

## Лекция 17

## Второй закон термодинамики

## Вопросы

1. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно.
2. Энтропия, второй закон термодинамики.
3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.  
Изотермы реальных газов. Фазовая диаграмма.
4. Внутренняя энергия реального газа.  
Эффект Джоуля – Томсона.

## 1. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно

Циклом называется круговой процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное положение.

## Прямой цикл

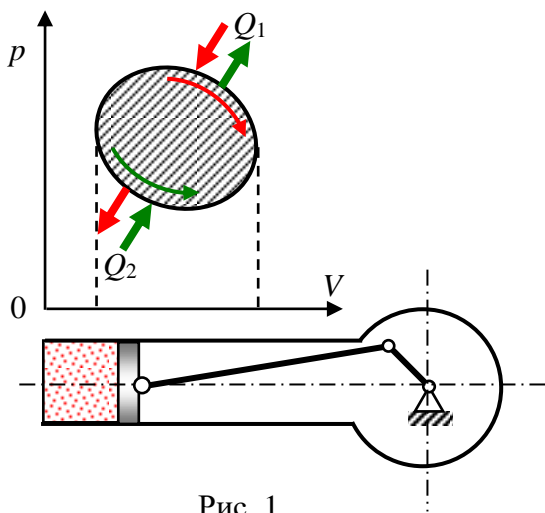


Рис. 1

$$A_{\text{ц}} = A_{\text{расш}} - A_{\text{сж}} = Q_1 - Q_2 > 0$$

$$\eta_t = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{— КПД двигателя}$$

## Обратный цикл

$$A_{\text{ц}} = A_{\text{расш}} - A_{\text{сж}} = Q_1 - Q_2 < 0$$

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A_{\text{ц}}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad \text{— холодильный коэф-нт}$$

$$\varphi = \frac{Q_1}{A_{\text{ц}}} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \quad \text{— отопительный коэф-нт}$$

Цикл Карно — это цикл идеального двигателя, в котором тепло подводится и отводится в изотермических условиях при температурах нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ , переход от  $T_1$  к  $T_2$  и обратно осуществляется в адиабатных условиях.

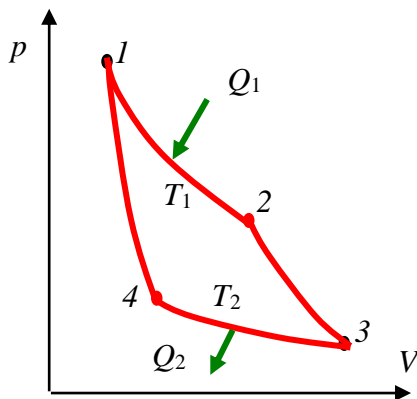


Рис. 2

$$A_{\text{ц}} = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} \quad (1)$$

$$A_{12} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1, \quad (2)$$

$$A_{23} = \frac{M}{\mu} C_v (T_1 - T_2), \quad (3)$$

$$A_{34} = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2, \quad (4)$$

$$A_{41} = -\frac{M}{\mu} C_v (T_1 - T_2) = -A_{23}. \quad (5)$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (6)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{M}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7)$$

### Теоремы Карно:

**1. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может быть больше, чем коэффициент полезного действия машины, работающей по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника.**

**2. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от рода рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника.**

*Зависимость КПД цикла Карно от температуры нагревателя ( $t_2 = 0^\circ\text{C}$ )*

$t_1, ^\circ\text{C}$	100	400	800	1000	2000	4000
$\eta_t, \%$	21	56	73	77	81	99

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}; \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (8)$$

теорема Карно послужила основанием для установления *термодинамической шкалы температур*, такая термодинамическая шкала не связана со свойствами какого-то определенного термометрического тела.

## 2. Энтропия, второй закон термодинамики

**Энтропией** называется отношение теплоты, подводимой к термодинамической системе в некотором процессе, к абсолютной температуре этого тела.

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] \quad (9)$$

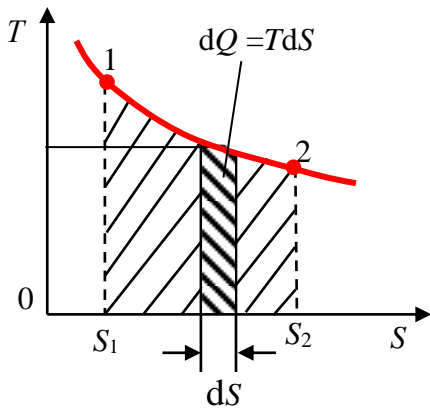


Рис. 3

Эта функция была впервые введена С.Карно под названием **приведенной теплоты**, затем названа Клаузиусом (1865 г.).

$$dQ = T \cdot dS, \quad (10)$$

$dS > 0$  – тепло подводится,

$dS < 0$  – тепло отводится.

