

Классическая термодинамика (продолжение)

Законы термодинамики

Второе начало – о направлении процессов

*Феноменологические формулировки
по Клазиусу:*

теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, т.е. невозможно создать какое-либо устройство или придумать способ, когда без всяких изменений в природе можно передавать тепло от менее нагретого тела к более нагретому.

по Томсону:

невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара

С точки зрения статистической физики второе начало термодинамики имеет *статистический характер*: оно *определяется в каждой точке как наиболее вероятное «движение» системы в фазовом пространстве.*

Законы термодинамики: второе начало

Упорядоченное движение переходит в беспорядочное необратимо и не требует каких-либо компенсирующих процессов.

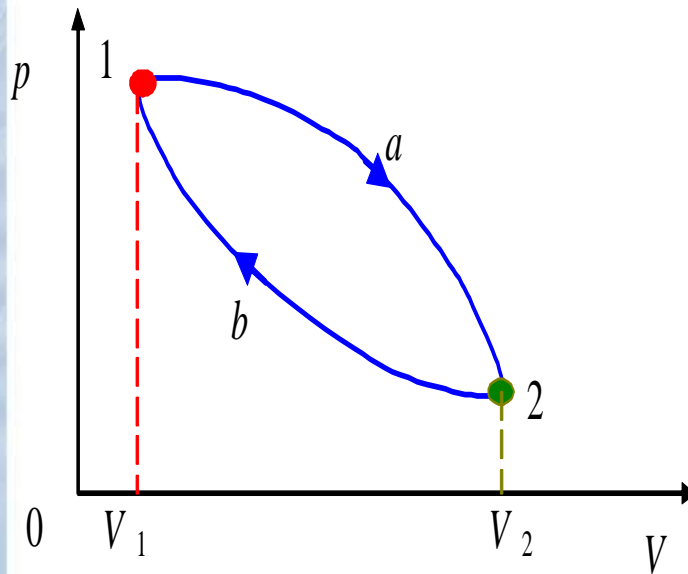
Беспорядочное движение переходит в упорядоченное при наличии каких-либо компенсирующих процессов.

Если система перешла из одного состояния в другое, и обратный переход происходит через те же промежуточные состояния без изменения в окружающей среде, то такой процесс называется *обратимым*.

Если процесс не отвечает принципу обратимости, то он называется *необратимым* – все реальные процессы.

Все равновесные процессы обратимы, т.к. происходят с бесконечно малой скоростью и представляют собой непрерывную цепь равновесных состояний.

Законы термодинамики: второе начало



Прямой цикл
протекает по часовой стрелке

$$A_{\text{за цикл}} > 0$$

$$A = A_{1a2} - A_{2b1}$$

Пусть над произвольной ТДС совершается процесс, когда система переходит из одного равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 2, по пути который не обязательно является равновесным.

Круговой процесс (или цикл) – процесс, при котором система, проходя через ряд состояний, возвращается в исходное.

