

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Молекулярно-кинетическое описание вещества (уже изучили).

Макроскопические физические величины (давление, температура, etc.) – это средние характеристики по большому числу атомов или молекул (давление = передача импульса при ударах молекул о стенки; температура = кинетическая энергия на степень свободы).

СЛУЧАЙНЫЙ характер (беспорядочность) движения молекул  $\Rightarrow$  статистические закономерности. Распределение Максвелла; распределение Больцмана. На микро-уровне бывают флуктуации (броуновское движение), но в целом статистика работает верно  $\Rightarrow$  раздел теоретической физики СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА.

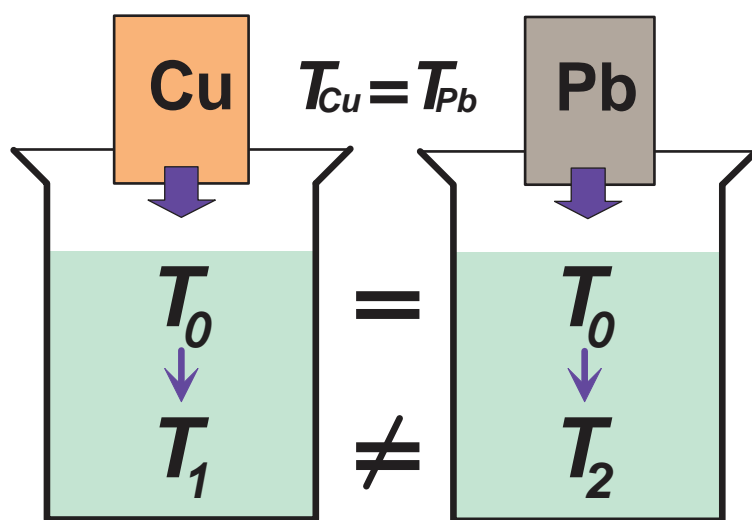
Другой подход: не вникая в суть микро-процессов, описывать МАКРО-характеристики явлений, а именно — превращение ЭНЕРГИИ из одного вида в другой: ТЕРМОДИНАМИКА.

Начала термодинамики: совокупность постулатов (они являются именно постулатами, хотя и подтверждены экспериментально)

0. (Общее) Замкнутая система независимо от начального состояния в конце концов приходит к состоянию термодинамического равновесия и самостоятельно выйти из него не может; все части системы при этом будут иметь одинаковую температуру.
1. Закон сохранения энергии в применении к термодинамическим системам (запрет вечного двигателя 1 рода).
2. Ограничения на направление термодинамических процессов (запрет на самопроизвольную передачу тепла от холодных тел к горячим) = (запрет вечного двигателя 2 рода) – закон возрастания энтропии.
3. Регулирует поведение энтропии вблизи абсолютного нуля температуры ( $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ) — теорема Нернста.

Ощущения тепла или холода – субъективны, зависят не только от температуры, но и от теплопроводности, и от теплоемкости. Для измерения  $T$  нужен контакт термометра с измеряемым телом. Тепло “перетекает” от горячего к холодному, как жидкость **теплород** (идея XVIII века). Идея была неверная, но привела к развитию калориметрических измерений (Георг Вильгельм Рихман, 1750, СПб, погиб в 1753 г. при экспериментах с атмосферным электричеством). Понятие о **количестве тепла  $Q$** .

Если медный и свинцовый бруски одинаковой массы нагреть до одинаковой  $T_{Cu}=T_{Pb}=T_i$  и опустить их в одинаковые сосуды с водой равной температуры  $T_0$ , то вода в них нагреется до разной  $T_1 \neq T_2$ . Вывод: медь и свинец вмещают разное количество теплорода!!! (кол-во тепла  $Q$ )



Так же выяснилось, что передаваемое при теплообмене количество тепла  $\Delta Q \propto$  массе бруска  $m$  и изменению температуры  $\Delta T$ :