### Изменение энтропии в частных случаях политропного процесса

1.  $n = 0 \Rightarrow p V^n = p V^0 = p = \text{const}$  – **изобарный процесс.**

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = \frac{M}{\mu} C_p \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{T}{T_1} \quad (11)$$

2.  $n = 1 \Rightarrow p V^n = p V^1 = \frac{M}{\mu} RT = \text{const} \Rightarrow T = \text{const}$  – **изотермический процесс**

1-й закон термодинамики:  $dQ = dA \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \Delta Q_{1-2} = \frac{1}{T} \Delta A_{1-2} \quad (12)$

3.  $n = \gamma \Rightarrow dQ = C_\phi dT = C_v \frac{n-\gamma}{n-1} dT = 0$  – **адиабатный процесс.**

$$\Delta S = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S = \text{const} \quad \text{– процесс изоэнтропный} \quad (13)$$

4.  $n = \infty \Rightarrow p V^n = \text{const} \Rightarrow p^{1/n} V = \text{const} \Rightarrow V = \text{const}$  – **изохорный процесс.**

$$\Delta S_v = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = \frac{M}{\mu} C_v \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = \frac{M}{\mu} C_v \ln \frac{T}{T_1}$$

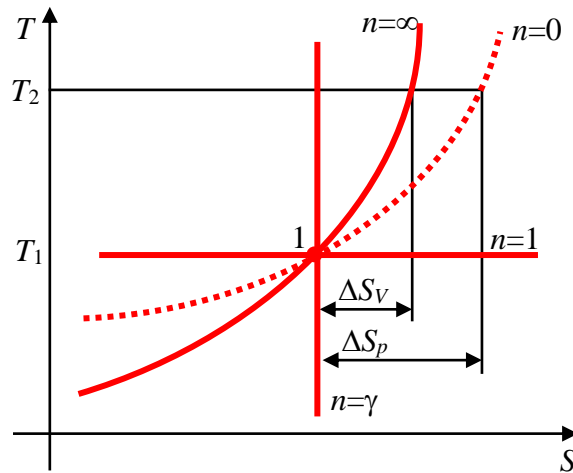


Рис. 4

**Второй закон термодинамики** устанавливает *направление* протекания тепловых процессов.

Формулировка немецкого физика **Р. Клаузиуса**: невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Формулировка английского физика **У. Кельвина**: в циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара.

Вероятностная формулировка австрийского физика **Л.Больцмана**: Он предложил рассматривать энтропию как меру статистического беспорядка замкнутой термодинамической системе. Всякое состояние системы с большим беспорядком характеризуется большим беспорядком. **Термодинамическая вероятность**  $W$  состояния системы – это **число способов**, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число **микросостояний**, осуществляющих данное макросостояние. По определению термодинамическая вероятность  $W \gg 1$ .

$$S = k \ln W, \quad (14)$$

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

Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано макросостояние. Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы.

Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния.

$$dS \geq 0 \quad (15)$$

т.е. энтропия замкнутой системы может либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов).

Так как энтропия возрастает только в неравновесном процессе, то ее увеличение происходит до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. Следовательно, **равновесное состояние соответствует максимуму энтропии. С этой точки зрения энтропия является мерой близости системы к состоянию равновесия, т.е. к состоянию с минимальной потенциальной энергией.**

### 3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы реальных газов. Фазовая диаграмма

Поведение реального газа отличается от поведения идеального газа. Так, радиус молекул большинства газов порядка  $10^{-10}$  м ( $1\text{Å}$ ), следовательно, объем

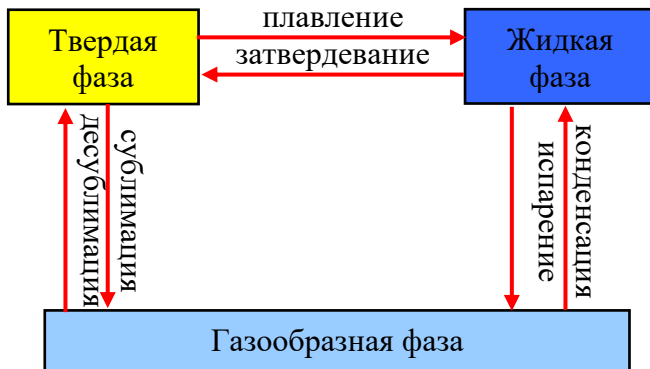


Рис. 5

молекул порядка  $4 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. В 1 м<sup>3</sup> газа при нормальных условиях содержится  $2,7 \cdot 10^{25}$  молекул. Таким образом, собственный объем молекул в 1 м<sup>3</sup> при нормальных условиях будет порядка  $1,2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>, т.е. около 0,0001 от объема, занятого газом.