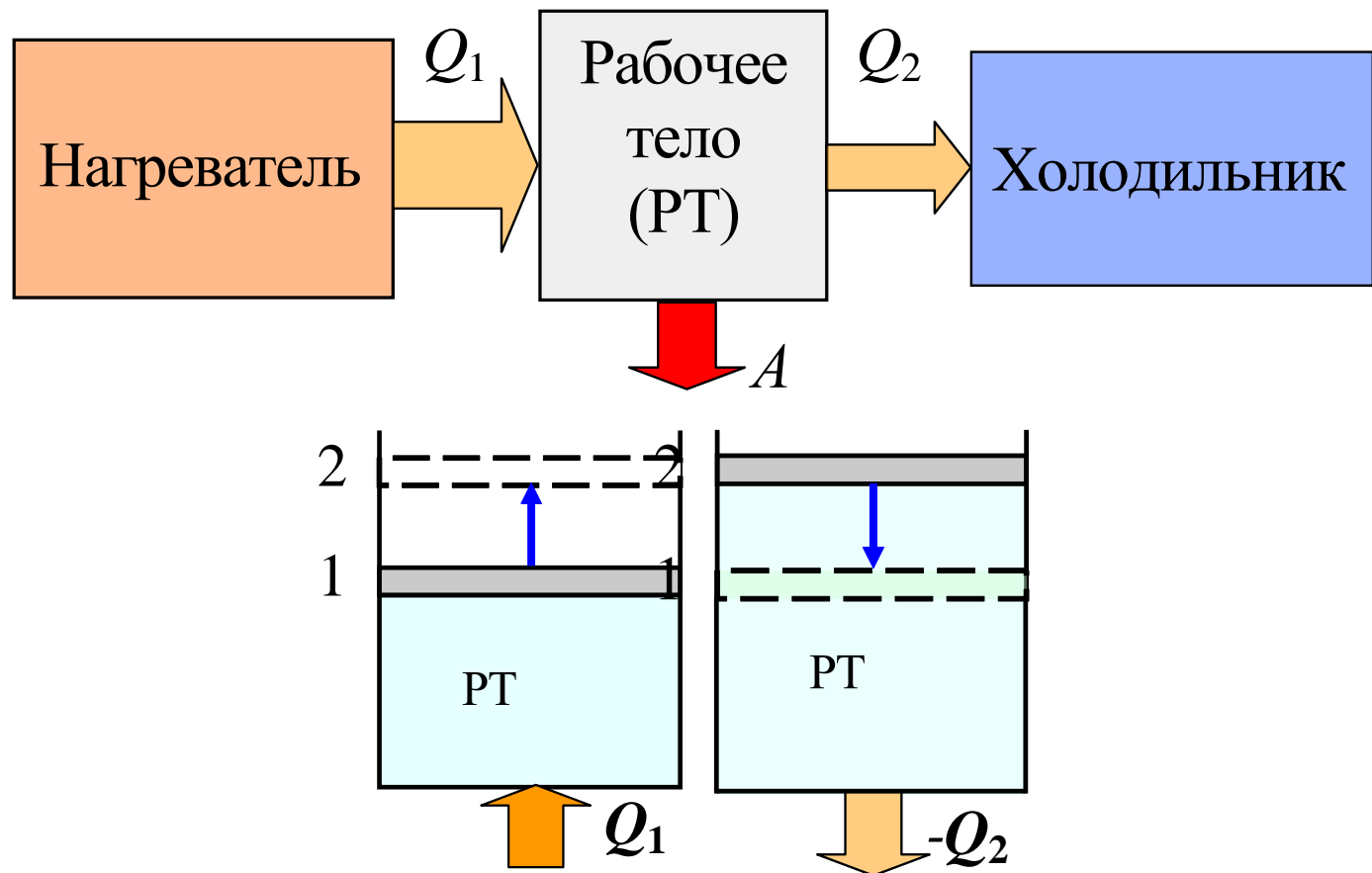
Для идеального газа цикл можно разбить на процесс расширения 1–2 и сжатия 2–1.

При расширении $A > 0$; при сжатии $A < 0$.

Законы термодинамики: второе начало

1. Тепловая машина

Циклически действующее устройство, превращающее теплоту в работу, называется *тепловой машиной* или *тепловым двигателем*