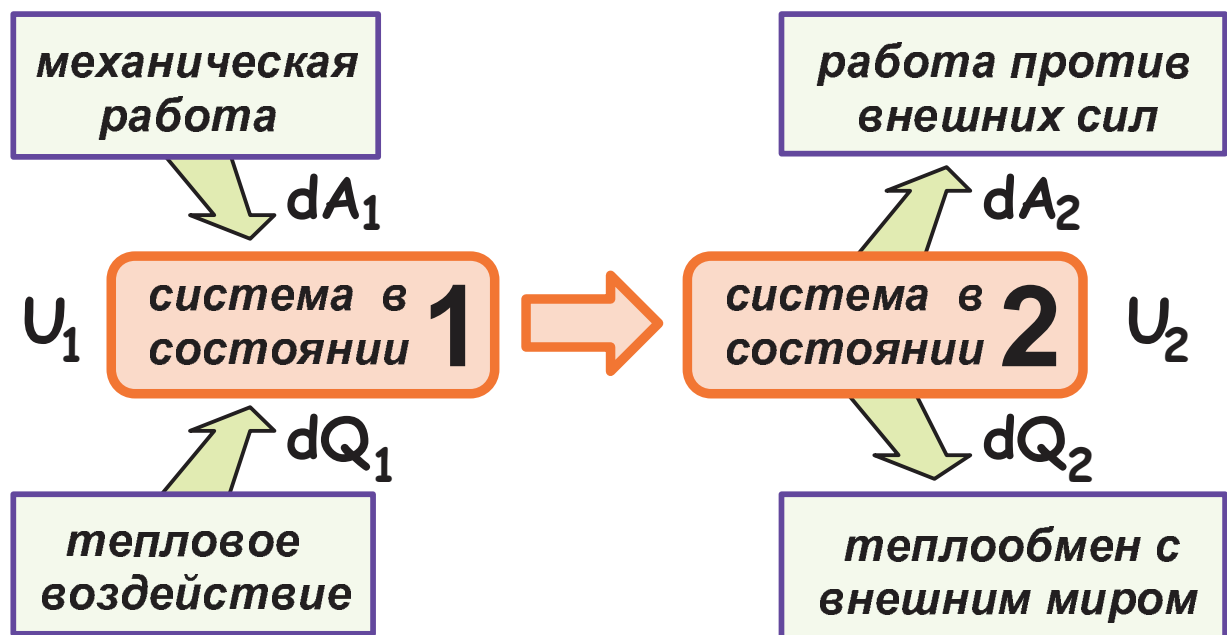
$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (c - \text{теплоемкость})$$

Идея теплорода была очень удобна при вычислениях теплообмена, но не объясняла нагрева при трении (М.В.Ломоносов, 1744, СПб, на это указывал).

В начале XIX в. Румфорд (Benjamin Thompson, Count Rumford, London) и Дэви (Humphry Davy, London) показали, что нагрев при трении – это факт. Джоуль (James Joule, 1843, Manchester) измерил количественно эту связь: 1 калория эквивалентна 4.18 Дж.

Принято говорить о механическом эквиваленте тепла, поскольку и тепло  $Q$ , и работа  $A$  меняют внутреннюю энергию системы при ее переходе из одного состояния в другое. Поэтому в дальнейшем единицы измерения для  $Q$  и  $A$  будем использовать одни и те же.

Рассмотрим некую термодинамическую систему (газ в цилиндре с поршнем) в состоянии 1. Обозначим за  $U_1$  ее внутреннюю энергию. Пусть над ней совершается какая-то работа  $dA_1$  (мы сдавливаем поршень), и пусть ей путем прямого нагрева передается некое количество тепла  $dQ_1$  (мы цилиндр еще и подогреваем).



Внутренняя энергия системы при этом изменится на величину  $dU = dA_1 + dQ_1$ . Поскольку не система совершила работу, а внешние силы, то  $dA_1 > 0$ . Внешний нагрев также означает  $dQ_1 > 0$ . Таким образом, оба эти воздействия **УВЕЛИЧИЛИ** энергию системы.

