



<https://study.physics.itmo.ru/>

Факультет БИТ

Физика

14 мая 2022



[Скачать презентацию:](#)

## Модуль №2. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория

### Лекция № 11

Второе начало термодинамики.

Круговые процессы, КПД. Тепловые машины.

Энтропия.



<https://study.physics.itmo.ru/>

Факультет БИТ

Физика с элементами  
компьютерного моделирования

Модуль №2. Термодинамика и  
молекулярно-кинетическая теория

Лекция № 11

Второе начало термодинамики.

Круговые процессы, КПД. Тепловые машины.

Энтропия.

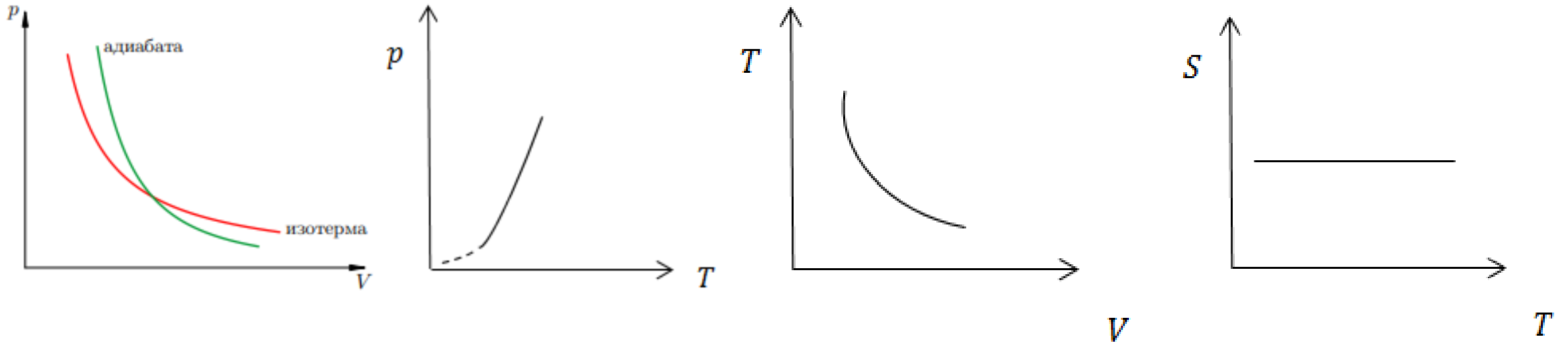
14 мая 2022



Скачать презентацию:

# Изопроцессы

**Адиабатный (адиабатический) процесс** – процесс, при котором не происходит теплообмена с внешней средой ( $\delta Q = 0$ ).





# Адиабатический процесс

- это процесс, при котором не происходит теплообмена с внешней средой  $\delta Q = 0$

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

$$\delta Q = dU + \delta A = 0$$

$$U = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \frac{pV}{\gamma - 1}$$

$$\frac{d(pV)}{\gamma - 1} + pdV = 0$$

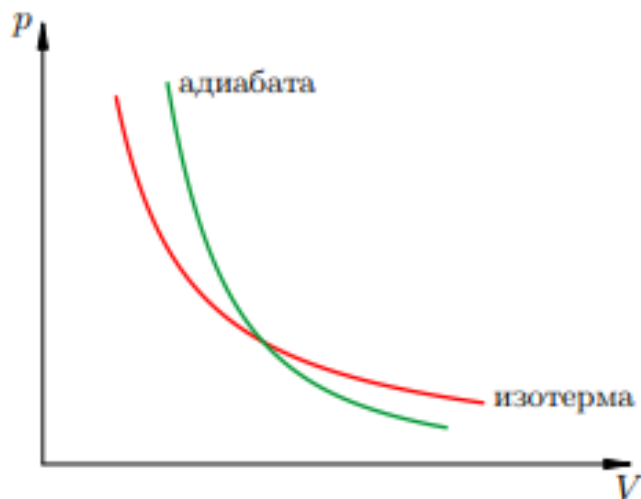
$$Vdp + \cancel{pdV} + \gamma p dV - \cancel{pdV} = 0$$

$$Vdp + \gamma p dV = 0 : pV$$

$$\frac{\cancel{V} dp}{\cancel{pV}} + \frac{\gamma \cancel{p} dV}{\cancel{pV}} = 0 \quad \int_0^p \frac{dp}{p} + \int_0^V \frac{\gamma dV}{V} = 0$$

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const}'$$

$$\ln(pV^\gamma) = \text{const}'$$



Если логарифм некоторой величины есть константа, то константой, но уже другой, является и сама эта величина:

Уравнение Пуассона:  $pV^\gamma = \text{const}$



# Адиабатический процесс

$$C_V = \frac{m}{M} R \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{m}{M} R \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$U = \frac{\nu R T}{\gamma - 1} = \frac{P V}{\gamma - 1}$$

$pV = \nu RT$

$$\delta Q = dU + p dV = 0$$

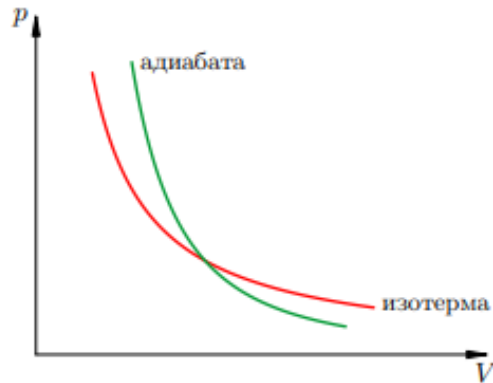
$$\frac{\nu R dT}{\gamma - 1} + \frac{\nu R T dV}{V} = 0 \quad : (TV) \times (\gamma - 1)$$

$$\int_0^T \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int_0^V \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}'$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{const}'$$

Уравнение Пуассона:  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$



$$A_{12}(\delta Q=0) = -dU_{12}(\delta Q=0) = -\frac{\nu R dT}{\gamma - 1} = -C_V dT = -C_V(T_2 - T_1) = -C_{V_{mol}} \nu \Delta T$$

4) Молярная теплоёмкость в адиабатическом процессе:  $C_{\text{мол}}(\delta Q=0) = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{0}{dT} = 0$

# Политропические процессы

такие процессы, при которых изменяются все параметры системы, кроме теплоемкости,

Уравнения процесса:  $pV^n = \text{const}; TV^{n-1} = \text{const}$   $n$  – показатель политропы

Молярная теплоёмкость газа:  $c_n = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}$   $n = \frac{c_n - c_p}{c_n - c_v}$

1) По первому началу термодинамики  $c_n = c_v dT + \frac{pdV}{\nu dT}$  (1)