Любое вещество в зависимости от параметров состояния может находиться в различных *агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном, плазменном.*

Нидерландский физик **Ван-дер-Ваальс** ввел две поправки в уравнение Менделеева-Клапейрона:

1. Учет собственного объема молекулы  $p(V_{\mu} - b) = RT$

Объем одной молекулы:  $\frac{4}{3}\pi r^3$ ;

Недоступный объем пары молекул (в расчете на одну молекулу):

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ — учетверенный объем молекулы.}$$

Недоступный объем на все  $N_A$  молекул одного киломоля:

$$b = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot N_A$$

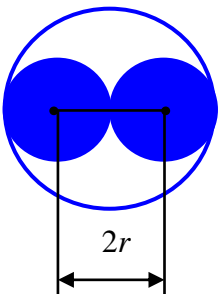


Рис. 6

## 2. Учет силы межмолекулярного взаимодействия $(p + p')(V_\mu - b) = RT$

$p' = a/V_\mu^2$  – внутреннее давление;  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа (**уравнение состояния реальных газов**):

$$(p + a/V_\mu^2)(V_\mu - b) = RT. \quad (16)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа

$$V = \frac{M}{\mu} V_\mu = \nu V_\mu \Rightarrow \left( p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (17)$$

При фиксированных значениях давления и температуры уравнение (16) имеет три корня относительно  $V$  ( $V_1, V_2, V_3$ )

$$(V_\mu - V_1) \cdot (V_\mu - V_2) \cdot (V_\mu - V_3) = 0.$$

### Изотермы Ван-дер-Ваальса

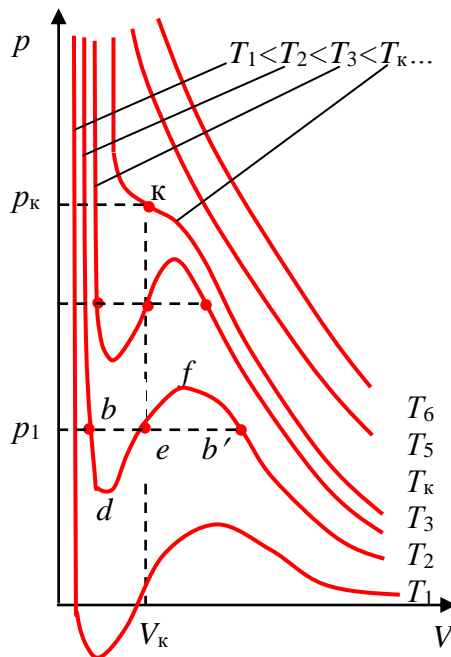


Рис. 7

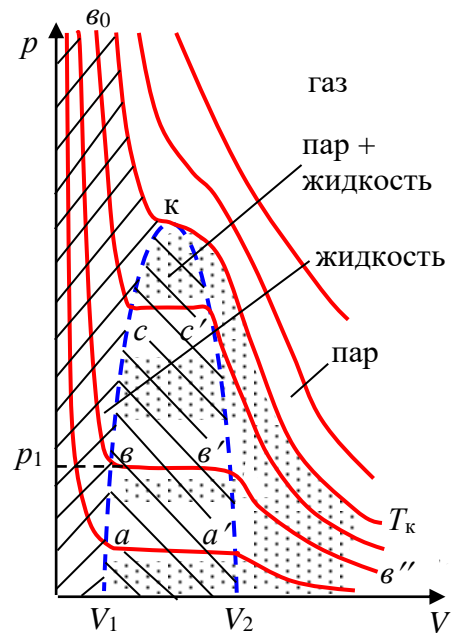


Рис. 8

**Критической** называется такая наименьшая температура, выше которой вещество может находиться только в парообразном состоянии (сжижение невозможно). Для гелия  $t_{кр} = -268^\circ\text{C}$ , для водорода  $t_{кр} = -240^\circ\text{C}$ .

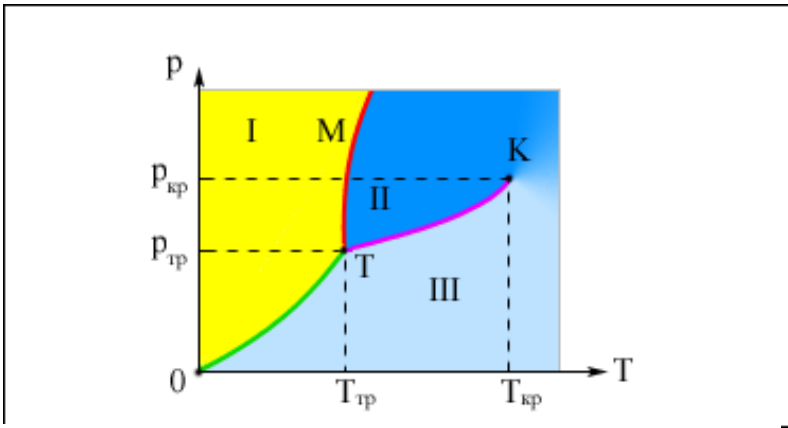


Рис. 9. Фазовая диаграмма вещества. К – критическая точка, Т – тройная точка. I – твердое тело, II – жидкость, III – газообразное вещество.