Если затем система перейдет в состояние 2, отдав количество тепла  $dQ_2$  в окружающее пространство (окружающий воздух нагрелся от контакта с цилиндром) и совершив работу  $dA_2$  против внешних сил (поршень вернулся на прежнее место, преодолев наше сопротивление), то в итоге ее внутренняя энергия станет равной

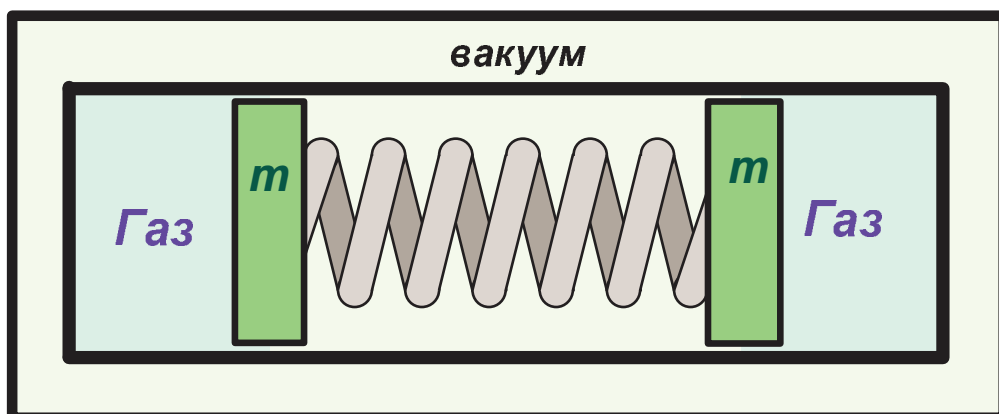
$$U_2 = U_1 + dA_1 + dQ_1 - dA_2 - dQ_2$$

Здесь знаки “–” перед  $dA_2$  и  $dQ_2$  символизируют направление **ПРОЧЬ ОТ СИСТЕМЫ**, уменьшающее ее внутреннюю энергию.

Итак, **изменение энергии системы при ее переходе из одного состояния в другое равно сумме механических эквивалентов всех внешних воздействий, ведущих к этому переходу.**

В изолированной системе внешних воздействий нет. При взаимодействии частей системы друг с другом  $U$  системы сохраняется, хотя между частями энергия передается и переходит из одного вида в другой.

Пример: в термосе находится цилиндр с двумя поршнями и пружиной. Пружина была сжата и сдерживалась ниткой. Нитка лопнула!



$E_p$  сжатой пружины передастся поршням и превратится в их  $E_k$ . Они сожмут газ, его давление возрастет и остановит поршни. При этом, вся  $E_k$  поршней перейдет в  $E_p$  сжатого газа. Газ толкнет остановившиеся поршни назад, и они сожмут пружину. И так далее. До бесконечности это длиться не будет: ведь даже если нет трения между поршнем и цилиндром, то есть внутреннее трение в газе! Из-за этого трения газ будет каждый раз немного нагреваться, пока вся первоначальная энергия пружины не превратится в тепло. Ну, не вся, а почти вся. Ведь у **нагретого** газа давление выше, и  $\Rightarrow$  потенциальная энергия больше.

Равновесные и неравновесные системы.

Равновесное состояние: параметры = const без постороннего влияния. Пример: закрытая бутылка с вином – это 2-фазная равновесная система жидкости и насыщенных паров. Давление и температура в разных частях бутылки – одинаковы и не меняются со временем. соотношение  $m_L/m_G$  тоже постоянно.