2) Продифференцируем уравнение Пуассона  $TV^{n-1} = \text{const}$  ( $pV = \nu RT$ )

$$dT V^{n-1} + T(n-1)V^{n-2}dV = 0 \quad \text{Выразим} \quad \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{(n-1)} \frac{V}{T} = -\frac{\nu R}{(n-1)p} \quad (2)$$

3) Используем  $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$  (3)

(3) и (2) подставляем в (1):  $c_n = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1} = \text{const}$  Это выражения для молярной теплоёмкости в ходе любого политропического процесса

# Примеры политропических процессов

$$c_n = \frac{R}{\gamma - 1} - \frac{R}{n - 1}$$

$n$  – показатель политропы  
 $\gamma$  - показатель адиабаты  
 (коэффициент Пуассона)

1	Адиабатический	$\delta Q = 0$ $pV^\gamma = const$	$n = \gamma$	$c_n = 0$
2	Изотермический	$pV^1 = const$	$n=1$	$c_n = \infty$
3	Изохорный	$pV^\infty = const$	$n = \infty$	$c_n = \frac{R}{\gamma - 1}$
4	Изобарный	$pV^0 = const$	$n=0$	$c_n = \frac{R}{\gamma - 1} + R$



# Первое начало термодинамики

## (закон сохранения энергии в термодинамике)

*Количество теплоты, сообщаемой телу, идёт на увеличение внутренней энергии и на совершение телом работы:*

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$$

$\delta Q$  – элементарное количество теплоты, полученное системой

$dU$  – приращение внутренней энергии системы

$\delta A$  – элементарная работа системы над внешними телами

*Для конечных приращений*  $Q = \Delta U + A$

$Q$  – количество теплоты, полученное системой от внешних источников

$\Delta U$  – приращение внутренней энергии системы

$A$  – работа, совершенная системой над внешними телами

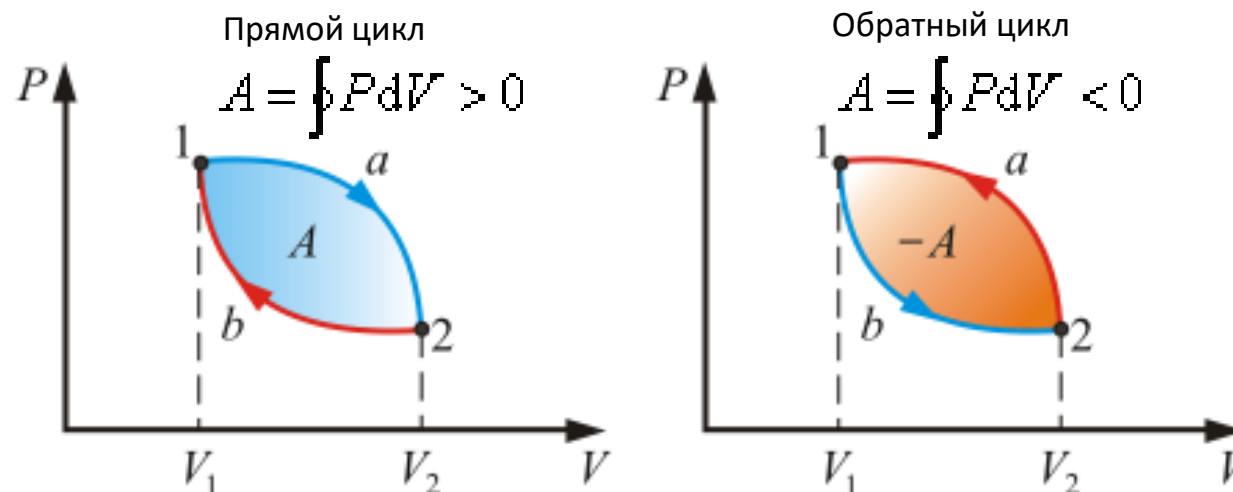




## Круговые процессы

Круговым процессом, или циклом, называется такой процесс, в результате которого термодинамическое тело возвращается в исходное состояние. На диаграммах состояния  $p$ ,  $V$  и других круговые процессы изображаются в виде замкнутых кривых.

***Работа**, совершаемая за цикл, определяется площадью, охваченной замкнутой кривой.*





## Обратимые и необратимые процессы

*Процесс называют обратимым, если он протекает таким образом, что после окончания процесса он может быть проведен в **обратном направлении** через все те же промежуточные состояния, что и прямой процесс. После проведения кругового обратимого процесса никаких изменений в среде, окружающей систему, не произойдет. При этом под средой понимается совокупность всех не входящих в систему тел, с которыми система непосредственно взаимодействует.*

*Процесс называется необратимым, если он протекает так, что после его окончания систему нельзя вернуть в начальное состояние через прежние промежуточные состояния. Нельзя осуществить необратимый круговой процесс, чтобы нигде в окружающей среде не осталось никаких изменений.*

Все реальные процессы являются неравновесными и необратимыми.



## Второе начало термодинамики

*Формулировка Клаузиуса. Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.*

*Формулировка Планка-Томсона (Кельвина). Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение некоторого количества тепла целиком в работу (невозможность совершения работы только за счёт охлаждения теплового резервуара).*



## Круговые процессы. КПД

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, и следовательно полное изменение внутренней энергии газа равно нулю.

Поэтому первое начало термодинамики для кругового процесса

$$Q = \Delta U + A = 0 + A = A$$

т.е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты.

В результате кругового процесса система может теплоту как получать, так и отдавать, поэтому

$$Q = Q_H - |Q_X|$$

где  $Q_H$  – количество теплоты, полученное системой;  $Q_X$  – количество теплоты, отданное системой.

Показателем эффективности превращения теплоты в механическую работу служит коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}$$

КПД тепловой машины не может быть больше единицы.



## Невозможность вечного двигателя первого рода

Первое начало термодинамики для кругового процесса

$$Q = \Delta U + A = 0 + A = A$$

*Невозможно соорудить периодически действующую тепловую машину, которая совершала бы полезную работу в количестве, превышающем получаемую извне энергию*

# Невозможность вечного двигателя второго рода



## Второе начало термодинамики.

Формулировка Планка-Томпсона (Кельвина).  
Невозможен процесс, единственным  
конечным результатом которого было бы  
превращение некоторого количества  
теплоты целиком в работу.

Второе начало термодинамики запрещает существование теплового двигателя, превращающего полученное от внешнего источника количество теплоты целиком в работу (**вечного двигателя второго рода** - с КПД равным 100 %). Для обеспечения цикличности работы двигателя нужно каждый раз после совершения работы возвращать рабочее вещество в исходное состояние. Для этого приходится передавать некоторое количество теплоты холодильнику.