Законы термодинамики: второе начало

1. Тепловая машина

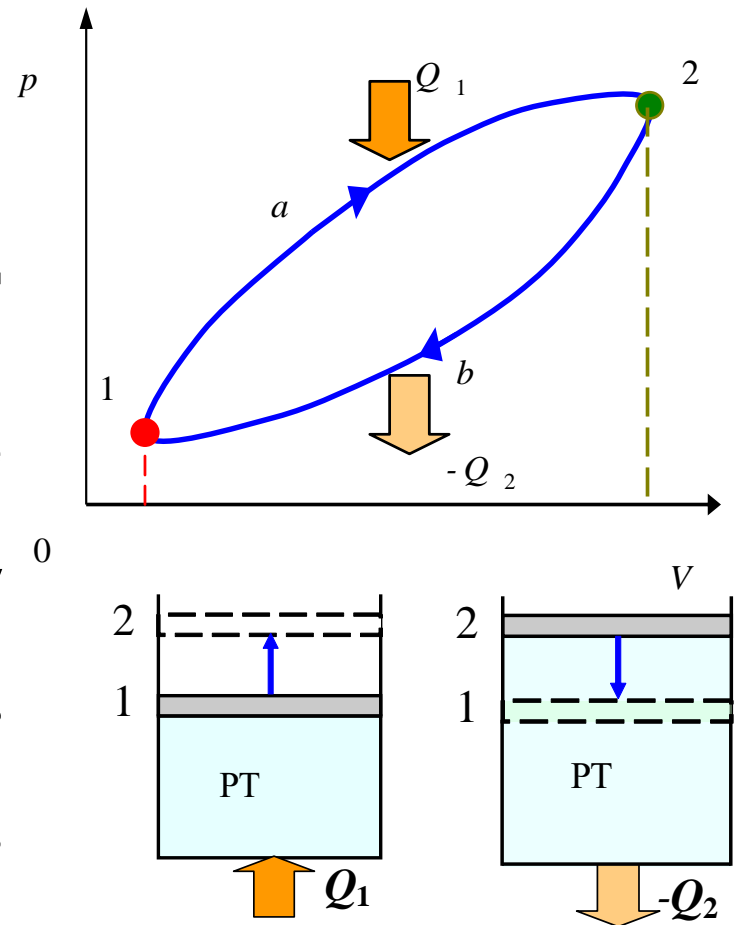
$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$$

Работа A_1 равна площади под кривой 1а2.

Чтобы поршень цилиндра вернуть в исходное состояние 1, необходимо сжать рабочее тело, затратив при этом работу $-A_2$.

Для того чтобы поршень совершил полезную работу, необходимо выполнить условие: $A_2 < A_1$.

С этой целью сжатие следует производить при охлаждении цилиндра, т.е. от цилиндра необходимо отводить к холодильнику тепло $-Q_2$.



Законы термодинамики: второе начало

1. Тепловая машина

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2$$

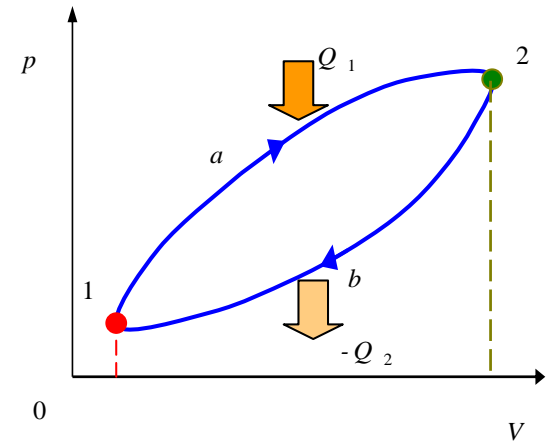
Работа A_2 равна площади под кривой 2b1.

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A_{\text{полезная}}$$

$$\eta = \frac{A_{\text{полезная}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow T = pV \frac{M}{Rm};$$

$$\text{при } V = \text{const}, p_{\text{нагреватель}} > p_{\text{холодильника}} \Rightarrow T_{\text{н}} > T_{\text{х}}$$



Процесс возвращения РТ в исходное состояние происходит при более низкой температуре. Следовательно, **для работы тепловой машины холодильник принципиально необходим.**

Законы термодинамики: второе начало

2. Цикл Карно с идеальным газом

По циклу Карно работает *машина Карно* – самая эффективная тепловая машина, у которой теоретический К.П.Д. много больше, чем у двигателя внутреннего сгорания.

В машине Карно используется цилиндр с поршнем (без клапанов), в котором многократно используется одно и то же рабочее вещество – идеальный газ.

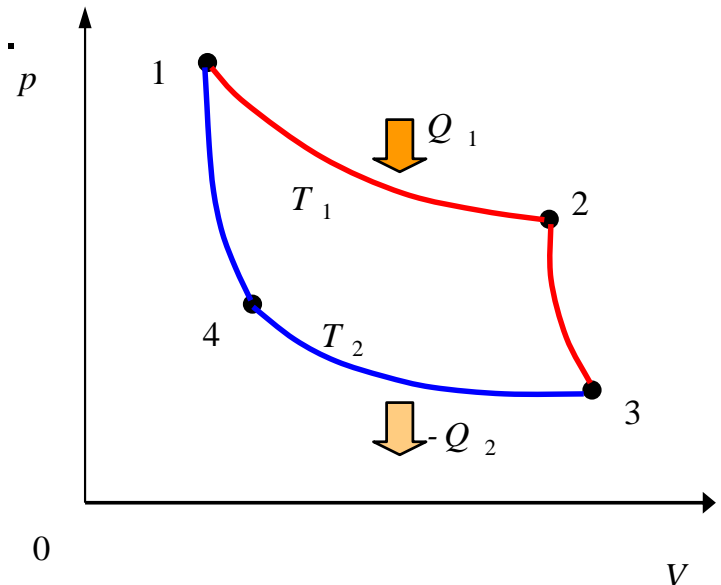
Нагреватель поддерживает $T_1 = \text{const}$,
холодильник – $T_2 = \text{const}$, $T_2 < T_1$.