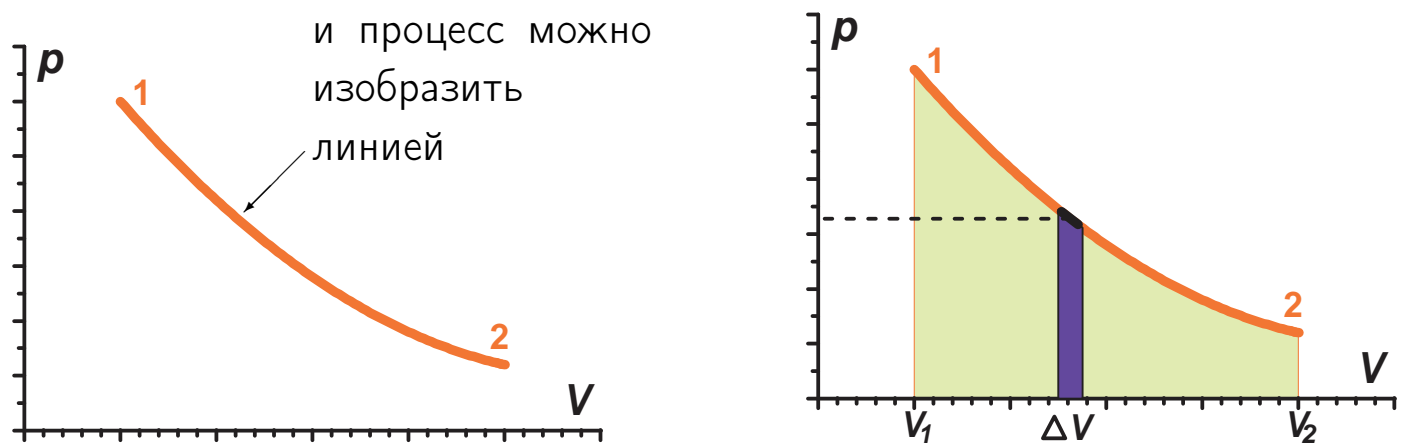


Откупоренная бутылка – неравновесна. Жидкость все время испаряется.

Другой пример: включенный паяльник – неравновесная система. Его жало все время подогревается спиралью, а рукоятка охлаждается воздухом.

У выключенного паяльника жало остынет, температура везде сравняется, и система станет равновесной.

Любой процесс является изменением параметров и представляет собой ряд неравновесных состояний. Равновесный процесс состоял бы из равновесных состояний и должен быть бесконечно медленным. Реально такого не бывает. Но если реальный (неравновесный) процесс разложить на очень малые кусочки, то в пределах одного кусочка можно считать систему равновесной. Тогда в каждый момент можно считать, что у системы есть определенные параметры ( $p, V, T$ ), которые меняются плавно и непрерывно,



Если система переходит из состояния 1 в 2, то КАКАЯ совершится РАБОТА? При малом изменении  $\Delta V$  работа будет  $\Delta A = p \Delta V$ , а на всем участке –

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

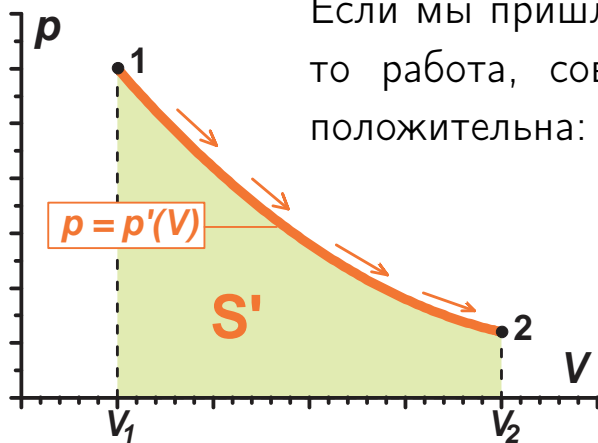
При этом, конечно, должен соблюдаться ЗСЭ, поэтому изменение полной энергии системы

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = Q_{1 \rightarrow 2} - A_{1 \rightarrow 2}$$

где  $Q_{1 \rightarrow 2}$  – это приток тепла в систему извне.

Если мы хотим, чтобы энергия системы не изменилась, мы должны компенсировать совершенную ею работу соответствующим притоком тепла.

Чтобы сделать не одноразовый фокус с расширением газа, а регулярно работающую **тепловую машину**, нужен **циклический процесс**. Цикл (круг) – это такой процесс, после которого система возвращается в исходное состояние (все параметры принимают первоначальные значения).



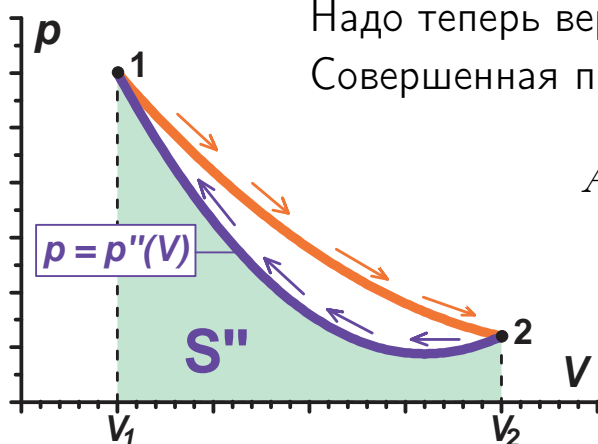
Если мы пришли из состояния 1 в 2 по какой-то кривой, то работа, совершенная системой против внешних сил, положительна:

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p'(V) dV = S' > 0$$

По 1НТД полная энергия системы будет

$$U_2 = U_1 + Q_{1 \rightarrow 2} - A_{1 \rightarrow 2} \quad (1)$$

где  $Q_{1 \rightarrow 2}$  – приток тепла к системе.