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}$$

# Тепловые машины. Тепловой двигатель

- это устройство, преобразующее тепловую энергию в циклическом процессе в работу.

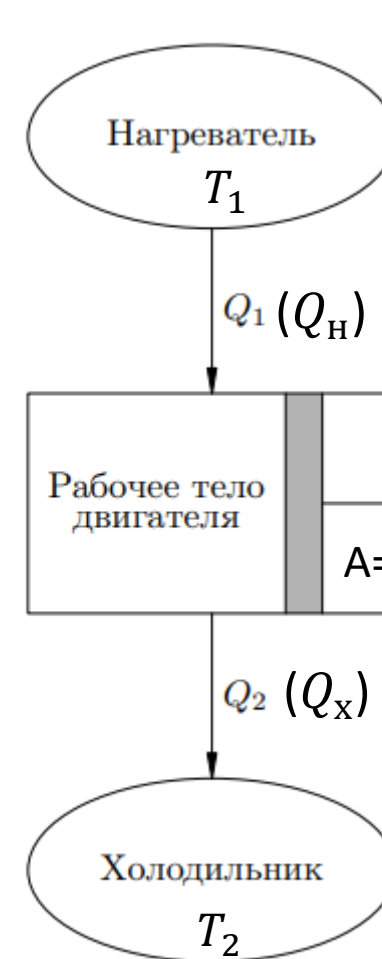
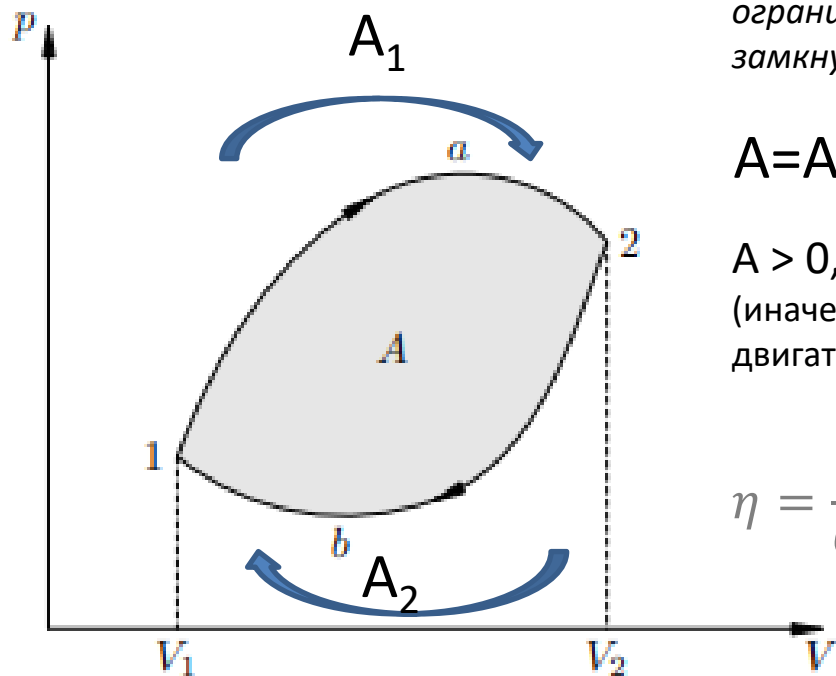
Классический цикл  
теплового двигателя:

Полезная работа  
равна разности работ  
расширения и сжатия,  
т.е. равна площади,  
ограниченной  
замкнутой кривой

$$A = A_1 - A_2$$

$A > 0$ , или  $A_2 < A_1$   
(иначе никакого смысла в  
двигателе нет)

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}$$



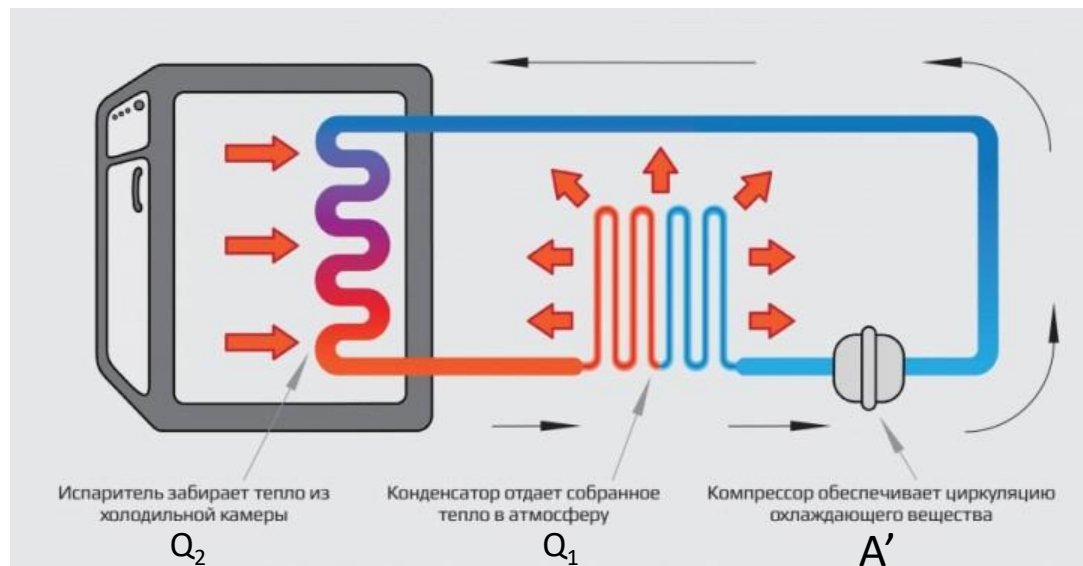
Нагреватель и холодильник - большие  
тепловые резервуары. В процессе работы  
двигателя рабочее вещество периодически  
получает некоторое количество теплоты  
от нагревателя и отдаёт некоторое  
количество теплоты холодильнику. При  
этом температуры нагревателя и  
холодильника не изменяются.