1–2: изотерма – от нагревателя
получено тепло Q_1 .

2–3: адиабата – расширение, тепло
не подводится.

3–4: изотерма – тепло Q_2
передаётся холодильнику.

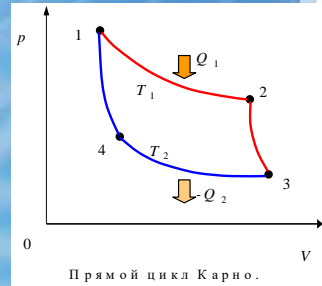
4–1: адиабата – сжатие, тепло не
подводится.



Прямой цикл Карно.

Законы термодинамики: второе начало

2. Цикл Карно с идеальным газом



$$1-2: \quad U = const \Rightarrow Q_1 = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Тепло, полученное газом от нагревателя, идёт на совершение работы A_{12} .

$$2-3: \quad dQ = 0 \Rightarrow A_{23} = -\frac{m}{M} c_V (T_2 - T_1)$$

Работа расширения за счёт внутренней энергии.

$$3-4: \quad U = const \Rightarrow A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$$

Работа сжатия равна теплу Q_2 , переданному холодильнику.

$$4-1: \quad dQ = 0 \Rightarrow A_{41} = -\frac{m}{M} c_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$$

Законы термодинамики: второе начало

2. Цикл Карно с идеальным газом

Работа, совершаемая в результате кругового процесса:

$$\begin{aligned} A &= A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = \\ &= Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2 \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Q_2 берётся по модулю, т.к.

$$V_4 < V_3 \Rightarrow \ln \frac{V_4}{V_3} < 0; \quad |Q_2| = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Законы термодинамики: второе начало

2. Цикл Карно с идеальным газом

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma, p_3 V_3 = p_4 V_4,$$

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma \Rightarrow p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma.$$

$$\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} = \frac{p_3 V_3^\gamma}{p_4 V_4^\gamma}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$$

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

Если $T_2 = 0$, то $\eta = 1$, что невозможно, т.к. абсолютный нуль температуры не существует.

Если $T_1 = \infty$, то $\eta = 1$, что невозможно, т.к. бесконечная температура не достижима.

Законы термодинамики: второе начало

Теоремы Карно:

К.п.д. η обратимой идеальной тепловой машины Карно не зависит от рабочего вещества.

К.п.д. необратимой машины Карно не может быть больше к.п.д. обратимой машины Карно.

Сравним машины Карно с тепловыми машинами:

При горении бензина $T_1 \sim 2700$ К; холодильник – окружающий воздух $T_2 \sim 300$ К.

$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{2700 - 300}{2700} = 0,89$$