Надо теперь вернуться из 2 в 1 (можно по другому пути). Совершенная при этом работа будет отрицательной:

$$A_{2 \rightarrow 1} = \int_{V_2}^{V_1} p''(V) dV = -S'' < 0$$

формально: потому, что идем налево. По смыслу: потому, что совершает работу не система, а внешние силы.

Снова должно соблюдаться 1НТД  $\Rightarrow$  полная энергия системы:

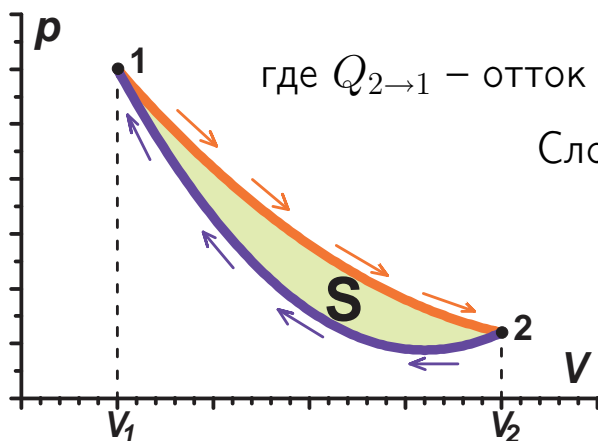
$$U_1 = U_2 - Q_{2 \rightarrow 1} - A_{2 \rightarrow 1} \quad (2)$$

где  $Q_{2 \rightarrow 1}$  – отток тепла от системы на возвратном участке.

Сложив уравнения (1) и (2), получим:

$$A \equiv A_{1 \rightarrow 2} + A_{2 \rightarrow 1} = S = Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1}$$

т.е., суммарная работа  $A$ , совершенная системой, численно равна площади  $S$ , охватываемой графиком цикла и равна



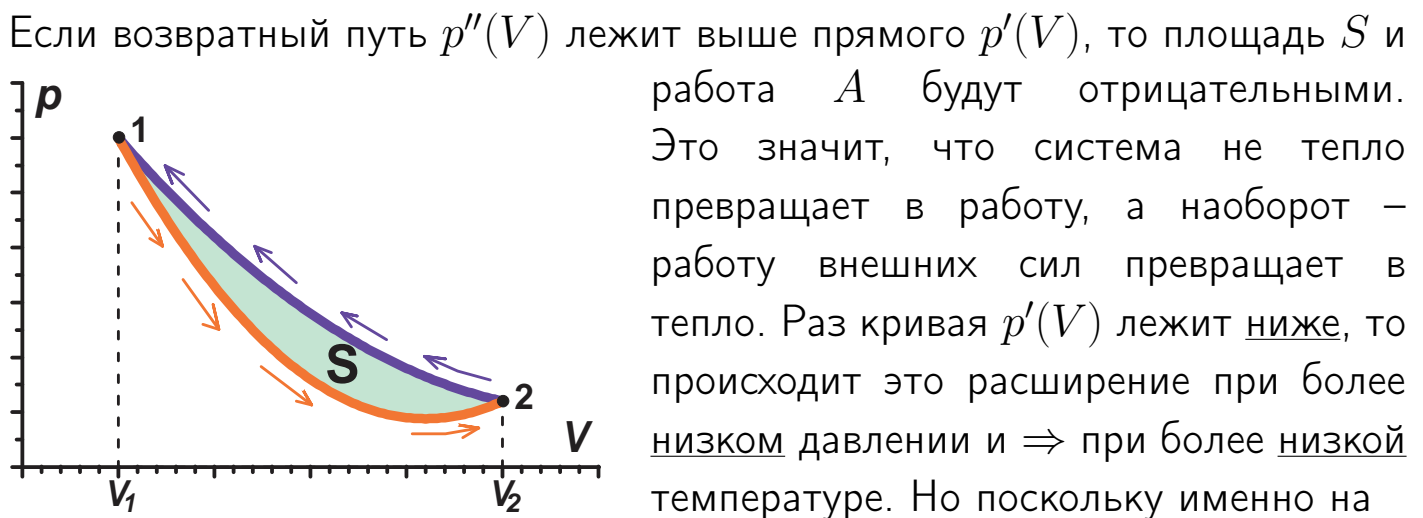
разности подведенного к системе ( $Q_{1 \rightarrow 2}$ ) и отведенного от нее ( $Q_{2 \rightarrow 1}$ ) количества тепла.