# Тепловые машины.

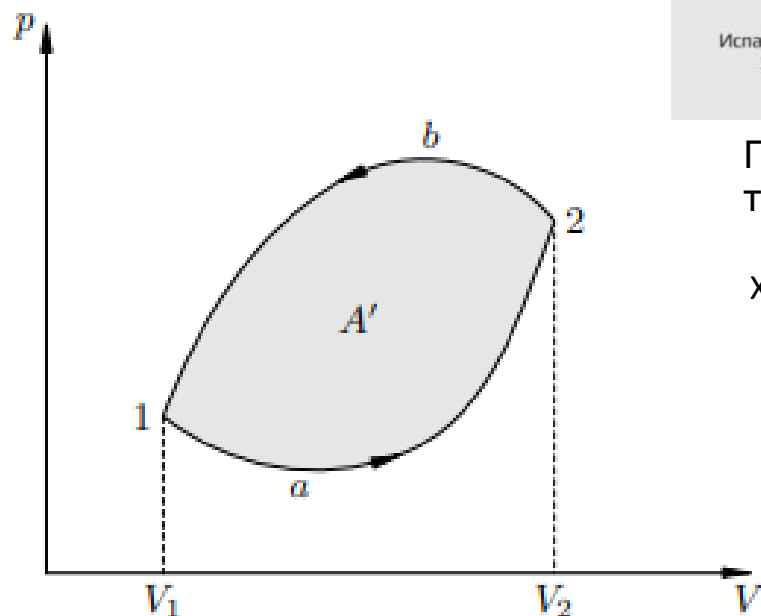
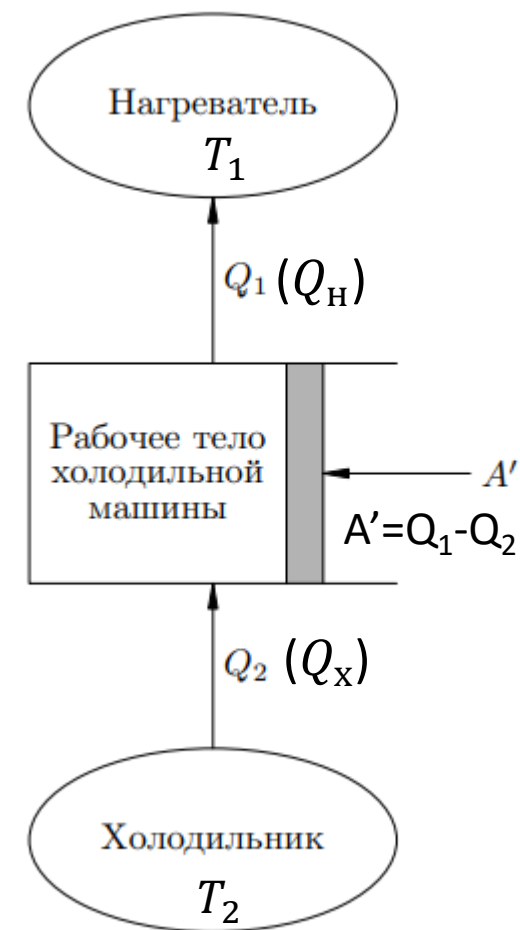
## Принцип работы холодильной машины



Полезным является количество отнимаемого тепла  $Q_2$ , для чего совершается работа  $A_{ц}$ .

Холодильный к-т:  $k_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

КПД:  $\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1 + A'}$





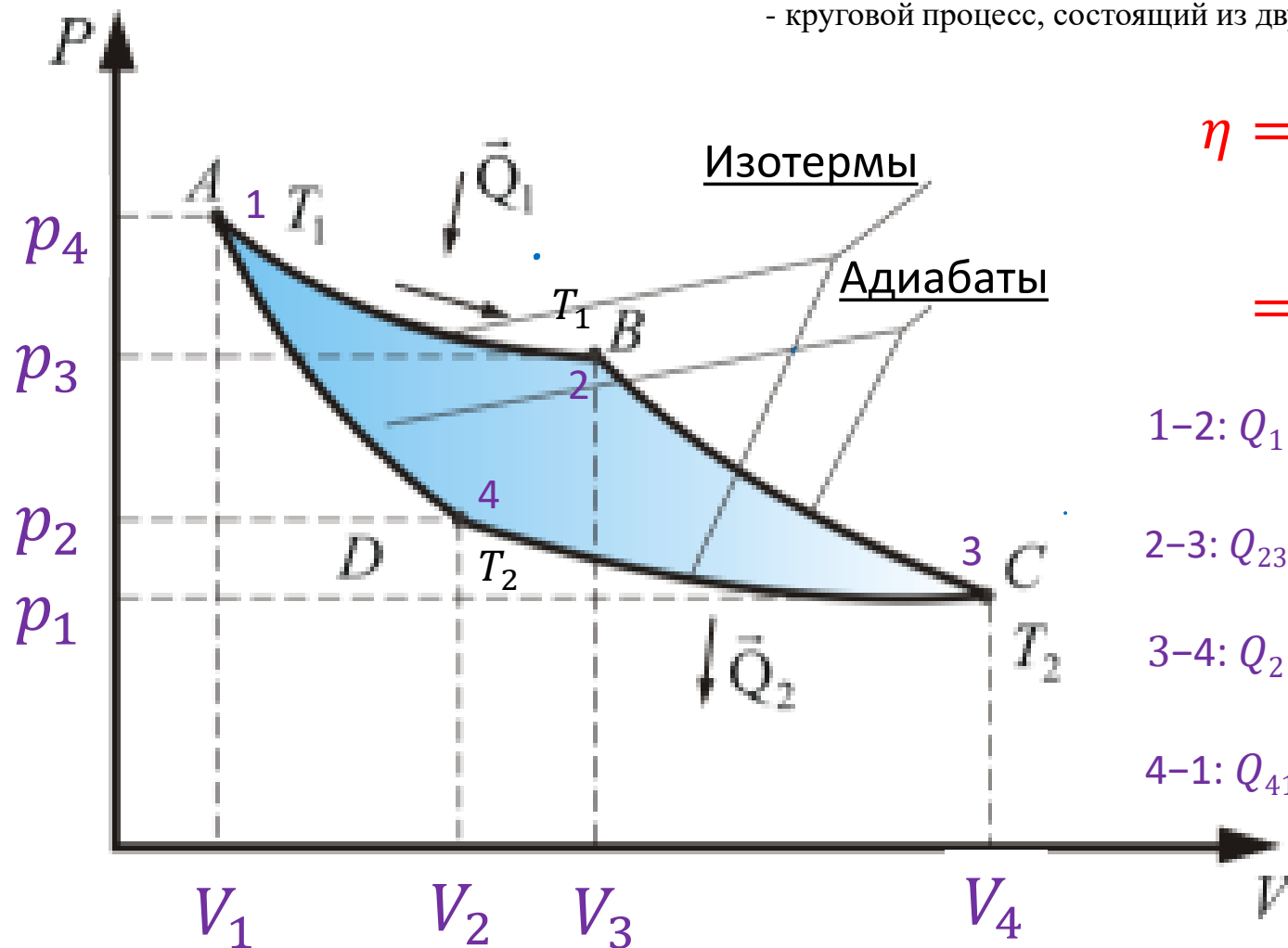


# Цикл Карно

- круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат

$$Q_H = Q_1$$

$$Q_X = Q_2$$



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

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

$$1-2: Q_1 = Q_{12} = A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_3}{V_1}$$

$$2-3: Q_{23} = 0, T_1 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$3-4: Q_2 = Q_{34} = A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_2}{V_4}$$

$$|Q_2| = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_2}$$

$$4-1: Q_{41} = 0, T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \quad \frac{V_3}{V_1} = \frac{V_4}{V_2}$$

$$A = Q_1 - |Q_2| = \frac{m}{M} R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_3}{V_1}$$



