



Лекц 11

МОЛЕКУЛ ФИЗИК

11.1 Термодинамик процессууд

11.1.1 Тэнцвэртэй төлөв

Хийн кинетик онол идеал хий дэх олон үзэгдлийг сайн тайлбарладаг. Учир нь молекулуудын хоорондын харилцан үйлчлэлийг тооцохгүй учраас тэдгээрийг чөлөөтэй гэж үзэж болно. Харилцан үйлчлэлийг тооцохгүй байж болохгүй бодит хийн хувьд энэ онол түүнд явагдах процессийг зөв тодорхойлж чадахгүй. Энэ нь молекулын хөдөлгөөнийг нарийн тодорхойлж чадаагүй, тэдгээрийн хоорондын харилцан үйлчлэлийг тооцоход хүндрэлтэй байгаатай холбоотой. Учир нь аливаа молекулын систем нь хоорондоо харилцан үйлчлэлцэх, тасралтгүй хөдөлж байрлалаа өөрчлөх олон тооны бөөмөөс тогтоно. Ийм нөхцөлд тухайн агшинд молекулд үйлчлэх хүчийг мэдэх боломжгүй учраас хөдөлгөөнийг тодорхойлж болохгүй. Иймээс онолын хувьд молекулын хөдөлгөөн ба бодисын шинж чанарыг холбож болохгүй. Гэвч бодисын олон шинж чанарыг молекулын хөдөлгөөнийг судлахгүйгээр нэг бөөмд хэрэглэх боломжгүй, бодисыг бүхэлд нь хамаарах макро хэмжигдэхүүнүүдээр судалж болно. Тухайлбал ийм хэмжигдэхүүнүүд нь даралт, температур болно. Эдгээр хэмжигдэхүүнүүд нь маш олон тооны бөөмд харгалзах ба нэг молекулын даралт ба температурын тухай ойлголт байхгүй. Учир нь энэ хоёр хэмжигдэхүүн бөөмийн дундаж кинетик энергиэр тодорхойлогддог. Ийм байдал механикт бас байдаг. Механик хөдөлгөөний бодлогыг бодож байх үед системийн тухайн биеийн координат ба импульсийг тухайн эгшинд тодорхойлох төвөгтэй байдаг. Энэ тохиолдолд нийт системд харгалзах ерөнхий хуулийг ашиглах нь тохиромжтой. Ийм хууль нь энерги ба импульс хадгалагдах хууль болно. Энэ үед биесийн хөдөлгөөн ба харилцан үйлчлэлийг нарийн тодорхойлох шаардлагагүй. Учир нь энэ хууль ямар ч хөдөлгөөн ба харилцан үйлчлэлд хүчин төгөлдөр байгаа.

Үүнтэй адил бөөмийн дулааны хөдөлгөөнтэй холбоотой бодисын шинж чанарыг судалж байхад молекулуудын хөдөлгөөн, тэдгээрийн хоорондын харилцан үйлчлэл, бодисын бүтцээс хамаарахгүй ерөнхий хуулийг ашигладаг. Энэ ерөнхий хууль нь энерги болон түүний өөрчлөлт, түүнтэй холбоотой хэмжигдэхүүнүүдийн өөрчлөлт болно.

Тэнцвэрийн нөхцөл дэх дулааны хөдөлгөөнтэй холбоотой бодисын шинж чанарыг судлах физикийн салбарыг термодинамик гэдэг. Энергийн ямар ч хэлбэр эцэстээ дулааны хөдөлгөөний энергид шилжинэ. Жишээлбэл: Биеийн механик хөдөлгөөн үрэлтийн улмаас багассан бол энерги дулаанд шилжих буюу биеүд хална. Цахилгаан, гэрэл, химийн урвалын энерги дулааны энергид хувирна. Механикт тайван байгаа биеийг тэнцвэрт байна гэж тодорхойлдог. Термодинамикт тэнцвэрийн тухай ойлголт илүү өргөн байна. Хэрэв системийн төлөвийг тодорхойлох макро хэмжигдэхүүн тогтмол байвал



түүнийг термодинамикийн тэнцвэрт байна гэдэг. Үүнд юуны өмнө даралт ба температур харгалзана. Тэнцвэрийн үед дулаан дамжих, диффуз, химийн урвал, фазын шилжилт явагдахгүй.

Жишээлбэл: Ижил температуртай хоёр биеийг хооронд нь шүргэлцүүлэхэд дулаан нэг биеэс нөгөөд шилжихгүй. Биеүд тэнцвэрт байна. Гэвч шүргэлцэж байгаа хэсгийн тухайн цэгт нэг биеийн бөөмсийн кинетик энерги нөгөөгийнхөөс их байж болно. Энэ хэсэгт нэг биеэс нөгөө биед дулаан шилжинэ. Гэвч өөр нэг хэсэгт явагдах урвуу процессийн дүнд шилжилт тэг болно. Тэнцвэрийн үед хий савны бүх эзлэхүүнээр жигд тарах ба савны бүх хэсэгт нягт нь адил байна. Энэ нь саванд байгаа молекулын тоо асар олон байгаатай холбоотой. Хэрэв саванд 100 молекул байна гэж үзвэл тухайн агшинд савны нэг хагаст яг 50 молекул байх боломжгүй. Бөөмсийн тоо маш их байсан ч савны тухайн хэсэгт нийт эзлэхүүнээр тархсан хэмжээнээс тодорхой хэмжээгээр хазайна. Зөвхөн хийн дундаж нягт л бүх эзлэхүүнд адилхан тогтмол байна. Энэ жишээнүүдээс үзэхэд нэгдүгээрт термодинамикийн тэнцвэр нь идеал ойлголт юм. Учир нь төлөвийн параметр тэнцвэрийн үед тогтмол биш бөгөөд тэнцвэрийн утгынхаа орчимд бага зэрэг хэлбэлзэж байдаг. Үүнийг флуктуац гэнэ. Хоёрдугаарт, Термодинамикийн тэнцвэрийг системийн бөөмсийн тоо их үед л ярьж болно.

11.1.2 Буцах ба үл буцах процесс

Систем ямар нэг шалтгааны улмаас тэнцвэрийн төлөвөөс гарвал энэ шалтгаан арилсаны дараа тэнцвэрийн төлөвт орно. Тэнцвэрийн төлөвт орохыг релаксац гэх ба үүнд шаардагдах хугацааг релаксацийн хугацаа гэнэ. Тэнцвэр тогтсоны дараа анхны тэнцвэрийн төлөвт аяндаа буцаж шилжихгүй. Өөрөөр хэлбэл, системийн төлөв өөрчлөгдөн тэнцвэрт шилжих процесс гадны үйлчлэлгүйгээр буцаж явахгүй. Жишээлбэл, өөр өөр температуртай 2 биеийг шүргэлцүүлэхэд тэдгээрийн температур адилхан болдог. Гэвч тэдгээрийн температурын зөрүүг үүсгэх урвуу процесс гадны үйлчлэлгүйгээр явагдахгүй. Хий савны нийт эзлэхүүнээр аяндаа жигд тарах бөгөөд энэ нь тэнцвэртэй төлөв болно. Гэвч гадны үйлчлэлгүйгээр хий савны нэг хэсэгт цугларах үзэгдэл байхгүй.

Саванд 2 өөр хийг хийхэд диффузээр холилдож хольцын бүрэлдэхүүн аль ч хэсэгт ижил болно. Энэ нь тэнцвэрийн төлөв юм. Харин эдгээр хийнүүдийг ялгахын тулд хангалттай энерги шаардлагатай. Эдгээр жишээнүүд молекулын системд явагдах үл буцах процессууд болно.

Буцах процесс гэдэг нь систем анхны төлөвтөө ирэхийн тулд эсрэг чиглэлд анх шууд чиглэлдээ процесс явах үеийн бүх завсрын төлөвүүдийг урвуу дараалалтайгаар туулж анхны төлөвтөө ирэх боломжтой процесс юм. Үүний дүнд гаднах системд өөрчлөлт орохгүй.

Механикт үрэлтийн хүч байхгүй явагдах бүх процессууд буцах процесс болно. Жишээлбэл, харимхай бөмбөг хатуу гадарга дээр унах үед потенциал энерги кинетик энергид шилжих ба бөмбөг газар мөргөх үед түүний кинетик энерги үрэлт үгүй бол анхны потенциал энергитэй тэнцүү. Мөргөх үед харимхай хүч үүсч бөмбөг буцаж дээш хөөрнө. Энэ үед деформацийн энерги кинетик энергид шилжих ба бөмбөг анхны өндөртөө хөөрнө. Энэ процесс олон удаа давтагдаж болно. Дээш хөөрөх нь унах процессийн урвуу болно. Хөөрөх үедээ унах үеийн агшин бүрийн координатыг тухайн хурдтайгаар урвуу дараалалтай дайрч өнгөрнө. Иймээс энэ механик хөдөлгөөн буцах процесс юм. Гэвч энэ процесс агаар үрэлтгүй, бөмбөг харимхай, гадарга харимхай нөхцөлд л явна. Бодит байдал дээр энэ бүх үрэлтийг арилгаж болохгүй ба бүрэн харимхай чанар байхгүй. Гэвч зарчмын хувьд механик хөдөлгөөн буцах чанартай. Дээрх нөхцлүүдийг хангахгүй процессууд нь үл буцах процесс болно.