В этом примере пути  $p'(V)$  и  $p''(V)$  разные, причем первый из них проходит выше  $\Rightarrow$  площадь  $S$  и, соответственно, работа  $A$ , положительна. Система превратила некое тепло в работу. Это – **прямой цикл**, а изображенный процесс – **тепловая машина**.

Особенности прямого цикла:

- Чтобы закачать тепло  $Q_{1 \rightarrow 2}$  в систему, должно присутствовать более горячее тело (нагреватель).
- Чтобы забрать тепло  $Q_{2 \rightarrow 1}$  от системы, должно присутствовать более холодное тело (холодильник).
- Не все тепло  $Q_{1 \rightarrow 2}$  превращается в работу; некоторая часть его ( $Q_{2 \rightarrow 1}$ ) должна вернуться вовне. **Коэффициент полезного действия** тепловой машины (к.п.д.):

$$\eta = \frac{A}{Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1}}{Q_{1 \rightarrow 2}}$$



этом этапе система поглощает тепло, то температура нагревателя может быть ниже. Аналогично, сжатие с выделением тепла проходит при более высокой температуре  $\Rightarrow$  температура холодильника, забирающего это тепло у системы, может быть выше.

Такой цикл – это не прямой, а **обратный цикл**, а процесс – не тепловая, а **холодильная машина**.

Если при термодинамическом процессе теплообмена между системой и окружающим миром нет, то это – **адиабатический процесс**. В реальности либо нужна супер-теплоизоляция, либо процесс должен течь настолько быстро, что теплообмен просто не успел бы произойти.

В адиабатическом процессе  $\Delta U + \Delta A = 0$  (поскольку  $\Delta Q \equiv 0$ ).  
 Если система совершает работу, то  $\Delta A > 0 \Rightarrow \Delta U < 0$ .  
 Если над системой совершают работу, то  $\Delta A < 0 \Rightarrow \Delta U > 0$ .  
 Рассмотрим расширение 1 моля идеального газа:

$$\Delta A = p \Delta V; \quad U = \frac{i}{2} k T N = \frac{i}{2} R T = C_V T \quad \Rightarrow \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

тогда при адиабатическом расширении:  $C_V \Delta T + p \Delta V = 0$ .

Отсюда следует:

- при адиабатич. расширении  $\Delta V > 0 \Rightarrow \Delta T < 0$  (газ охлаждается)
- при адиабатическом сжатии  $\Delta V < 0 \Rightarrow \Delta T > 0$  (газ нагревается)

Поскольку для идеального газа  $pV = RT$ , то получаем диф. уравнение:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad d\left(\frac{R}{C_V} \ln V\right) = -d(\ln T)$$

Его решение – это  $T \cdot V^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$

Вспомним, что  $C_p = C_V + R$  и обозначим  $C_p/C_V \equiv \gamma$ .  
 Тогда  $R/C_V = \gamma - 1$ , и можно решение переписать как

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad \text{или} \quad p \cdot V^\gamma = \text{const.} \quad (\text{поскольку } pV = RT).$$

Эта формула Пуассона заменяет для адиабатического процесса закон Бойля-Мариотта.