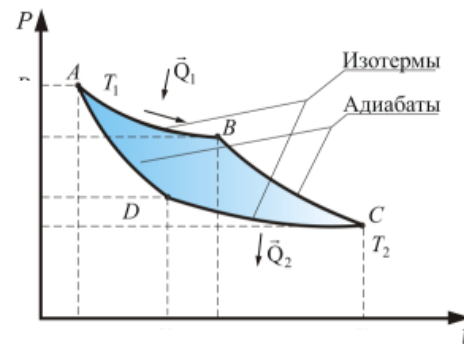
# Теорема Карно

*Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим КПД обладают обратимые машины. Причем КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от конструкции машины и от природы рабочего вещества. При этом КПД меньше единицы.*

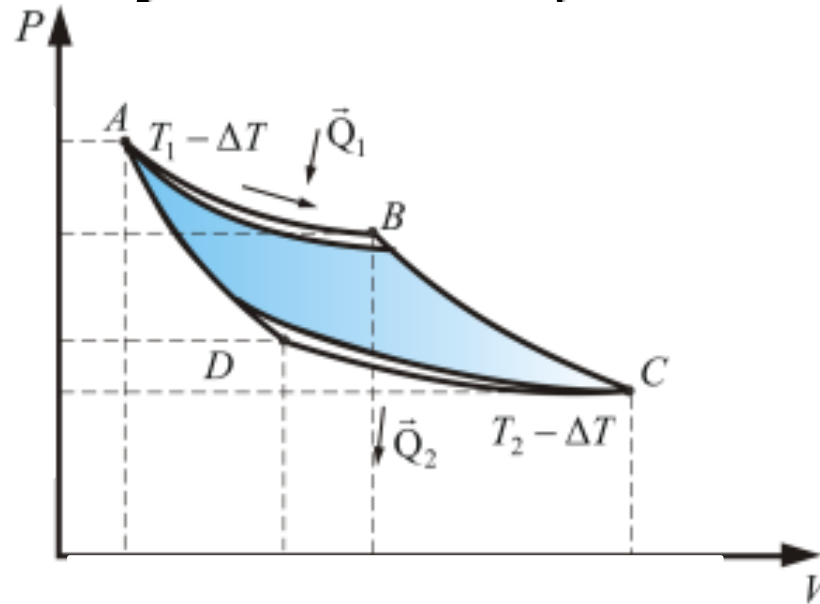
$$Q_H = Q_1$$

$$Q_X = Q_2$$

Цикл Карно является самым экономичным.



## КПД необратимого цикла Карно



$$Q_H = Q_1$$

$$Q_X = Q_2$$

$$\eta_{\text{обр Карно}} = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

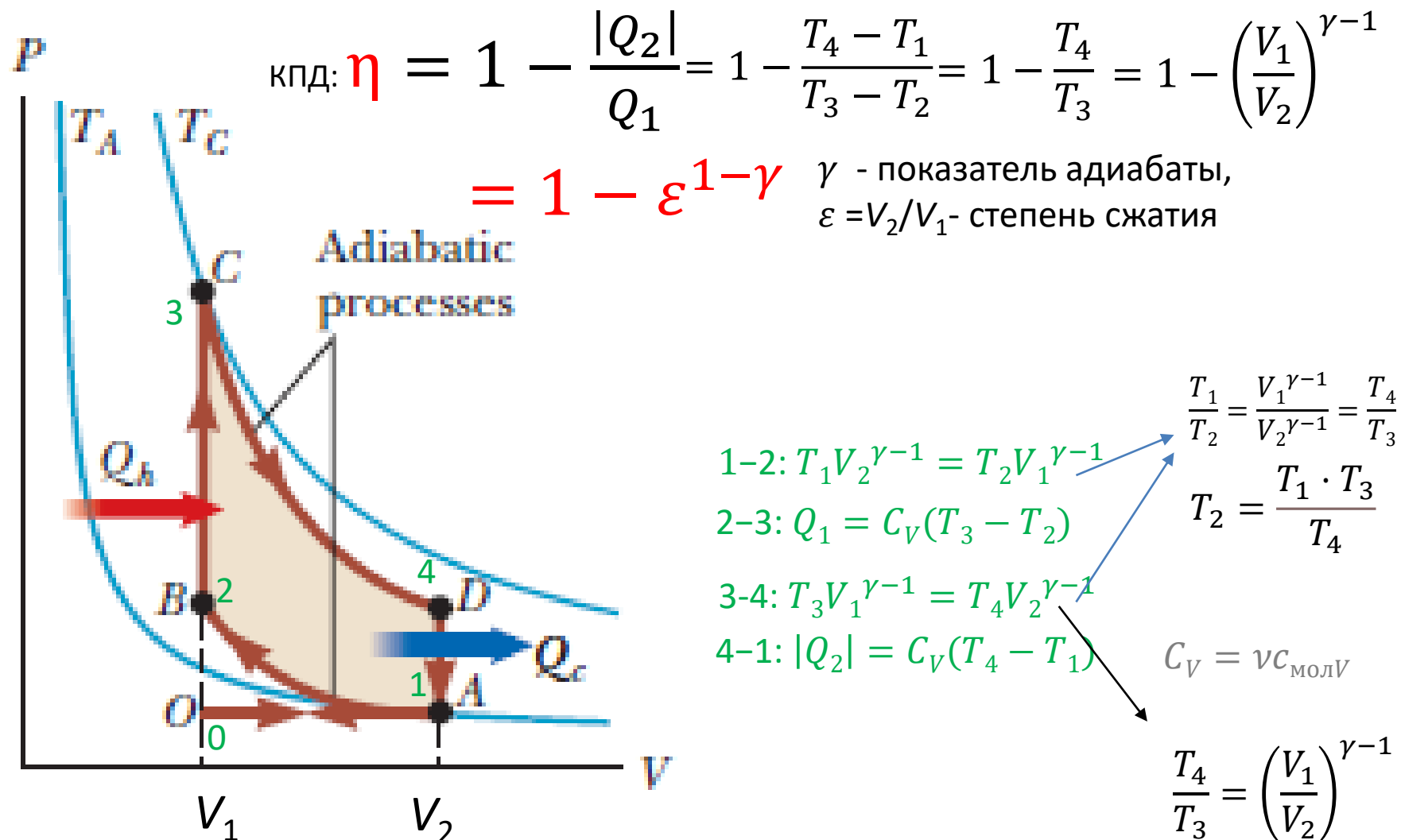
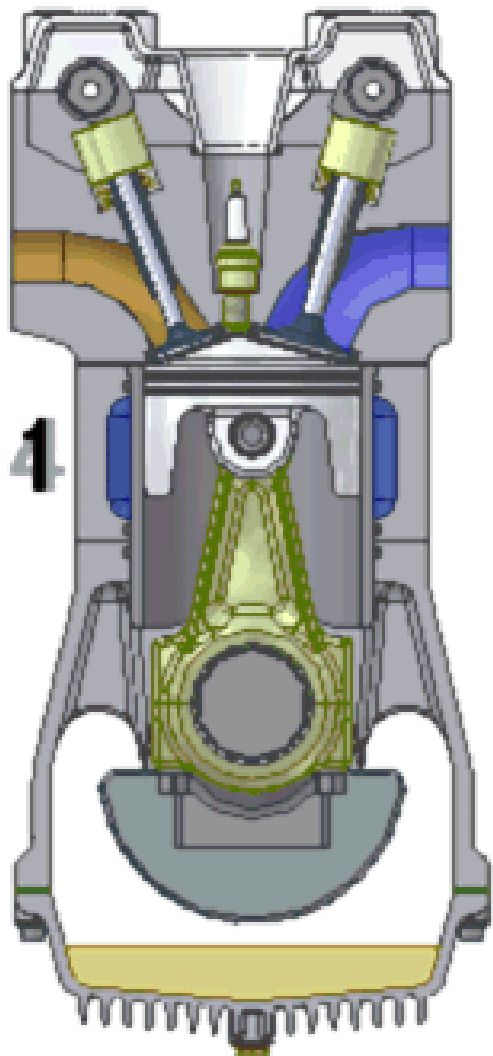
$$\eta_{\text{необр}} = 1 - \frac{T_2 - \Delta T_1}{T_1 - \Delta T_2} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$Q_H = Q_1$$