Нэг үзүүр нь бэхлэгдсэн, пүршний нөгөө үзүүрт F хүчээр үйлчилж сунгая. Пүршний потенциал энерги F хүчний ажлаар ихэснэ. Пүршийг тодорхой хэмжээтэй сунгасны дараа хүч үйлчлэхийг зогсоовол пүрш анхны төлөвтөө буцаж потенциал энерги нь багасна. Энэ процесс буцах процесс мөн үү?

Пүршийг хурдан татаж, үйлчлэлийг зогсоовол энэ нь үл буцах процесс болно. F хүчээр үйлчлэх үед эхлээд пүрш хүч үйлчлэх хэсэг сунана. Энэ деформаци аажмаар бусад хэсэгт тарсаар бэхлэгдсэн үзүүрт хүрнэ. Үйлчлэлийг зогсоосны дараа пүрш агшиж эхэлнэ. Гэвч агших деформаци хүч үйлчилж байсан үзүүрээс эхэлнэ. Учир нь хүчний үйлчлэл зогссоныг энэ хэсгээс эхэлж "мэдэрнэ". Энэ агшилт пүршний дагуу тарж анхны төлөвтөө орно. Ингэж агших процесс буцах чиглэлд явах боловч завсрын төлөвүүд урвуу дарааллаар явахгүй. Шууд чиглэлд хүч үйлчлэх үзүүрт үүсэх деформаци бусад хэсгүүдэд тарна. Агших процессийн дараалал нь урвуу биш. Иймээс үл буцах процесс болно. Үл буцах процессыг дараах байдлаар тайлбарлаж болно. Пүршинд үйлчлэх хүчийг огцом зогсооход пүрш хэлбэлзэх ба энэ нь энерги нь дулаанд шилжих унтрах хэлбэлзэл учраас үл буцах процесс болно. Мөн ийм шалтгаанаар хий хурдан шахах – тэлэх изотерм ба адиабат процессууд нь үл буцах процесс болно. Пүрштэй адил шууд ба урвуу чиглэлд процессийн явагдах завсрын төлөвүүдийн дараалал ижил байгаатай холбоотой.

Квазистатик процесс

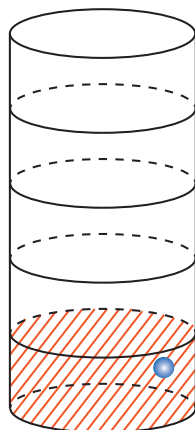
Зарим тохиолдолд нэг нөхцөлд үл буцах процесс өөр нөхцөлд буцах байж болно. Жишээлбэл, өмнөх жишээний пүршний сунах процессийг урвуу чиглэлд явуулж болно. Пүршийг сунгах хүч суналтын хэмжээгээр ихсэх ба агшин бүрд пүршний харимхай хүчтэй тэнцэнэ. Өөрөөр хэлбэл, эгшин бүрд пүрш тэнцвэрийн төлөвт байна. Үүний тулд сунгах процесс удаан явагдах ёстой. Энэ үед деформаци нь пүршний нийт уртын дагуу тарсан буюу ижил байна. Энэ процесс релаксацийн хугацаанаас их хугацаанд явагдах шаардлагатай. Хэрэв процессын үргэлжлэх хугацаа релаксацийн хугацаанаас бага бол тэнцвэр тогтож амжихгүй учраас үл буцна. Процесс явагдах хугацааны туршид тэнцвэрт төлөв харгалзаж байвал ийм процессийг квазистатик гэнэ.

Байгаль дээр явагдах процессууд халуун биеэс хүйтэн биед дулаан шилжих, хийн хольцод концентраци тэнцэх гэх мэт процессууд бүгд үл буцах процессууд бөгөөд квазистатик биш процессууд болно.

11.1.3 Үл буцах чанар ба магадлал

Молекулуудын дулааны хөдөлгөөнтэй холбоотой процессийн механик хөдөлгөөнөөс ялгарах ялгаа нь түүний үл буцах шинж чанар юм. Түүнчлэн молекулуудын хөдөлгөөнийг эхний ойролцоолдолд механикийн хуульд захирагдана гэж үзээд идеал хийн кинетик онолын тэгшитгэлийг гаргасан. Гэвч хөдөлгөөн нь механикийн хуульд захирагдах буюу буцах хөдөлгөөн бөөмсүүдийн хувьд үл буцах чанартай болдог нь асуудлыг бий болгож байна. Үүний шалтгаан нь бөөмс олон тоотой ба тэдгээрийн хөдөлгөөн эмх замбараагүйтэй холбоотой.

V эзлэхүүнтэй савыг хийгээр дүүргэе. Савыг V' эзлэхүүнтэй таван хэсэгт хуваая. Хамгийн доод зурааслагдсан эзлэхүүнд өөр төрлийн тухайлбал эфирийн нэг молекул байна гэж үзье. Агаарын молекулуудтай дулааны эмх замбараагүй хөдөлгөөнд оролцох үед энэ молекул тухайн эзлэхүүнээс гарах ба цаашдын хөдөлгөөнөөр энэ 5 хэсгийн алинд нь ч байх боломжтой. Зураасласан V' эзлэхүүнээс зурааслаагүй эзлэхүүнд шилжих нь буцах процесс болно. Молекул гадны ямар нэг үйлчлэлгүйгээр өөрийн анхны хэсэгтээ ирэх боломжтой. Магадлалын онолоор молекул V' эзлэхүүнд байх магадлал $1/5$ болно. Энэ магадлал хангалттай их учраас энэ процесс 2 чиглэлд явах ба буцах процесс юм.



Зураг 11.1. Сав доторхи хий.

Хэрэв 2 молекул байвал эдгээр нь V' эзлэхүүнд нэгэн зэрэг байх магадлал $(1/5)^2$ болно. 3, 4, 5 молекулын хувьд

$$\left(\frac{1}{5}\right)^3, \left(\frac{1}{5}\right)^4, \left(\frac{1}{5}\right)^5$$

гэх мэт улам багасна. Үүнийг хугацаа ашиглан тайлбарлаж болно. V' эзлэхүүнээс гарсан молекул 2 секундын дараа буцаж ирнэ гэж үзье. 2 молекулын тохиолдолд энэ хугацаа 2^2 , 3 молекулын хувьд 2^3 , бүр 100 молекулын хувьд 2^{100} шаардагдах буюу энэ нь дэлхийн наснаас 1000000 дахин их хугацаа юм. Байгальд бөөмсийн тоо 100, 1000-аар тоологдохгүй хэдэн тэрбум тэрбумаар тоологдоно. Хэдийгээр аяндаа буцах процесс боломжтой боловч диффузийн үед үүнийг үл буцах гэж тооцож болно. Одоо жишээгээ өргөтгөө. V эзлэхүүнээ m тэнцүү хэсэгт хуваая.

$$V' = \frac{V}{m}$$

Энэ хэсэгт N бөөмийн байх магадлал $(1/m)^N$ ба N их үед энэ магадлал маш бага болно. V' эзлэхүүнийг V эзлэхүүнээс саадаар тусгаарлаж N молекул оруулсны дараа саадыг авъя. Ингэснээр молекулууд бүх V эзлэхүүнээр тарна. Температур тогтмол бол энэ нь эзлэхүүн V' –ээс V хүртэл изотермээр тэлэх процесс болно. Тэлэлтээр хийн төлөв өөрчлөгдөж байгаа учраас төлөвийн магадлалын тухай ярилцъя. Энэ тохиолдолд V' эзлэхүүнд байсан хий V эзлэхүүнд шилжинэ. Эхний төлөвийн магадлал $(1/m)^N$, $m = V/V'$ учраас

$$W = \left(\frac{V'}{V}\right)^N \quad (11.1)$$

болно.