$$\eta_{\text{ДВС}} = \frac{Q_2}{A} \sim 0,56$$

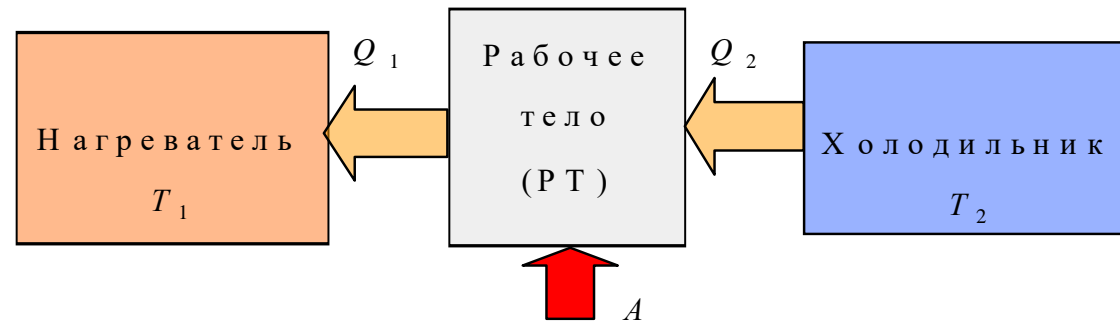
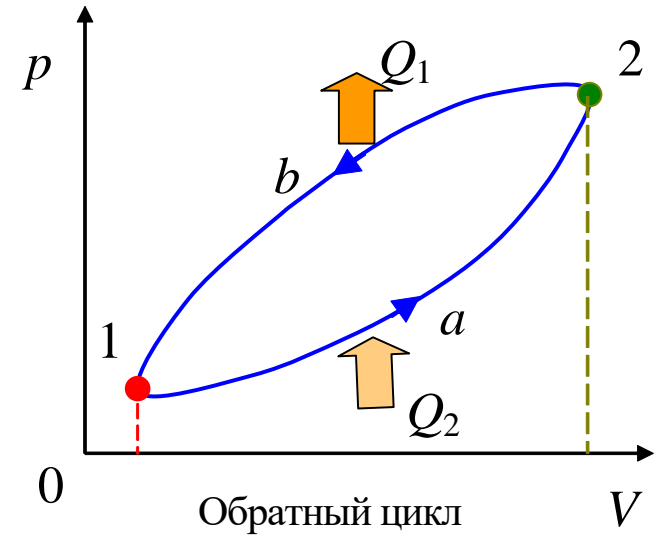
К.п.д. тепловых электростанций (если считать, что работают по циклу Карно): $T_1 = 373$ К – кипение воды, $T_2 = 273$ К – замерзание воды

$$\eta_{\text{ТЭС}} = \frac{373 - 273}{373} = 0,27$$

Законы термодинамики: второе начало

3. Холодильные машины

1a2: расширение РТ с поглощением Q_2 ,
2b1: сжатие РТ с передачей нагревателю Q_1 .



Q_2 – тепло отнятое от холодного тела.

Q_1 – тепло переданное нагревателю (более горячему телу).

$A = Q_1 - Q_2$ – работа, затрачиваемая на передачу тепла от более холодного к более горячему телу.

Законы термодинамики: второе начало

3. Холодильные машины

$$\eta = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

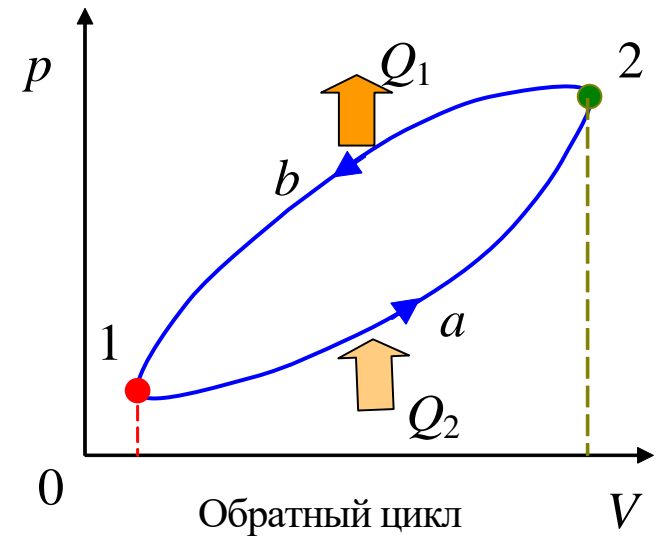
Для холодильника, работающего по циклу Карно:

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

Обычный холодильник: $T_2 \approx 250 \text{ К}$; $T_1 \approx 310 \text{ К}$

$$\eta = \frac{250}{310 - 250} = 4,17$$

на каждый *Дж* затраченной на работу компрессора электроэнергии приходится 4,17 *Дж* тепла, отнятого от холодильной камеры.