$$Q_X = Q_2$$



# Цикл Отто. Двигатель внутреннего сгорания



# Энтропия

КПД цикла Карно:  $\eta = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Откуда  $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$

или  $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$

*сколько приведенной теплоты получено от нагревателя, столько же отдано и холодильнику, т.е. алгебраическая сумма приведенных теплот для обратимого цикла равна нулю*

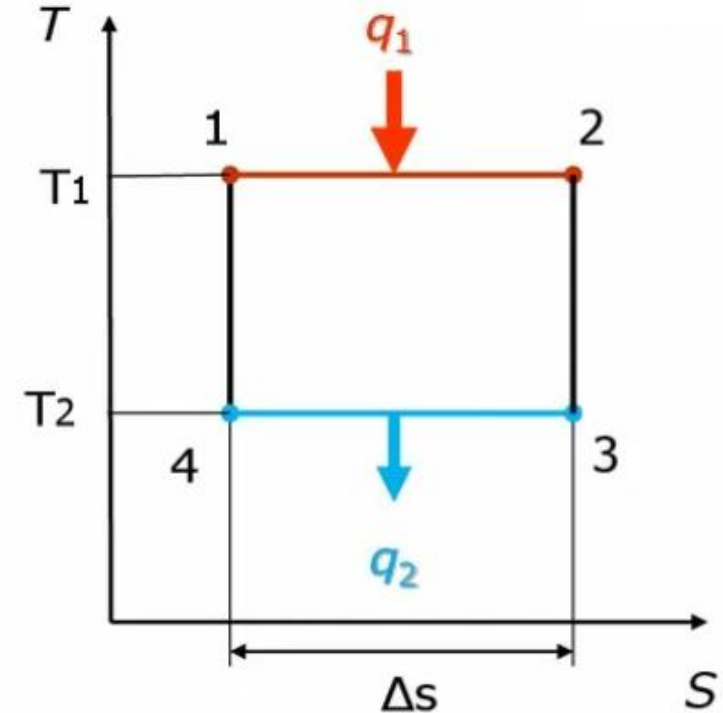
Для любого обратимого цикла сумма приведенных теплот (круговой интеграл) равен нулю

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

Если тело переходит обратимым путем из состояния А в состояние В, то интеграл  $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$  не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состоянием тела.

Подинтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции  $S$ ,  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ , характеризующей состояние тела, Введенная таким образом функция состояния  $S$  - энтропия.

цикл Карно





# Энтропия

Для обратимого процесса:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

$S$  – функция состояния  
( $\Delta S$  – не зависит от вида процесса)

- в случае обратимых процессов энтропия замкнутой (теплоизолированной) макросистемы  $S$  не изменяется
- в случае необратимых процессов  $S$  возрастает

$dQ$  – количество теплоты, полученное газом от внешних источников;  
 $T$  – температура газа

*Энтропия – аддитивная величина – она равна сумме энтропий всех тел, входящих в систему (и, например, складывается для смеси газов)*

Для необратимого процесса  
(*неравенство Клаузиуса*):  $dS > \frac{\delta Q}{T}$

Приращение энтропии при переходе системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2:

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

Для необратимого процесса:  $S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

*Энтропия это функция ее состояния (не зависит от типа процесса, а только от начального и конечного состояния), интеграл - определяется с точностью до произвольной постоянной.  
Физический смысл имеет лишь разность энтропий.*



# Неравенство Клаузиуса – - закон возрастания энтропии

$$\Delta S \geq 0$$

Для обратимого процесса:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Для замкнутого обратимого цикла:  $\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Для необратимого процесса  
(неравенство Клаузиуса):  $dS < \frac{\delta Q}{T}$

Для любого (обратимого и необратимого) цикла:

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

сумма приведенных количеств  
теплоты на замкнутом цикле  
для любой  
термодинамической системы  
не может быть больше нуля

изменение энтропии:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S_{12}$$

математическая запись  
второго начала термодинамики

в дифференциальной форме

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

$$TdS \geq \delta Q$$

= обратимый процесс ( $TdS = \delta Q$ )  
< необратимый процесс ( $TdS > \delta Q$ )



# Закон возрастания энтропии

- Все процессы во Вселенной идут в сторону возрастания энтропии

для замкнутой системы  $\Delta S \geq 0$

Это выражение – *математическая запись второго начала термодинамики.*

$$TdS \geq \delta Q \quad \begin{array}{l} \text{= обратимый процесс } (TdS = \delta Q) \\ < \text{необратимый процесс } (TdS > \delta Q) \end{array}$$