V эзлэхүүнд байх төлөвийн хувьд хий V эзлэхүүнд байх учраас магадлал нь 1 байна. N их байвал хий эзлэхүүний нэг хэсэгт байх магадлал V' ба V нь хоорондоо бага ялгагдах үед ч маш бага байна. Жишээ болгон тасалгааны температурт ($T = 300K$) ердийн атмосферын даралттай хий $V = 1 \text{ см}^3$ эзлэхүүнтэй савны $1/1000000$ хэсгээс бусдыг нь дүүргэх магадлалыг олъё.

$$\frac{V - V'}{V} = 1 - \frac{V'}{V} = \alpha = 10^{-9}$$

Молекулын тоо $N = \frac{P}{kT} \approx 2.4 \times 10^{19}$.

$$W = \left(\frac{V'}{V}\right)^N = (1 - \alpha)^N$$



α бага байх үед хэрэглэдэг томъёог ашиглавал

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (1 - \alpha)^{-\frac{1}{\alpha}} = e = 10^{\lg e} = 10^{0.43}$$

$$W = \left(\frac{V'}{V}\right)^N = (1 - \alpha)^N = \frac{1}{(1 - \alpha)^{-\frac{1}{\alpha} N \alpha}} \approx \frac{1}{10^{0.43 \cdot 2.4 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-9}}} \approx \frac{1}{10^{10^{10}}}$$

болно.

Энэ нь маш бага тоо. Молекулууд савны эзлэхүүний бага хэсэгт цуглана гэвэл бүр ч бага магадлалтай. Энэ нь бодит процессуудын үл буцах шалтгаан болно. Хэрэв хий аяндаа савны бүх эзлэхүүнээр тарсан бол хэзээ ч эзлэхүүний тухайн хэсэгт дахин цуглахгүй. Энэ нь 2 дахь процесс зарчмын хувьд явагдахгүй гэсэн үг биш. Харин молекулуудын захирагдах механикийн хууль процесс аль ч чиглэлд явахыг зөвшөөрөх боловч бөөмийн тоо хэт олноос шалтгаалж энэ нь бараг ажиглагдах боломжгүй. Үүнийг олон бөөмс оролцож байгаа процесст хэрэглэж болно. Хүйтэн биеэс халуун биед аяндаа дулаан шилжих, хийн хольц аяндаа ялгарах нь хийн молекулууд савны хэсэг эзлэхүүнд цуглахтай адил бага магадлалтай. Бүх тохиолдлуудад тэнцвэрт төлөвт шилжих магадлал их байна. Харин урвуу чиглэлд тэнцвэртэй биш төлөвт шилжих шилжилт бараг явагдахгүй бага магадлалтай. Квазистатик процессийн хувьд тэнцвэрийн төлөвт шилжихдээ завсрын тэнцвэртэй төлөвүүдийг дамжих учраас аль ч чиглэлд ижил магадлалтай.

Механик ба дулааны энергүүдийн харилцан шилжилт

Байгаль дээр байнга явагддаг систем тэнцвэрт шилжих процесс нь механик энерги дулаанд шилжих процесс юм. Жишээлбэл, үрэлтийн үед дулаан ялгарах. Бие бүхэлдээ хөдлөх кинетик энерги болон түүнд үйлчлэх гадны хүчнээс үүсэх потенциал энергийг макро энерги гэнэ. Молекулуудын дулааны хөдөлгөөний кинетик энерги ба харилцан үйлчлэлийн потенциал энерги нь дотоод энерги болно. Тэгвэл механик энергиас дулаан ялгарах нь макро энерги дулааны микро хөдөлгөөний энергид шилжих процесс болно. Үүний урвуу процесс нь дулааныг механик энергид хувиргах буюу дулаанаас механик энерги олж авах процесс юм.

11.1.4 Термодинамикийн I хуулийг хэрэглэх

Системд dQ дулаан шилжүүлэхэд түүний төлөв өөрчлөгдсөн бол энерги хадгалагдах хуулиар: биед шилжүүлсэн дулаан биеийн хийсэн ажил ба дотоод энергийн өөрчлөлттэй тэнцүү.

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (11.2)$$

$$\delta A = pdV$$

учраас

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdV$$

төлвийн макро өөрчлөлтийг олохын тулд энэ өөрчлөлтүүдийг нэмэх ёстой.

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A.$$

Биед өгөх дулаан, түүний хийх ажил 1-ээс 2 төлөвт ямар замаар шилжсэнээс хамаарна. Харин dU энергийн өөрчлөлт замаас хамаарахгүй ба эхний ба эцсийн төлөвөөс л хамаарна. Иймээс

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$$



Энд интегралууд нь доорхи хэлбэрээр бичигдэхгүй

$$\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1 \quad \text{эсвэл} \quad \int_1^2 dA = A_2 - A_1$$

Энэ нь системийн төлөвт тодорхой энерги харгалзах ба дулаан ба ажил харгалзахгүй гэсэн утгатай. Иймээс дотоод энергийг төлөвийн функц гэх ба Q ба A нь төлөвийн функц биш, харин төлөвийг өөрчлөх процессийн үед шилжих энергийг тодорхойлно.

Систем янз бүрийн төлөвүүдийг дайрч өнгөрсний дараа анхны төлөвтөө ирвэл цикл процесс болно. Цикл процессийн үед биед ямар нэг хэмжээтэй дулааныг өгч эсвэл авч болох ба мөн бие ажил хийх эсвэл түүн дээр гаднаас ажил хийж болно. Харин дотоод энергийн өөрчлөлт тэг байна. Термодинамикийн I хуулийг энэ тохиолдолд

$$\oint dQ = \oint dA$$

гэж бичнэ. Термодинамикийн I хуулийг тэнцвэртэй болон тэнцвэргүй процесст аль алинд нь хэрэглэнэ. Хэдийгээр тэнцвэргүй процессийг муруйгаар дүрслэх боломжгүй боловч системийн эхний ба эцсийн төлөвүүд тодорхой байна. Термодинамикийн I хууль төлөвийг өөрчлөх процесс ямар чиглэлд явахыг заахгүй. Энэ хуулиар дулаан халуун биеэс хүйтэн бие рүү, хүйтэн биеэс халуун бие рүү шилжиж болно. Зөвхөн шилжүүлэх энергүүд нь тэнцүү байна. Байгаль дахь процессийн үл буцах чанар термодинамикийн I хуулиас гарахгүй.

11.1.5 Дулааныг механик ажилд хувиргах

Дулаан нь өндөр температуртай биеийг нам температуртай биетэй шүргэлцүүлэхэд шилжих энерги юм. Энерги ингэж шилжихэд ажил хийгдэхгүй. Учир нь ямар нэг бие шилжин хөдлөхгүй. Үүний үр дүнд дулаан авсан биеийн дотоод энерги ихсэх ба температур тэнцсэнээр дулаан дамжуулалт зогсоно. Хэрэв биед дулаан шилжүүлэх үед бие тэлж байвал ажил хийх боломжтой. Энерги хадгалагдах хуулиар энэ ажил

$$\delta A = \delta Q - dU.$$

dU – дотоод энергийн өөрчлөлт.

Хамгийн их ажил изотерм процессийн үед хийгдэх бөгөөд энэ үед дотоод энерги өөрчлөгдөхгүй учраас.

$$\delta A = \delta Q.$$

байна.

Үүнээс их ажил хийгдэхгүй. Эндээс өгсөн дулаантай тэнцүү максимум ажил хийхийн тулд тэлж байгаа биед дулаан шилжүүлэх үед дулааны үүсгүүр ба биеийн температур адил байх шаардлагатай. Үл буцах процесс дулааныг ажил болгоход ашиггүй. Учир нь биеийн дотоод энерги ихэссэнээр ажилд алдагдал гарна. Гэвч адил температуртай биеүдийн хооронд дулаан солилцохгүй. Дулаан солилцохын тулд хангалттай бага температурын зөрүү байх ёстой бөгөөд энэ нь изотермээс бага ялгагдана. Энэ нөхцөлд дулаан дамжуулалт нь маш удаан явагдах ба буцах процесс болно. Энэ нь нэг удаа биед дулаан шилжүүлж ажил хийх процесс юм. Энэ үед бие авсан дулаантайгаа тэнцүү ажил хийж болно.

Дулааныг ажил болгодог бодит төхөөрөмжид дулаан дамжуулах түүнийг ажил болгон хувиргах процесс давтагдана. Энэ үед ажлын бие дулаан авсны дараа процессийг давтан хийхийн тулд анхны төлөвтөө очих ёстой. Өөрөөр хэлбэл, дугуй процесс хийнэ.