Законы термодинамики: второе начало

Развивая термодинамический подход, Клаузиус в 1865 г. предложил новое физическое понятие — **энтропия**. Для обратимого процесса изменение энтропии

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = dS = 0$$

Приведенная теплота обратимого перехода системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние не зависит от пути перехода, а определяется только параметрами начального и конечного состояний.

Энтропия S – это функция состояния ТДС, приращение которой равно приведенной теплоте обратимого перехода системы.

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$S = c_V \ln T + R \ln V + const$$

Законы термодинамики: второе начало

Приращение энтропии ТДС в произвольном (обратимом или необратимом) процессе всегда больше или равно приведенной теплоте этого процесса.

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

Закон возрастания энтропии: в любом процессе, который осуществляется в адиабатически изолированной системе, энтропия либо возрастает, либо остаётся постоянной.

В состоянии равновесия энтропия адиабатически изолированной системы максимальна.

Всякий процесс в адиабатически изолированной системе представляет собой переход из состояния с меньшей вероятностью в состояние с большей вероятностью. Вероятность равновесного состояния максимальна. А переход системы из состояния с большей вероятностью в состояние с меньшей вероятностью невозможен.

Законы термодинамики: второе начало

Энтропия в законах идеального газа:

1) Изотермический процесс $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

2) Изохорический процесс $\Delta S = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

3) Изобарический процесс

$$\Delta S = (c_V + R) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = c_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Если при плавлении или испарении давление не меняется, то как показывает опыт, в таких процессах у большинства веществ температура тоже остается постоянной. Поэтому изменение удельной энтропии (для единицы массы вещества) в ходе плавления равно

$$\Delta S_{пл} = \frac{q_{пл}}{T_{пл}}$$

Законы термодинамики: второе начало

Статистический смысл второго начала термодинамики.

1. Второе начало применимо лишь к системам, состоящим из огромного числа молекул. Процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, являются не невозможными, а только очень-очень маловероятными.
2. Вечный двигатель второго рода принципиально допустим, но его создание маловероятно. Поэтому говорят, что существует *статистический запрет на создание вечного двигателя второго рода*.
3. Процессы, идущие с уменьшением энтропии (а не с возрастанием ее), возможны, только их вероятность также очень мала.
4. Второе начало термодинамики не применимо для систем с бесконечно большим числом частиц. Нельзя, например, его применять ко всей Вселенной, которая является бесконечной и безграничной.

Законы термодинамики: второе начало

Физический смысл энтропии

Введем в рассмотрение термодинамическую вероятность макросостояния, пропорциональную числу микросостояний, в которых система может находиться - статистический вес макросостояний Ω .

$$S = k \ln \Omega$$

Чем больше число микросостояний у данного макросостояния, тем больше вероятность его реализации, тем больше энтропия системы

Законы термодинамики: третье начало

Стремление энтропии к нулю при стремлении к нулю температуры называется третьим началом термодинамики, или **теоремой Нернста**.

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1$$

Формулировка Планка: *Энтропия химически однородного тела конечной плотности при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к предельному значению, не зависящему от давления, плотности или фазы.*

Эта теорема была получена опытным путем.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} c_V = \lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0$$

Законы термодинамики: третье начало

Следствие из III начало термодинамики:

- 1) невозможно достичь состояния с абсолютным нулем температуры 0 К.

Действительно, при $T \rightarrow +0$ теплоёмкость системы также стремится к нулю, что делает процесс отвода теплоты невозможным. Можно лишь асимптотически приближаться к 0 К.

- 2) Уравнение Менделеева-Клапейрона неприменимо для описания идеального газа при $T \rightarrow 0$ К.

$$\delta Q = dU + pdV = \nu c_V dT + \nu RT \frac{dV}{V}$$

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 = \nu c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + S_1$$

при $T \rightarrow 0$, $S_2 \rightarrow -\infty$

Примеры решения задач

1. Найти показатель адиабаты γ для смеси газов, содержащей гелий массой $m_1=10$ г и водород массой $m_2=4$ г.