Объединённая запись первого и второго начала термодинамики:

$$TdS \geq \delta Q = dU + \delta A$$





# Энтропия $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Первое начало термодинамики:  $\delta Q = dU + \delta A$

$$\begin{aligned} dU &= C_{Vmol} \frac{m}{M} dT \\ \frac{dU}{T} &= C_{Vmol} \frac{m}{M} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

$$\delta A = p dV$$

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

$$\delta A = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\delta A}{T} = \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T} = C_{Vmol} \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \Delta S_{12} &= \int_1^2 dS = C_{Vmol} \frac{m}{M} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{m}{M} R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

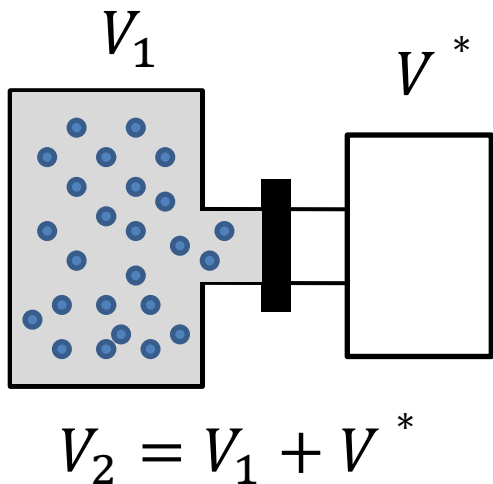
интегрируем

**Изменение энтропии  $\Delta S_{1-2}$  идеального газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода**

# Вычисление приращения энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T} = C m_{ol} \frac{m}{M} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = C V_{mol} \frac{m}{M} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{m}{M} R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$



Расширение газа в пустой сосуд

$$A = 0; \Delta U = 0; T_1 = T_2$$

Вычислим  $\Delta S$  по изотермическому процессу:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R}{V} dV$$

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

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_1 + V^*}{V_1}$$



# Вычисление приращения энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C m_{ol} \frac{m}{M} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = C V_{mol} \frac{m}{M} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{m}{M} R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

- изохорный:  $V_1 = V_2$ ,  $dS = C_{Vmol} \frac{m}{M} \frac{dT}{T}$ ,

$$\Delta S = \int_1^2 dS = C_{Vmol} \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1} = C \ln \frac{T_2}{T_1};$$

- изобарный:  $p_1 = p_2$ ,  $Q_{12p} = A_{12p} + \Delta U_{12p} = C_p \frac{m}{M} \Delta T$ ,

$$dS = C_{p mol} \frac{m}{M} \frac{dT}{T}, \Delta S = C_{p mol} \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1} = C \ln \frac{T_2}{T_1};$$

- изотермический: т.к.  $T_1 = T_2$ ,  $\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;

- адиабатический: т.к.  $\delta Q = 0$ ,  $\Delta S = 0$ .

Адиабатический процесс называют изоэнтропийным процессом, т.к.  $\Delta S = 0$

Теплоёмкость

Молярная

$$C_{mol V} = \frac{i}{2} R$$

$$C_{mol p} = \frac{i + 2}{2} R$$

$$C_{mol T} = \infty$$

$$C_{mol \delta Q=0} = 0$$

Полная

$$C = \nu c_{mol}$$

Удельная

$$c_{уд} = \frac{C}{m}$$

# Теорема Нернста - третье начало термодинамики

*При стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия также стремится к нулю*

*или*

*при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии.*

Следствием третьего начала является то, что невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).



# Теплоёмкость идеального газа

Теплоемкость тела - это отношение количества теплоты, сообщенного телу, к изменению температуры  $dT$ , которое при этом произошло.

Полная:  $C = \frac{\delta Q}{dT}$   $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

$$C_V = \frac{Q_{12V}}{\Delta T} = \frac{m}{M} R \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{Q_{12p}}{\Delta T} = \frac{m}{M} R \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\gamma = \frac{C}{C_V}$$

Удельная: Удельная теплоемкость - это отношение теплоемкости тела к его массе:

$$c_{уд} = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

$$[c_{уд}] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$\text{вода: } c_{уд} = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$\text{лед: } c_{уд} = 2100 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Молярная: Молярная теплоемкость - это теплоемкость одного моля вещества:

$$C_{\text{мол}} = \frac{C}{\nu} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} \quad [C_{\text{мол}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$C_{\text{мол } V} = \frac{i}{2} R = R \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$C_{\text{мол } p} = \frac{i + 2}{2} R = R \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\delta Q = C dT = c_{уд} m dT = c_{\text{мол}} \nu dT$$

# Вычисление приращения энтропии при плавлении

переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется *плавлением*, а обратный – *кристаллизацией*.

при плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.

в процессе плавления (кристаллизации) температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится. Эта температура называется *температурой плавления (кристаллизации)*.

Количество тепла  $\delta Q$ , которое необходимо **для плавления** вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе  $\delta Q = \lambda dm$ ,  
 $\lambda$  - удельная теплота плавления

удельная теплота плавления льда = 340 кДж/кг, свинца = 25 кДж/кг

для кристаллизации  $\delta Q' = -\lambda dm$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\pm \lambda dm}{T} \qquad \Delta S_{12} = \int_1^2 dS = \pm \frac{\lambda m}{T_{\text{пл}}}$$

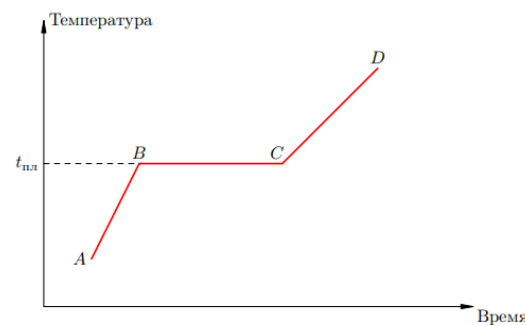


График плавления

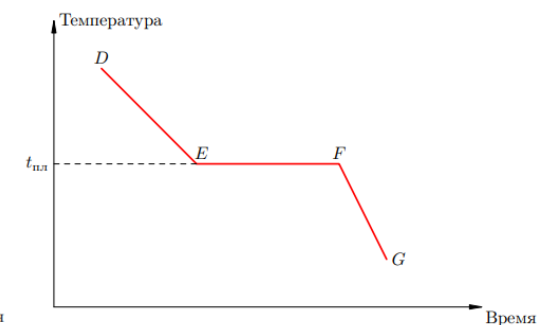


График кристаллизации

# Вычисление приращения энтропии при испарении

переход вещества из жидкости в газовую фазу называется испарением, а обратный переход – *конденсацией*.

при испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.

процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре  $T_k$ , которая называется *температурой кипения*. Для каждого вещества температура кипения своя. В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

*Количество тепла  $\delta Q$ , которое необходимо для испарения вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе*

$$\delta Q = r dm,$$

*$r$  - удельная теплота испарения*

удельная испарения воды 2258 кДж/кг

*для конденсации  $\delta Q' = -r dm$*

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\pm r dm}{T} \quad \Delta S_{12} = \int_1^2 dS = \pm \frac{rm}{T_{\text{исп}}}$$

*Удельная теплота парообразования численно равна количеству теплоты, которое нужно подвести к 1 кг жидкости, взятой при температуре кипения, чтобы полностью превратить её в пар.*

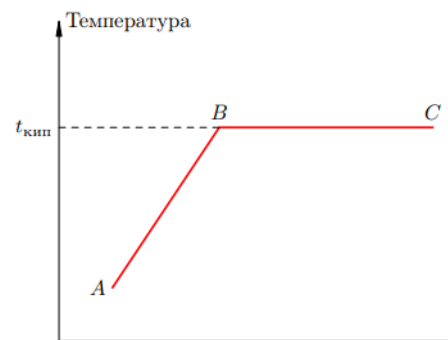


Рис. 24. График кипения

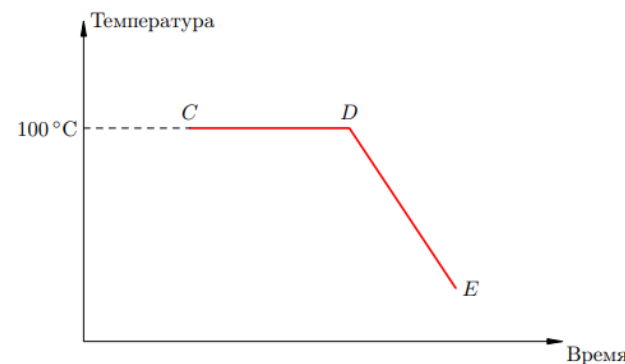


Рис. 25. График конденсации



# К понятию энтропии

- Макроскопические параметры состояния системы – температура, внутренняя энергия, энтропия.
- Любое макроскопическое состояние системы характеризуется набором микроскопических состояний.
- Существует несколько микроскопических состояний, которые в сумме дают данное макроскопическое состояние системы



Вероятность каждого состояния =  $1/2$

Сумма вероятностей всех состояний = 1



Вероятность каждого состояния =  $1/4 = 1/2^2$



Вероятность каждого состояния =  $1/8 = 1/2^3$



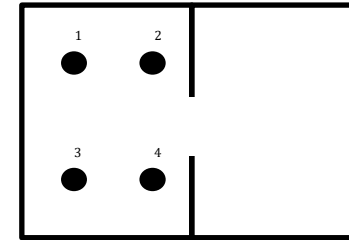


# Статический вес $\Omega$

## (термодинамическая вероятность)

$\Omega$  - число различных микросостояний,  
соответствующих данному макросостоянию.

Размещаем четыре молекулы  
в двух сообщающихся  
сосудах..



Каждая молекула, независимо от других, может находиться в двух положениях: слева и справа.

Молекул 4, значит общее число микросостояний (статистический вес)  $\Omega_{\text{общ}} = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$ .

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{N}$$

**Вероятность** реализации макросостояния с номером  $i$   
будет пропорциональна статвесу  $\Omega_i$  этого состояния:

$$w_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{общ}}}$$

$N$  – число опытов

$N_i$  – число опытов, в  
которых был результат  $i$



Общее число  
микросостояний  
 $\Omega_{\text{общ}} = 16 = 2^4$

	A	B	$\Omega_i$		Вероятность состояния $w_i = \Omega_i / \Omega_{\text{общ}} \quad (\sum P_i = 1)$	
		1234	1	1	1/16	1/16



Общее число  
микросостояний  
 $\Omega_{\text{общ}} = 16 = 2^4$

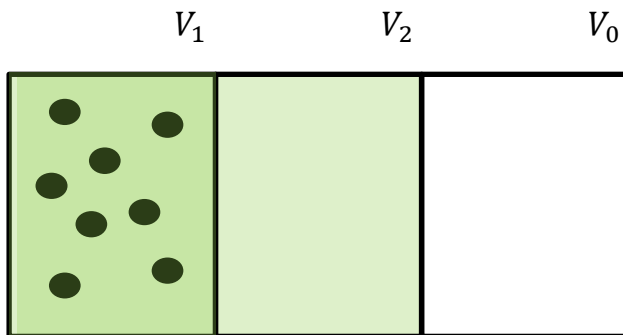
	A	B	$\Omega_i$		Вероятность состояния $w_i = \Omega_i / \Omega_{\text{общ}} \quad (\sum P_i = 1)$	
		1234	1	1	1/16	1/16
	1234		1	1	1/16	1/16
	1	234	1	4	1/16	4/16
	2	134	1		1/16	
	3	124	1		1/16	
	4	123	1		1/16	
	234	1	1	4	1/16	4/16
	134	2	1		1/16	
	124	3	1		1/16	
	123	4	1		1/16	
	12	34	1	6	1/16	6/16
	13	24	1		1/16	
	14	23	1		1/16	
	23	14	1		1/16	
	24	13	1		1/16	
	34	12	1		1/16	



# Формула Больцмана

$$w_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{общ}}}$$

Мгновенное расширение газа от  $V_1$  до  $V_2$



*Вероятности того, что все  $N$  молекул в сосуде объёмом  $V_0$  находятся в его части объёмом  $V_1$*

$$w_1 = \left( \frac{V_1}{V_0} \right)^N$$

$N$  – число молекул

$$w_2 = \left( \frac{V_2}{V_0} \right)^N$$

Для изотермического процесса вычислим приращение энтропии при расширении от объёма  $V_1$  до  $V_2$ :

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \frac{w_2}{w_1} = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1$$

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - постоянная Больцмана.



# Формула Больцмана.

## Определение энтропии в статистической физике

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - постоянная Больцмана.

### Свойства энтропии

*определяются свойствами макросостояния:*

- 1) энтропия изолированной системы возрастает при протекании необратимого процесса (т.к. при этом возрастает статвес макросостояния);
- 2) энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна (это свойство энтропии также связано со статвесом, который максимален в равновесном состоянии).

Второе начало термодинамики утверждает, что энтропия изолированной системы не может убывать. Второе начало термодинамики также называется законом возрастания энтропии.



# Закон возрастания энтропии

- Все процессы во Вселенной идут в сторону возрастания энтропии

для замкнутой системы  $\Delta S \geq 0$

Это выражение – *математическая запись второго начала термодинамики.*

*Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается, или остается неизменной).*