11.2 Цикл процесс

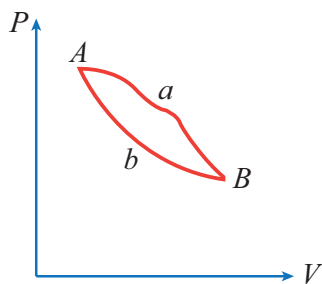
11.2.1 Кельвины зарчим

Цикл процессийн үед үүсгэгчээс авсан дулаантай тэнцүү ажил хийж болох уу? Үүнд ямар нэг асуудал байхгүй мэт санагдаж болно. Циклийн явцад бие анхны төлөвтөө орох учраас түүний дотоод энерги өөрчлөгдөхгүй бөгөөд ажил нь өгсөн дулаантай тэнцүү. Гэвч олон туршилтын үр дүнгээс харахад энэ нь боломжгүй юм. Үүнийг 1854 онд В.Томсон томъёолсон:

Цорын ганц үр дүн нь орчинд өөрчлөлт орохгүйгээр биеэс дулаан авч түүнийг механик ажил болгодог цикл процесс байхгүй. Энэ зарчмаар үүсгэгчээс дулаан авч ажил хийх цикл процессийн үед өөр бусад биеийн төлөв өөрчлөгдөх ёстой. Тэгвэл дулааныг ажил болгон хувиргахад дулаан үүсгүүр болон дулаан авснаар ажил хийх биеэс гадна өөр гурав дахь бие байх ёстой.

Дулааныг ажил болгон хувиргахад үүсгүүрээс дулаан авч бага температуртай биед шилжүүлэх ёстой. Гэвч ингэж шилжүүлэхэд ажил гүйцэтгэхгүй. Иймээс үүнийг шууд шилжүүлэхгүй, харин тэлэхдээ механик ажил хийж, дараа нь үндсэн төлөвтөө ирэх биед шилжүүлнэ. Үүнийг ажлын бие гэх ба дулааны үүсгүүрийг халаагч, бага температуртай гуравдахь биеийг хөргөгч гэдэг. Цикл машинд ажил гүйцэтгэхийн тулд өөр температуртай 2 бие байх шаардлагатай. Үүнийг Карногийн зарчим гэдэг.

Цикл дугуй процессийн үед ажлын бие халаагчаас дулаан авч тэлснээр ажил гүйцэтгэх ба үүний дараа үндсэн анхны төлөвтөө ирэх ёстой (11.2 –р зураг).



Зураг 11.2. Дугуй (цикл) процесс

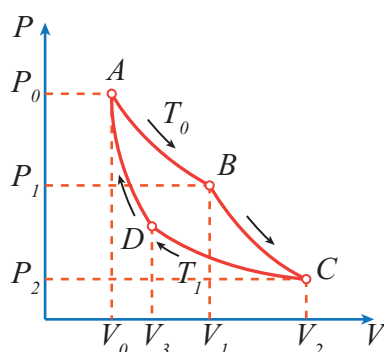
Ажлын бие AaB муруйн дагуу янз бүрийн төлөвүүдийг дамжин тэлж ажил хийсний дараа анхны төлөвт ирэхийн тулд түүнийг шахах хэрэгтэй. Үүний тулд ажлын бие дээр ажил гүйцэтгэнэ. Гэвч энэ ажил нь тэлэх үеийн ажлаас бага байх ёстой. Шахах үеийн ажил тэлэх үеийн ажлаас бага байхын тулд тэлэлтийн муруйнаас доор орших BbA муруйн дагуу төлөвүүдийг дамжих ёстой. $P - V$ диаграмм дээр бага температурт харгалзах муруй нь хамгийн доор байна. Иймээс ажлын биеийг шахахын тулд түүнийг хөргөх шаардлагатай ба түүнээс дулаан авч хөргөгчид шилжүүлнэ. Энэ нь дулааны цикл машин зөвхөн дулаан үүсгүүр ба ажлын биеэс тогтохгүй болохыг харуулна.

11.2.2 Карногийн цикл

Биеэс авсан дулааныг хамгийн их боломжтой ажил болгон хувиргах дугуй процесс авч үзье. Энэ процессийг явуулахын тулд гурван бие шаардлагатай. Үүнд: дулааны үүсгүүр (халаагч), дулаан шилжүүлэх илүү хүйтэн бие (хөргөгч), дулаан шилжүүлж ажил гүйцэтгэх ажлын бие.

Халаагч ба хөргөгчийн дулаан багтаамж их байна. Иймээс тэдгээрийн температурыуд дулаан өгч авах үед өөрчлөгдөхгүй. Тодорхой хэмжээнд хүртэл шахагдсан ажлын

бие халаагчтай адил T_0 температуртай байна гэж үзье. Температурын зөрүү байхгүй учраас дулаан дамжуулалт явагдахгүй. Энэ нь ажил хийхгүйгээр дулаан дамжих тухай яригдаж байна. Бидний зорилго максимум ажил хийх учраас цикл дийм процесс байж болохгүй (11.3 –р зураг AC цэг). Ажлын бие тэлж ямар нэг биеийг шилжүүлэх боломжтой гэж үзье. Тухайлбал, бүлүүрийг түлхэх ба энэ үед халаагчтай шүргэлцсэн хэвээр байна (11.3 –р зураг, AB муруй). Тэлэх процесс изотерм байна. Энэ үед халаагчаас авсан дулаанаар ажил хийх ба их багтаамжтай учраас халаагчийн температур өөрчлөгдөхгүй. Ажлын бие авсан дулаанаа хөргөгчид шилжүүлэх шаардлагатай. Үүний тулд ажлын биеийг хөргөгчтэй шууд шүргэлцүүлж болохгүй учир нь ажлын биеийн температур хөргөгчийнхөөс их учраас шүргэлцэх үед ажил хийхгүйгээр дулаан шилжинэ. Иймээс ажлын биеийг хөргөгчийн температуртай адил болтол хөргөж үүний дараа шүргэлцүүлнэ. Хөргөх үед ажлын бие халаагчаас тусгаарлагдах ба дараа нь адиабатаар тэлнэ (11.3 –р зураг, BC муруй).



Зураг 11.3. Карногийн цикл

Энэ хоёр дахь шатанд бие тэлэх буюу бүлүүрийг шилжүүлж нэмэлт ажил хийнэ. Үүгээр циклийн эхний хагас нь дуусах ба энэ нь халаагчаас авсан дулаанаар ашигтай ажил хийнэ. Одоо ажлын биеийг анхны төлөвт нь оруулж анхны даралт ба температуртай болгоно. Энэ нь ажлын биеийг шахаж дахин халаагчтай шүргэлцүүлнэ гэсэн үг. Энд бас л ажлын биеийн температур халаагчийнхаас бага байхад ажил хийхгүй. Иймээс анхны төлөвт ирэх нь 2 шатыг дамжина. Эхлээд ажлын биеийг хөргөгчтэй холбоотой үед нь изотермээр шахна (11.3 –р зураг, CD муруй). Дараа нь ажлын биеийг хөргөгчөөс тусгаарлаж дахин адиабатаар шахаж халаагчийн температуртай адил болтол нь шахна (11.3 –р зураг, DA муруй). Адиабатаар биеийг шахах үед гадны хүчний ажлаар бие халсан. Үүний дараа ажлын биеийг ижилхэн температуртай халаагчтай холбосноор цикл дуусна. Иймээс дугуй процесс 2 изотерм, 2 адиабатаас тогтоно. Тэлэх үед ажлын бие ашигтай ажил хийх ба шахах үед гадны хүч ажлын бие дээр ажил хийнэ. Дугуй процессийн аль ч үед өөр температуртай биеүд шүргэлцэхгүй байгаа нь үл буцах дулаан дамжуулах процессоос зайлж байгаа хэрэг юм. Бүх цикл буцах процессоор явна. Үүнийг **Карногийн цикл** гэдэг. Карногийн циклийн үед дулаан ажлын биеийн тусламжтайгаар халаагчаас хөргөгч рүү шилжинэ. Энэ үед ажлын бие ажил хийнэ. Үүнтэй хамт гадны хүч ажлын бие дээр ажил гүйцэтгэнэ. Ажлын бие тэлэх үеийн эерэг ажил түүнийг шахах сөрөг ажлаас их байна. Иймээс халаагчаас авсан дулаан механик ажилд хувирч байна. Ажилийн бие нь идеаль хий байх Карногийн цикл авч үзье. Ажлын бие нь P_0 даралттай, V_0 эзлэхүүнтэй 1 моль идеал хий байна гэж авъя. Хийн температур $T_0 = \frac{P_0 V_0}{R}$ бөгөөд халаагчийн температуртай адил байна. Хөргөгчийн температур T_1 гэе. $T_0 > T_1$.

Ажлын биеийг халаагчтай холбоход хий изотермээр V_1 эзлэхүүнтэй болтлоо тэлнэ.



Иймээс даралт нь P_1 болж буурна (11.3 –р зураг, B цэг). Хийн гүйцэтгэх эерэг ажил

$$A_1 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = Q_0$$

байна. Q_0 – халаагчаас хийн авах дулаан.