Дано:

$$m_1 = 0,01 \text{ кг}$$

$$m_2 = 0,004 \text{ кг}$$

$\gamma = ?$

Решение:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}; \quad i_1=3, i_2=5, \quad c_p = c_{p1} \frac{m_1}{m_1+m_2} + c_{p2} \frac{m_2}{m_1+m_2}; \quad c_p = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}$$

$$c_p = \frac{i_1+2}{2} \frac{R}{M_1} \cdot \frac{m_1}{m_1+m_2} + \frac{i_2+2}{2} \frac{R}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1+m_2}, \quad c_p = \frac{R}{2(m_1+m_2)} \left(\frac{5m_1}{M_1} + \frac{7m_2}{M_2} \right)$$

$$c_v = \frac{i_1}{2} \frac{R}{M_1} \cdot \frac{m_1}{m_1+m_2} + \frac{i_2}{2} \frac{R}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1+m_2}, \quad c_v = \frac{R}{2(m_1+m_2)} \left(\frac{3m_1}{M_1} + \frac{5m_2}{M_2} \right)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5m_1M_2 + 7m_2M_1}{3m_1M_2 + 5m_2M_1} = 1,51$$

Ответ: 1,51.

2. Газ, занимавший объем $V_1=12$ л под давлением $p_1=100$ кПа, был изобарно нагрет от температуры $T_1=300$ К до $T_2=400$ К. Определить работу расширения газа.

Дано:

$$V_1 = 12 \text{ л}$$

$$p_1 = 10^5 \text{ Па}$$

$$T_1 = 300 \text{ К}$$

$$T_2 = 400 \text{ К}$$

$A = ?$

Решение:

$$A = p(V_2 - V_1), \text{ т.к. } p = \text{const}, \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

$$A = p \left(\frac{V_1 T_2}{T_1} - V_1 \right)$$

$$A = p V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = 400 \text{ Дж}$$

Ответ: 400 Дж.

Примеры решения задач

3. В цилиндре под поршнем находится водород массой $m=0,02$ кг при температуре $T_1=300$ К. Водород сначала расширился адиабатно, увеличив свой объем в пять раз, а затем был сжат изотермически, причем объем газа уменьшился в пять раз. Найти температуру T_2 в конце адиабатного расширения и полную работу A , совершенную газом. Изобразить процесс графически.

Дано:

$$m = 0,02 \text{ кг}$$

$$T_1 = 300 \text{ К}$$

$T_2 = ?$

$A = ?$

Решение:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 157 \text{ К}$$

При адиабатном расширении:

$$A_1 = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2) = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2) = 29,7 \text{ кДж}$$

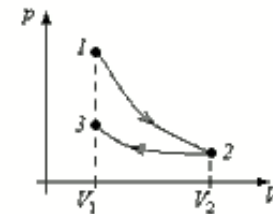
$$A_2 = RT_2 \frac{m}{M} \ln \frac{V_2}{V_1} = -21 \text{ кДж}$$

При изотермическом сжатии:

Знак минус показывает, что при сжатии газа работа совершена внешними силами.

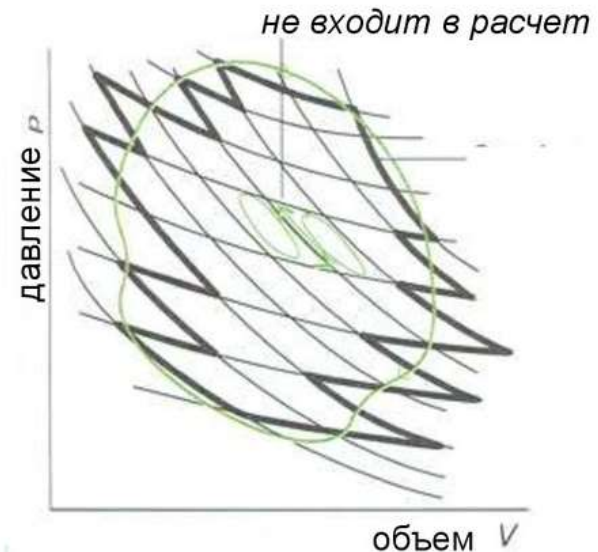
$$A = A_1 + A_2 = 29,8 - 21 = 8,8 \text{ кДж}$$

Ответ: 8,8 кДж.



Спасибо за внимание!

Каждый обратимый процесс может быть представлен как несколько циклов Карно.



$$\Delta S = \sum_{\text{весь}} \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \sum_{\text{по_периметру}} \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = 0$$