**ОТ** – кривая сублимации.  
**ТК** – кривая испарения,  
**ТМ** – кривая плавления.

Для многих веществ давление  $p_{тр}$  в тройной точке меньше  $1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$ . Такие вещества при нагревании при атмосферном давлении плавятся.

Например, для воды  $T_{тр} = 273,16 \text{ К}$ ,  $p_{тр} = 6,02 \cdot 10^2 \text{ Па}$ .

Существуют и такие вещества, у которых  $p_{тр}$  превышает  $1 \text{ атм}$ .

Так для углекислоты ( $\text{CO}_2$ )  $p_{тр} = 5,11 \text{ атм}$ ,  $T_{тр} = 216,5 \text{ К}$ . Поэтому при атмосферном давлении твердая углекислота может существовать только при низкой температуре, а в жидком состоянии при  $p = 1 \text{ атм}$  она вообще не существует. В равновесии со своим паром при атмосферном давлении углекислота находится при температуре  $173 \text{ К}$  или  $-80^\circ \text{С}$  в твердом состоянии. Это широко применяемый «сухой лед», который никогда не плавится, а только испаряется (сублимирует).

#### 4. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля – Томсона

Внутренняя энергия реального газа:

$$U = E_k + E_{\pi}, \quad (18)$$

$$E_k = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{i}{2} RT = \frac{M}{\mu} C_v T.$$

Потенциальная энергия взаимодействия молекул при расширении газа от объема  $V_1$  до  $V_2$  равна работе силы молекулярного давления  $p'$

$$E_{\pi} = A = \int_{V_{\mu_1}}^{V_{\mu_2}} p' dV_{\mu} = \int_{V_{\mu_1}}^{V_{\mu_2}} \frac{a}{V_{\mu}^2} dV_{\mu} = -\frac{a}{V_{\mu_2}} - \left(-\frac{a}{V_{\mu_1}}\right) = \frac{a}{V_{\mu_1}} - \frac{a}{V_{\mu_2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_{\pi} = -\frac{a}{V_{\mu}} = -\frac{M}{\mu} \frac{a}{V}.$$

Потенциальная энергия отрицательна, так как молекулярные силы, создающие внутреннее давление  $p'$ , являются силами притяжения и при увеличении объема они уменьшаются.

$$U = E_k + E_{\pi} = \frac{M}{\mu} \left( C_v T - \frac{a}{V} \right). \quad (19)$$

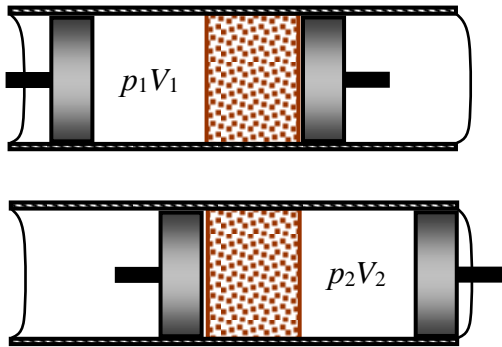


Рис. 10

*Опыт Джоуля и Томсона по адиабатному перетеканию газа через пористую перегородку.*

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + A_{1-2} \Rightarrow Q_{1-2} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \Rightarrow \text{при } \frac{M}{\mu} = 1$$

$$\Rightarrow C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} + p_2 V_2 \Rightarrow$$

$$C_v (T_2 - T_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2 + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{1}{C_v} \left[ p_1 V_1 - p_2 V_2 + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \right] \quad (20)$$

Процесс *изменения температуры* реального газа при адиабатическом продавливании его через пористую перегородку называется **дросселированием**.

При дросселировании возможно несколько случаев изменения температуры газа (эффект Джоуля – Томсона):

- 1) газы, расширяясь, охлаждаются (положительный эффект Джоуля – Томсона);
- 2) газы, расширяясь, нагреваются (отрицательный эффект Джоуля – Томсона);
- 3) температура газа при его расширении не изменяется (инверсия).

Эффект Джоуля – Томсона используется в машинах Линде (немецкий физик, 1842-1934) для получения сжиженных газов.