Үүний дүнд бие A_1 ажил гүйцэтгэнэ. 2 –р шатанд хийг халаагчаас тусгаарлах учраас адиабатаар тэлж хөрнө. Хийн температур хөргөгчийн температуртай адил болно (T_1). Эзлэхүүнийг Пуассоны тэгшитгэлээс олно.

$$T_0 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}.$$

Даралт нь адиабатын муруйн дагуу P_2 болно (11.3 –р зураг, C цэг). Энэ 2 –р шатанд хийн гүйцэтгэх ажил

$$A_2 = \frac{RT_0}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1}.$$

болно.

Цикл процессийн 3 –р шатанд хийг гадны хүчээр изотермээр T_1 температуртай үед V_2 –оос V_3 эзлэхүүнтэй болтол шахна. Энэ үед хий дээр гүйцэтгэх ажил

$$A_3 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_2} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3} = Q_1.$$

болно.

Энэ ажлын дүнд Q_1 дулаан хөргөгчид шилжинэ. Хийг цаашид V_0 эзлэхүүнтэй болтол шахаж P_0 даралттай, T_0 температуртай үндсэн төлөвт шилжүүлнэ. Пуассоны тэгшитгэл

$$\left(\frac{V_3}{V_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T_1}$$

биелнэ.

Сүүлийн шатны шахах үеийн ажил

$$A_4 = \frac{R(T_1 - T_0)}{\gamma-1} = -\frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1}.$$

болно.

Хийн гүйцэтгэсэн ба хий дээр гүйцэтгэсэн нийт ажил

$$\begin{aligned} A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 &= RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1} - \\ &- RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3} - \frac{R(T_0 - T_1)}{\gamma-1} = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_3}. \end{aligned}$$

болно.

$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_0}$ буюу $\frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3}$ учраас нийт ажил

$$A = R(T_0 - T_1) \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

болно.



$V_1 > V_0$ учраас $A > 0$. Иймээс хий тэлэх үедээ хийсэн ажил хийг шахсан гадны хүчний ажлаас их байна. Өөрөөр хэлбэл, ажлын бие халаагчаас авсан дулаанаар ашигтай ажил хийсэн байна. Гэвч энэ ажил нь халаагчаас авсан дулаантай тэнцээгүй. Халаагчаас авсан $Q_0 = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$ дулааны $Q_1 = RT \ln \frac{V_3}{V_2}$ хэсэг нь хий изотермээр $V_2 \rightarrow V_3$ эзлэхүүнтэй болтлоо шахагдах үед хөргөгчид шилжсэн. Иймээс авсан дулааны

$$Q_0 - Q_1 = R(T_0 - T_1) \ln \frac{V_1}{V_0} = A$$

хэсэг нь ашигтай ажил болно. A ажил нь 11.3-р зурагт $ABCD A$ муруйгаар хүрээлэгдсэн хэсгийн талбай болно. Үүгээр дулааныг ажил болгон хувиргах процесс ажлыг дулаан болгох процессоос ялгаатай. Механик ажил тодорхой нөхцөлд бүгд дулаан болж болно. Харин дулааны хувьд нэг хэсэг нь л ажил болж байна.

$$\frac{Q_0}{T_0} = R \ln \frac{V_1}{V_0} \quad - \frac{Q_1}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_3} \quad \frac{V_1}{V_0} = \frac{V_2}{V_3}$$

учраас

$$\frac{Q_0}{T_0} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

буюу

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$$

болно.

Карногийн циклийн а.ү.к

Карногийн дугуй процессоос үзэхэд халаагчаас авсан дулаан бүхэлдээ механик энергид шилжихгүй байна. Энэ дулааны хэсэг нь хөргөгчид дамжих ёстой. Ажлын бие халаагчаас Q_0 дулаан авсан ба үүний $Q_0 - Q_1$ нь ажилд хувирсан бол

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$$

нь дугуй процессийн ашигт үйлийн коэффициент болно.

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{Q_1}{Q_0} = 1 - \frac{T_1}{T_0}.$$

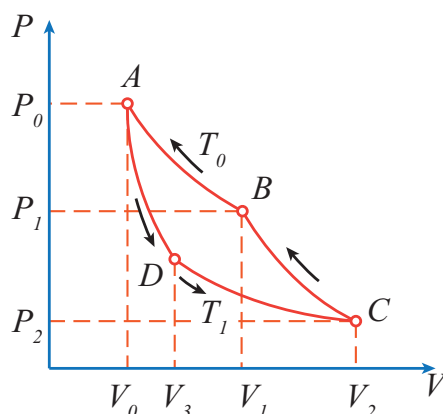
Карногийн циклийн бүх шатанд өөр температуртай биеүд холбогдохгүй байгаа учраас дулаан дамжуулах үл буцах процесс явах боломжгүй. Ажлын биеийн эзлэхүүний өөрчлөлт бас буцах процессоор явна. Энэ нь максимум ажил хийх боломжийг хангана. Иймээс дулааны энергийг ашиглах хамгийн сайн нөхцөл бүрдэнэ. Тэгвэл үүнээс илүү а.ү.к байх бололцоогүй.

Хөргөгч ба халаагчийн тухайн температурт ажиллах дулааны машины а.ү.к ийм температуртай халаагч ба хөргөгч бүхий Карногийн буцах циклээр ажиллах машины а.ү.к-оос бага байна. Үүнийг Карногийн 1-р теорем гэдэг.

11.2.3 Хөргөх машин

Буцах процесс гэдэг нь түүнийг эсрэг чиглэлд явуулахад бие завсрын бүх төлөвүүдийг урвуу дараалалтай дамжих процесс юм. Үүнийг Карногийн циклийн хувьд хэрэглэвэл дулаан халаагчаас хөргөгч рүү биш, хөргөгчөөс халаагч руу шилжинэ. Карногийн урвуу

цикл A цэгт харгалзах ажлын биеийн төлөвөөс эхэлнэ (11.4 –р зураг). D цэгт харгалзах төлөв хүртэл адиабатаар тэлнэ (Шууд циклийн үед изотерм тэлэлтээр процесс эхэлдэг). Дараа нь C төлөв хүртэл изотермээр тэлнэ. Циклийн эхний хоёр төлөвт ажлын бие тэлж ажил гүйцэтгэнэ. Циклийн дараагийн хагаст CB –ийн дагуу адиабат, BA –ийн дагуу изотермээр ажлын биеийг гадны хүчээр шахна. Энэ ажил нь циклийн эхний хагаст хийсэн ажлаас их. Иймээс Карногийн урвуу циклийн үед ашигтай ажил хийгдэхгүй, харин хөргөгчөөс халаагч руу буюу хүйтэн биеэс халуун бие рүү дулаан зөөгдөнө. Карногийн урвуу циклээр ажиллах машин нь хөргөх машин болно. Энд гадны хүчний ажлаар хүйтэн биеэс халуун бие рүү дулаан шилжинэ.



Зураг 11.4. Карногийн урвуу цикл, хөргөгч машин

Карногийн теоремын баталгаа

Ерөнхий халаагч ба хөргөгчтэй хоёр дулааны машин байна гэж үзье. I машин Карногийн буцдаг циклээр ажиллана. II машин буцдаггүй Карногийн циклээр ажиллана. Эхлээд II машины а.ү.к η_2 нь I машины а.ү.к η_1 –ээс их гэж үзье.

$$\eta_2 > \eta_1.$$

Машинуудыг холбосноор нэг нь нөгөөгөө ажиллуулах боломжтой болно. II машин шууд циклээр ажиллаж халаагчаас Q дулаан авч, A_2 ажил гүйцэтгээд хөргөгчид $Q - A_2$ дулаан өгнө гэж үзье. Энэ үед I машин урвуу циклээр ажиллах буюу хөргөгч машинтай адил байна. Өөрөөр хэлбэл, I машин түүн дээр II машин ажил хийснээр дулааныг хөргөгчөөс халаагч руу дамжуулна. I машин цикл бүрт Q дулааныг халаагчид шилжүүлнэ гэе (II машины халаагчаас авсан дулаантай тэнцүү). Үүний тулд шаардагдах ажлыг A_1 гэвэл I машины хөргөгчөөс авсан дулаан $Q - A_1$ болно. I ба II машинуудын нэг циклийг дүгнэе.

- Халаагчид ямар ч өөрчлөлт ороогүй. Учир нь I машин, түүнээс II машины авсан дулааныг буцааж өгсөн.
- Машин бүрд ажлын бие дугуй процессоор анхны төлөвт ирэх учраас түүнд өөрчлөлт гараагүй.
- Хөргөгч II машинаас $Q - A_2$ дулааныг авах ба I машин хөргөгчөөс $Q - A_1$ дулааныг авсан.

$\eta_2 > \eta_1$ гэж үзсэн учраас

$$\eta_2 = \frac{A_2}{Q} \quad \eta_1 = \frac{A_1}{Q}$$



гэдгээс $A_2 > A_1$ болно.

