{(N - N_A)!}$$

Формула Стирлинга: $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$

$$\Gamma = \left(\frac{N}{e}\right)^N \left(\frac{e}{N - N_A}\right)^{N - N_A}$$

$$=\left(\frac{N}{e}\right)^{N_A}\left(\frac{N}{N-N_A}\right)^{N-N_A} \approx \left(\frac{N}{e}\right)^{N_A}$$

$$\ln\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = N_A \ln\frac{N_2}{N_1} = N_A \ln\frac{V_2}{V_1}$$

Для идеального газа

$$dS = \nu d\left[C_V \ln T + R \ln V\right]$$

тогда для $\nu = 1$ моль и $T = \text{const}$:

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

Следовательно, при $T = \mathrm{const}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \Gamma_2 - k_B \ln \Gamma_1$$

и

$$\boxed{S = k_B \ln \Gamma + \mathrm{const}}$$

const часто полагают равной нулю и считают, что энтропия пропорциональна логарифму числа пространственных микросостояний

$$\boxed{S = k_B \ln \Gamma}$$

Энтропия **является мерой беспорядка** (разупорядочения) в системе.

§§ II-е начало термодинамики

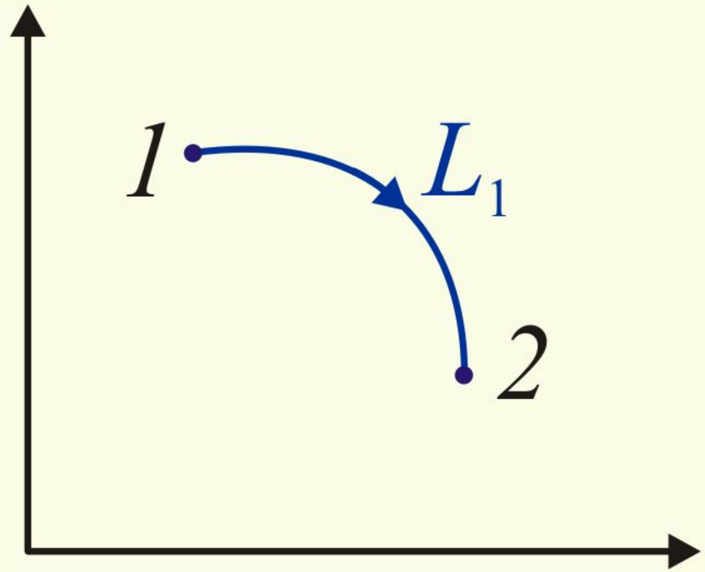
Система, предоставленная самой себе, приходит к равновесному состоянию, т.е. энтропия не уменьшается в предоставленной самой себе системе.

I-е начало говорит о соотношении между величинами, характеризующими систему

II-е начало указывает **направление** изменений в системе, если они должны произойти.

Пусть <u>замкнутая</u> система переходит из состояния 1 в состояние 2.

Возвратим систему в состояние 1 с помощью обратимого процесса



$$\oint \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_{L_1} \frac{dQ}{T}}_{=0} + \underbrace{\int_{L_2} \frac{dQ}{T}}_{S_1 - S_2} \le 0$$

т.к. система изолирована

$$\boxed{S_1 \le S_2}$$

Следовательно,

При переходе замкнутой системы из состояния 1 (с S_1) в 2 (с S_2), энтропия либо увеличивается, либо не изменяется

<u>Замечание</u>: о «тепловой смерти»

Клаузиус, рассматривая Вселенную как замкнутую систему, утверждал: «энтропия Вселенной стремится к максимуму»

§§ Тепловая теорема Нернста

<u>Первое утверждение</u>

При приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{dQ}{T}$$

– т.е. этот интеграл **<u>сходится</u>**.

<u>Второе утверждение</u>

Все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии

Классическое описание системы при абсолютном нуле неприменимо, т.к. оно допускает бесконечное множество состояний.

Необходимо рассмотрение с квантовых позиций.