$Q - A_1 > Q - A_2$ буюу циклийн туршид хөргөгчөөс $A_2 - A_1$ дулаан авч түүнийг ажил болгосон байна. Энэ нь Томсоны зарчимтай зөрчилдөнө. Иймээс $\eta_2 > \eta_1$ байж болохгүй.

Карногийн хоёр дугаар теорем буюу Карногийн буцах циклээр ажилладаг машины а.ү.к ажлын биеийн төрлөөс хамаарахгүй болохыг үзүүлбэ. Өмнөхтэй адил I ба II машины системийг авч үзье. Гэхдээ 2 машин хоёулаа Карногийн буцах циклээр ажилладаг ба ажлын биеүд нь өөр гэж үзье. II машин шууд цикл, I машин урвуу цикл хийнэ гэе. $\eta_1 < \eta_2$ гэж үзье. II машин шууд цикл хийж халаагчаас Q_1 дулаан авч хөргөгчид Q_2 дулааныг өгснөөр $Q_1 - Q_2$ ажил хийнэ. I машин урвуу цикл хийж хөргөгчөөс Q дулаан авч $Q_1 - Q$ механик ажлын тусламжтайгаар Q_1 дулааныг халаагчид өгнө. $\eta_1 < \eta_2$ бол

$$Q > Q_2.$$

Дулаануудын ялгавар $Q - Q_2$ нь ажил болно. Өөрөөр хэлбэл, циклийн дүнд халаагчид өөрчлөлт орохгүй. Учир нь нэг машинд өгсөн дулаанаа нөгөө машинаас авсан. Дугуй процессийн явцад ажлын бие анхны төлөвтөө ирсэн учраас төлөвт өөрчлөлт ороогүй. Иймээс циклийн цорын ганц үр дүн нь хөргөгчөөс $Q - Q_2$ дулаан авч түүнийг ажилд хувиргана. Энэ нь Томсоны зарчимд зөрчилдөх учраас $\eta_1 < \eta_2$ биелэхгүй. Машинуудын ажиллах дарааллыг солих буюу I машин шууд, II машин урвуу чиглэлд ажиллавал $\eta_1 > \eta_2$ бас биелэхгүй. Иймээс $\eta_1 = \eta_2$ болно. Хэрэв аль нэг машины ажлын бие нь идеал хий байвал $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ болох ба ямар ч Карногийн буцах машины а.ү.к нь үүнтэй тэнцүү болно. Үл буцах циклийн хувьд $\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ байна. Эндээс дулааны машины а.ү.к -ийг яаж ихэсгэх арга нь харагдана. Нэгдүгээрт: машинд явагдах процесс аль болох үл буцах процесс биш байх. Өөрөөр хэлбэл, цикл процесс буцах циклд ойр байх хэрэгтэй. Хоёрдугаарт: халаагчийн температур аль болохоор их, хөргөгчийн температур аль болох бага байх ёстой. Гэвч буцах процесс идеал загвар бөгөөд бодит нөхцөлд ийм цикл байхгүй. Иймээс түүний а.ү.к нь дээд хязгаарын утга бөгөөд түүнд зарчмын хувьд хязгааргүй дөхөж л болно.

11.3 Термодинамикийн II хууль

11.3.1 Энтропи

Бие нэг төлөвөөс нөгөө төлөвт шилжих үед түүнд өгсөн эсвэл түүнээс авсан дулаан эхний ба эцсийн төлөвөөс нэгэн утгатай хамаарахгүй ба энэ шилжилтийг хийх аргаас хамаарна. Иймээс Q дулаан нь төлөвийн функц биш юм.

$$dQ = dU + dA$$

тэгшитгэлд биеийн гүйцэтгэсэн ажил түүнийг ямар замаар гүйцэтгэснээс хамаарах ба dU дотоод энергийн өөрчлөлт төлөв хэрхэн өөрчлөгдсөнөөс хамаарахгүй.

T_0 температуртай халаагчаас Q_0 дулаан авч T_1 температуртай хөргөгчид Q_1 дулаан өгнө гэе. Эдгээр дулаанууд нь хоорондоо тэнцүү биш боловч эдгээрийг харгалзах температурыудад нь харьцуулсан харьцаанууд нь тэнцүү.

$$\left| \frac{Q_0}{T_0} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$$

$\frac{Q}{T}$ -г эмхэтгэсэн дулаан гэдэг ба дугуй процессийн үед ажлын биеийн авсан, өгсөн эмхэтгэсэн дулаанууд тэнцүү.



Дулааны энэ шинж чанарыг ашиглан термодинамикт энтропи гэдэг хэмжигдэхүүнийг оруулдаг. Энэ нь төлөвийн функц юм. Систем буцах процессоор A төлөвөөс B төлөвт шилжихэд эмхэтгэсэн дулааны нийлбэр $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ -нь A -аас B -д хүрэх замаас хамаарахгүй. Үүнийг батлахын тулд дугуй процесс буюу эхний ба эцсийн төлөв нь давхцах процесс авч үзье. Энэ үед энэ интеграл тэг болно.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Эхлээд аливаа дугуй процесст

$$\oint \frac{dQ}{T} \quad (11.3)$$

нь эерэг биш хэмжигдэхүүн болохыг баталъя. M бие ямар нэг процессын үр дүнд анхны төлөвтөө ирэх дугуй процесс хийнэ гэж үзье. Процессийн үед бие дулааны авсан ба өгсөн. M биеийн ялгаруулсан дулаан T_0 температуртай дулааны резервуарт (маш их дулаан багтаамжтай орчин) шилжинэ гэж үзье. Үүнийг буцах процессоор тухайлбал Карногийн цикл хийх завсрын биеийн тусламжтай явуулж болох бөгөөд энэ тохиолдолд M бие нь завсрын биеийн хувьд халаагч болох ба резервуар нь хөргөгч болно.

Карногийн циклээр T температуртай M биеэс авсан dQ дулаан ба T_0 температуртай резервуарт шилжүүлсэн dQ' дулаан нь хоорондоо тэнцэхгүй боловч $\frac{dQ}{T}$ ба $\frac{dQ'}{T_0}$ нь хоорондоо тэнцүү.

Эндээс

$$dQ' = \frac{T_0}{T} dQ \quad (11.4)$$

болох ба $T_0 < T$ үед резервуар хөргөгч болох ба M бие халаагч болно. $T_0 > T$ үед резервуар ба M бие үүргээ солино.

M бие дугуй процесс хийхэд биеийн нийт алдсан дулаан $\oint T_0 \frac{dQ}{T}$ буюу резервуарын дулаан багтаамж их учраас температур нь бараг өөрчлөгдөхгүй гэж үзвэл энэ хэмжигдэхүүн $T_0 \oint \frac{dQ}{T}$ болно. Бие дугуй процесс хийх учраас эцсийн дүнд түүнд өөрчлөлт орохгүй. Завсрын бие ч дугуй процесс хийх учраас түүнд өөрчлөлт орохгүй. Хэрэв 11.3 интеграл эерэг хэмжигдэхүүн бол биеийн алдсан дулаан $T_0 \oint \frac{dQ}{T}$ бүхэлдээ ажилд шилжсэн гэсэн үг. M бие ба завсрын биед ямар ч өөрчлөлт ороогүй. Энэ нь Томсоны зарчмаар боломжгүй. Иймээс $\oint \frac{dQ}{T} > 0$ байх боломжгүй.

Энэ интеграл сөрөг байх боломжгүй. Учир нь төлөвийн өөрчлөлтийг эсрэг чиглэлд явуулбал дулаан бүрийн тэмдэг эсрэгээр өөрчлөгдөх ба шууд чиглэлд $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ бол урвуу чиглэлд $\oint \frac{dQ}{T} > 0$ байх ёстой болж өмнө баталгаатай зөрчилдөнө. Иймээс эерэг ба сөрөг байж болохгүй гэдгээс буцах дугуй процессийн үед

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (11.5)$$

болно. Өөрөөр хэлбэл буцах дугуй биш процессийн хувьд $\oint \frac{dQ}{T}$ нь процесс явах замаас хамаарахгүй гэсэн үг.

Эндээс A ба B төлөвт шилжих буцах шилжилтийн үед $S_B - S_A$ гэж өөрчлөгдөх системийн төлөвийн S функцийг тодорхойлох боломж гарч байна.

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (11.6)$$

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad (11.7)$$



Үүнийг Энтропи гэдэг. Тооцоонд S -н тухайн төлөв дэх утга биш харин системийн төлөвийн өөрчлөлтөөр үүсэх ΔS -г л мэдэх шаардлагатай. Ерөнхийдөө абсолют тэг температурт энтропийг тэг гэж үздэг.

dQ дулаан шилжүүлэхэд энтропийн өөрчлөлт

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (11.8)$$

байна. Математикийн үүднээс dQ хэмжигдэхүүн нь бүтэн дифференциал биш юм (Q -төлөвийн функц биш учраас). Гэвч $\frac{dQ}{T}$ нь бүтэн дифференциал болно. Дугуй процесс үл буцах байвал

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (11.9)$$

байна. Үүнийг Клаузиусын тэнцэтгэл биш гэдэг.

Карногийн үл буцах циклийн үед эмхэтгэсэн дулаануудын нийлбэр

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

болох ба 11.9 нь аливаа системийн хувьд өргөтгөсөн томъёо болно.

11.3.2 Битүү системд явагдах буцах процессийн энтропи

Системд адиабат процесс явагдаж байвал энэ нь битүү систем болно. Учир нь бие дулаан үүсгэгчээс тусгаарлагдсан. Ийм системд төлөвийн өөрчлөх процесс буцах бол энтропийн өөрчлөлт

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

$dQ = 0$ учраас $dS = 0$ болно. Иймээс битүү системийн төлөв адиабатаар өөрчлөгдөхөд түүний энтропи өөрчлөгдөхгүй.

Системд гадны хүч бие дээр эсвэл бие гадны бие дээр ажил хийж болно. Энэ үед систем битүү биш болно. Гэвч энэ гадны биеийг системдээ оруулж тооцвол энэ нь битүү систем болох ба системийн нийт энтропийн өөрчлөлт тэг болно. Иймээс ажил хийх эсвэл түүн дээр ажил хийх үед биеийн төлөвийн өөрчлөлтөд энтропи өөрчлөгдөхгүй. Энэ нь системийн цэвэр механик хэсэг нь болно.

Битүү систем дэх төлөвийн ямар ч буцах өөрчлөлтийн үед системийн энтропи өөрчлөгдөхгүй. Ямар нэг бие тэлэх ба агших боломжтой ба нэг үүсгэгчээс дулаан авах ба нөгөө биед дулаан шилжүүлнэ гэж үзье. Мөн энэ бие дээр ажил хийх эсвэл бие өөрөө ажил гүйцэтгэж болно.

Бие, дулааны үүсгүүр, ажил гүйцэтгэх биеүдийг нэг битүү систем болгон авч үзье. Биеийн төлөв буцах процессийн дүнд өөрчлөгдөх ба тэр нь дулаан үүсгүүртэй дулаан солилцож, мөн ажил хийнэ. Ажил гүйцэтгэх үед энтропи өөрчлөгдөхгүйг өмнө нь үзсэн. Энтропи бие ба үүсгүүр дулаан солилцох үед л өөрчлөгдөнө. Биеийн авсан дулааныг dQ_6 гэвэл түүний энтропи $\frac{dQ_6}{T}$ хэмжээгээр өөрчлөгдөнө. T -биеийн температур. Үүсгэгч энэ үед $dQ_{\text{үүс}}$ дулаан алдах бөгөөд $dQ_6 = -dQ_{\text{үүс}}$ болно. Дулаан үүсгүүрийн энтропийн өөрчлөлт $-\frac{dQ_{\text{үүс}}}{T}$ буюу T нь дулаан үүсгүүрийн температур болно. Дулаан солилцох процесс буцах учраас биеийн температур үүсгүүрийн температуртай адил байх ёстой. Үгүй бол энэ нь дулаан дамжуулах үл буцах процесс болно. Иймээс $\frac{dQ_6}{T} = -\frac{dQ_{\text{үүс}}}{T}$ буюу $dS_{\text{бие}} = -dS_{\text{үүс}}$. Битүү системийн нийт энтропи өөрчлөлт

$$dS = dS_{\text{бие}} + dS_{\text{үүс}} = 0.$$

Иймээс битүү системд буцах процесс явагдах үед системийн энтропи өөрчлөгдөхгүй.



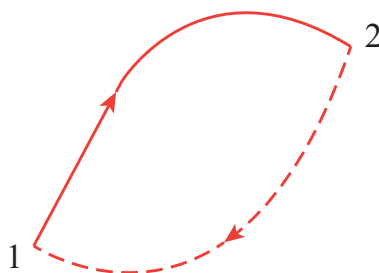
11.3.3 Битүү систем дэх үл буцах процесс, энтропийн өсөх хууль

Үл буцах дугуй процессийн үед

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

гэж үзсэн.

Систем үл буцах процессоор 1 тэнцвэрт төлөвөөс 2 тэнцвэрт төлөвт шилжих процессыг авч үзье. Үл буцах гэдэг нь завсрын төлөвүүд тэнцвэргүй төлөв гэсэн үг. Энэ үед энтропийн өөрчлөлтийг олж. Үүний тулд эхлээд систем буцаж 1-р төлөвт ирэх буцах процессийг авч үзье. 11.5 –р зурагт тасархай шугамаар үзүүлсэн. Энэ дугуй процесс үл буцах процесс юм. Учир нь түүний нэг хэсэг нь үл буцна. Иймээс $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ болно.



Зураг 11.5. Буцах ба үл буцах процесс.

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T}$$

Хоёрдахь интеграл буцах процессийнх учраас

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$$

. Иймээс $\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0$ буюу $S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

Систем битүү үед $dQ = 0$ болох ба $S_2 - S_1 > 0$ буюу $S_2 > S_1$. Битүү системд үл буцах процессийн үед энтропи өснө.

Битүү системд энерги хадгалагдана. Гэвч систем дэх процесс аль чиглэлд явж байгааг харуулахгүй. Төлөв өөрчлөгдөхөд процессийн эхэн ба эцэс дэх энергүүд адил учраас тэдгээрийн аль нь эхний аль нь эцсийн төлөв болохыг ялгахгүй. Байгаль дээр явагдах процессуудын хувьд энтропи үргэлж өсөх учраас процесс ямар чиглэлд явах аль төлөв нь эхнийх аль нь эцсийнх болохыг ялгаж болно.

Энтропи өсөх процесс нь хязгааргүй үзэгдэл биш. Тухайн системийн хувьд тодорхой максимум утгатай тэнцвэртэй төлөвт харгалзана. Энтропи нь төлөвийн функц бөгөөд энергиэс ялгаатай. Энерги шинээр үүсэхгүй, устаж үгүй болохгүй бол энтропи нь тэнцвэрийн нөхцөлд шилжих процесст шинээр үүсч байдаг. Харин урвуу буюу энтропийн багасах процесс явагдахгүй. Энтропи өсөх хуулийг термодинамикийн II хууль гэдэг. Жишээ авч үзье:

1. **Дулаан шилжих үед энтропи өсөх.** Харгалзан T_A ба T_B температуртай A ба B биеийг шүргэлцүүлэхэд их температуртай биеэс бага температуртай бие рүү дулаан шилжиж үүний дүнд 2 биеийн температур тэнцэнэ.

$T_A > T_B$ гэж үзье. Энэ үл буцах процессийн энтропийн өөрчлөлтийг олж. A биеийн төлөв $-dQ$ дулаан алдсанаар өөрчлөгдөх ба B биеийн төлөв dQ дулаан авч өөрчлөгдөнө. Системийн энтропийн өөрчлөлтийг олохын тулд системийн төлөвийг

өөрчилсөн ямар нэг буцах процессийн $\frac{dQ}{T} = dS$ -г тооцоолох шаардлагатай. Ийм процесс нь ажлын биеийн тусламжтай A -аас B биед дулаан шилжих процесс юм. Энэ нь Карногийн процесс бөгөөд бүх алхам дээр буцах процесс явна. Тэгвэл A ба B биеийн хувьд $dS_A = -\frac{dQ}{T_A}$, $dS_B = \frac{dQ}{T_B}$ буюу 2 биеийн энтропийн өөрчлөлт $dS = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)dQ$ болно. $T_A > T_B$ учраас $dS > 0$ болж системийн энтропи өснө.

2. **Идеал хий вакуумд адиабатаар тэлэх үеийн энтропийн өсөлт.** Дулаан тусгаарлагч материалаар хийгдсэн хана бүхий савыг нүх бүхий хаалтаар хоёр хэсэгт хуваая (11.6 –р зураг). V_1 эзлэхүүнтэй хэсгийг 1 моль идеал хийгээр дүүргэе. Харин нөгөө хэсэг нь хоосон байна. Нүхний бөглөөг авахад хий адиабатаар савыг бүх эзлэхүүн V -г дүүргэнэ. Энэ үед хийн температур өөрчлөгдөхгүй.



Зураг 11.6. Хий вакуум руу тэлэх тэлэлт

Гаднаас дулаан өгөөгүй учраас энэ үед хийн энтропи өөрчлөгдөхгүй мэт санагдаж байна. Гэвч энэ тэлэх процесс үл буцах учраас түүнд $dS = \frac{dQ}{T}$ томъёог ашиглаж болохгүй. Үл буцах процесст $\frac{dQ}{T}$ нь бүтэн дифференциал болохгүй. Бодит байдалд хий вакуумд адиабатаар тэлэхэд энтропи нь өснө. Энтропийн өөрчлөлтийг олохын тулд төлөвийн ийм өөрчлөлтөд харгалзах буцах процессийн энтропийн өөрчлөлтийг олох шаардлагатай. Ийм процесс нь энэ температур дахь хийн изотерм тэлэлт байж болно. Энэ үед 1 моль хийн вакуумд тэлэх үеийн энтропийн өөрчлөлт ΔS нь $\Delta S = R \ln \frac{V}{V_1}$ болно.

$V > V_1$ учраас $\Delta S > 0$ буюу хий тэлэх үед энтропи өснө.

11.3.4 Термодинамикийн II хууль ба дулааныг ажилд хувиргах

Механик энерги дулаанд хувирах нь хялбар процесс юм. Механик энерги бүхэлдээ дулаанд шилжинэ. Энэ үед а.ү.к нь 1 байна. Урвуу процесс дулааныг механик энергид шилжүүлэх нь нилээд түвэгтэй. Карногийн циклээр ажиллах дулааны машины хувьд энэ нь хамгийн сайн дулааны машин бөгөөд ижил нөхцөлд ажиллах өөр ямар ч дулааны машин түүнээс их ажил хийхгүй. Энэ шилдэг машины а.ү.к ч нэгээс бага бөгөөд бусад машинууд түүнээс ч бага а.ү.к –тэй. Иймээс тасралтгүй цикл процессоор дулааныг ажилд хувиргах нь авсан дулааныг бүхэлд нь механик энергид хувиргаж болохгүй гэдгээр хязгаарлагдана. Энэ хязгаарлалт нь термодинамикийн II хуультай холбоотой.

Саванд идеал хий байна гэж үзье. Эхлээд термодинамикийн II хууль үйлчлэхгүй гэж тооцъё. Энэ нь хийн молекулууд савны бүх эзлэхүүнээр тарж болох ба мөн савны тодорхой нэг хэсэгт цуглаж болно гэсэн үг. Хий савны нэг хэсэгт цуглах агшинд түүнийг бусад хэсгээс нь бүлүүрээр тусгаарлая. Дараа нь хий тэлэх үед бүлүүрийг шилжүүлэн ажил гүйцэтгэнэ. Хийг хөргөхгүйн тулд түүнийг орчинтой үргэлж холбоотой байлгаснаар изотерм тэлэлт болно. Хийг анхны ажил хийсний дараа дахин савны нэг хэсэгт цуглахыг хүлээнэ. Өөрөөр хэлбэл, ажил хийх боломжтой болохыг хүлээнэ. Энэ



циклийг хэдэн ч удаа давтаж болно. Энэ зарчмаар цорын ганц үр дүн нь дулааны резервуарыг хөргөж ажил хийх цикл ажиллах машин буюу “мөнхийн хөдөлгүүрийг” хийж болно. Энэ хөдөлгүүрт энерги хадгалагдах хууль зөрчилдөхгүй. Энэ нь авсан ажлаас илүү ажил хийх энерги хадгалагдах хуулийг зөрчих 1 –р төрлийн мөнхийн хөдөлгүүрээс ялгаатай нь авсан дулаантай тэнцүү механик ажил гүйцэтгэнэ. Энэ нь 2 –р төрлийн “мөнхийн хөдөлгүүр” болно ($dA = dQ$ учраас). Энэ машины а.ү.к нэгтэй тэнцэж болно. Гэвч бодит байдалд ийм машин ажиллах боломжгүй. Учир нь хийн молекулууд аяндаа савны эзлэхүүний нэг хэсэгт цугларахыг хүлээх шаардлагатай болох ба энэ нь энтропи багасах учраас боломжгүй юм. Энд дулааныг ажилд хувиргах процессийг давтан хийх цикл машины тухай яригдаж байна. Нэг удаагийн ийм процесс нь термодинамикийн I ба II хуулийг зөрчихгүй. Термодинамикийн II хууль дулааны цикл машин ажиллах боломжийг тодорхойлно. Ажлын биеийн тусламжтай үүсгэгчээс (халаагчаас) дулааныг авч түүнийг ажилд хувиргах процессийг дангаар нь явуулах боломжгүй. Учир нь халаагчийн энтропи багасна (Ажлын бие дугуй процесс хийх ба түүний энтропи өөрчлөгдөхгүй). Иймээс халаагч ба ажлын бие гэсэн 2 биеэс тогтсон систем биш энтропи нь халаагчийн энтропийн хорогдолтой тэнцүү хэмжээтэй ихсэх 3 дахь бие шаардлагатай. 3 дахь биеийн энтропи өсөж байхын тулд түүнд халаагчаас авсан дулааны нэг хэсгийг шилжүүлэх шаардлагатай. Энэ 3 дахь бие нь хөргөгч болно. Түүний температур бага учраас түүнд халаагчаас авсан дулаанаас бага дулаан өгнө. Дулааны үлдсэн хэсэг нь ажил болсон. Халаагч – ажлын бие – хөргөгч гэсэн системд энтропи тогтмол байх ба энэ нь термодинамикийн II хуульд тохирно. Эндээс ажлын бие халаагчаас авсан дулаанаа ажилд бүрэн шилжүүлэх циклээр ажиллах машин байх боломжгүй. Түүний нэг хэсгийг хөргөгчид шилжүүлэх шаардлагатай. Хөргөгчид дулаан өгснөөр халаагчийн энтропи буурсныг тэглэнэ. Энэ нь машин ажиллах боломжгүй хамгийн бага дулаан болно. Энэ үед энтропи тогтмол байх ба халаагчаас авсан дулааны хамгийн их хувь нь ажилд хувирах учраас машины а.ү.к нь максимум байна. Энтропи тогтмол байх процесс нь буцах процесс болно. Эндээс максимум а.ү.к –тай идеал машин буцах шаардлагатай болох нь харагдана. Иймээс Карногийн циклийн үед дулаан дамжих үл буцах процесс явуулахгүй, тэлэх ба шахах үед буцах процесс явуулах шаардлага гарч байсан. Бодит машинд циклийн бүх шатанд буцах процесс явуулах боломжгүй. Иймээс энтропи өснө. Тэгвэл хөргөгчид $\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$ тэнцэтгэлээр илэрхийлэгдэх дулаанаас илүү дулаан өгнө. Өөрөөр хэлбэл, буцах машинаас илүү их дулааныг шилжүүлэх учраас а.ү.к нь Карногийн машины а.ү.к –аас бага байна. Энтропи өсөх гэдэг нь дулааны механик ажил хийх боломж нь багасч байна гэсэн үг.

Дулааны үүсгүүр T_1 температуртай бөгөөд ажлын биед Q дулаан шилжүүлнэ гэе. Хөргөгчийн температур T_0 бол түүнд шилжүүлэх Q_0 дулааныг $\frac{Q}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$ тэнцэтгэлээс $Q_0 = Q \frac{T_0}{T_1}$ гэж олно. Эндээс

$$Q - Q_0 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

дулаан ажил болно. Хэрэв T_2 температуртай өөр нэг халаагч аваад мөн адил хэмжээтэй Q дулааныг авч Q'_0 дулааныг хөргөгчид шилжүүлбэл

$$\frac{Q}{T_2} = \frac{Q'_0}{T_0} \quad \longrightarrow \quad Q'_0 = Q \frac{T_0}{T_2}$$

болох ба

$$Q - Q'_0 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right)$$

дулаан ажил болно. Иймээс Q дулаан T_1 температуртай биеэс T_2 температуртай биед



шилжвэл дулааны "ажил хийх боломж"

$$Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) - Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)T_0$$

хэмжээгээр өөрчлөгдөнө.

$Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ нь дулаан T_1 температуртай биеэс T_2 температуртай биед ($T_1 > T_2$) шилжих үеийн энтропийн өсөлтийг эсрэг тэмдэгтэй авсан хэмжигдэхүүн болно. Өөрөөр хэлбэл, дулааны "ажил хийх чадвар" нэг биеэс нөгөө бие рүү шилжихэд энтропийн өөрчлөлтөөр тодорхойлогдоно. Энэ томъёоноос энтропи өсвөл биеийн ажил хийх боломж багасч байна. Эндээс үзэхэд термодинамикийн II хууль аливаа битүү системд явагдах процесс (үл буцах)-оор ажилд хувирах энергийн хэмжээ багасч тэнцвэрийн нөхцөлд тэг рүү тэмүүлэхийг баталж байна.