При адиабатическом переходе из состояния 1 в сост. 2

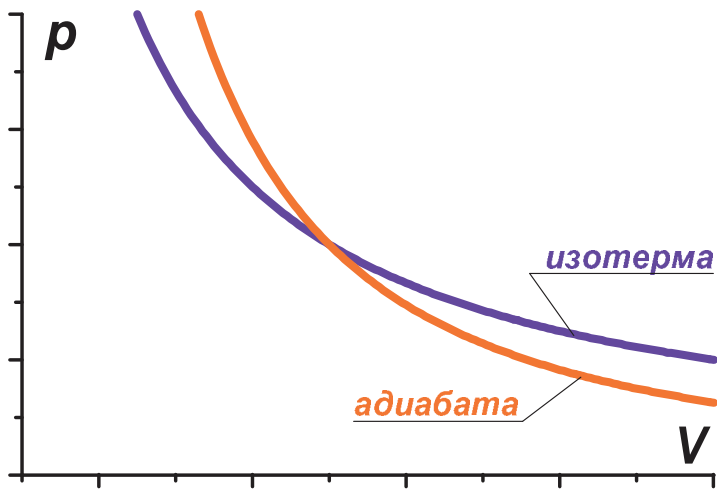
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{или} \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

тогда как при изотермическом переходе

$$pV = \text{const.} \quad \text{и} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

Можно считать, что и **адиабата**, и **изотерма** – это как бы частные случаи **политропы**, причем для изотермы показатель политропы  $\gamma = 1$ , а для адиабаты  $\gamma = C_p/C_V > 1$ .





Вообще-то, в природе не бывает истинных адиабат и изотерм, поскольку невозможно идеально теплоизолировать систему, как и обеспечить 100% тепловой контакт. На самом деле, есть только политропы. Если  $\gamma \simeq 1$ , то это близко к изотерме, а если  $\gamma \simeq C_p/C_V$ , то к адиабате.

Кривая адиабатического процесса идет круче, чем изотермического.

Объяснение простое: при расширении давление уменьшается, но при этом происходит остывание газа, и из-за этого давление падает еще больше.

Пример: азот при н.у. сжимают в 5 раз адиабатически или изотермически. Разница – ? Решение: азот =  $N_2 \Rightarrow i=5$  степеней свободы  $\Rightarrow \gamma = (i + 2)/i = 7/5 = 1.4$ .

- изотермически:

$$\frac{p_5}{p_1} = \frac{V_1}{V_5} \Rightarrow p_5 = p_1 \frac{V_1}{V_5} = 1 \text{ атм} \cdot 5 = 5 \text{ атм}$$

- адиабатически:

$$\frac{p_5}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_5}\right)^{1.4} \Rightarrow p_5 = 1 \text{ атм} \cdot 5^{1.4} = 9.52 \text{ атм}$$

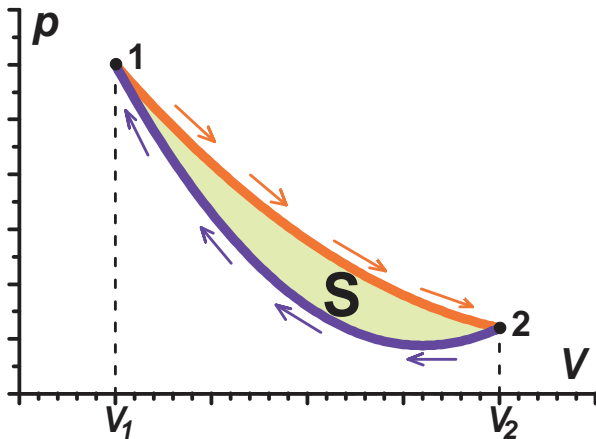
$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{V_1}{V_5} \Rightarrow T_5 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_5}\right)^{\gamma-1} = 300 \text{ К} \cdot 5^{0.4} = 571 \text{ К} = 298^\circ \text{C}$$

- а если адиабатически сжать не в 5, а в 20 раз?

$$\frac{p_{20}}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_{20}}\right)^{1.4} \Rightarrow p_{20} = 1 \text{ атм} \cdot 20^{1.4} = 66.3 \text{ атм}$$

$$\frac{T_{20}}{T_1} = \frac{V_1}{V_{20}} \Rightarrow T_{20} = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_{20}}\right)^{\gamma-1} = 300 \text{ К} \cdot 20^{0.4} = 994 \text{ К} = 721^\circ \text{C}$$

Двигатель Дизеля! (Rudolf Diesel, 1897, Berlin)



Как мы видели, для тепловой машины с прямым циклом только часть тепла, передаваемого ей нагревателем, превращается в работу; остальная же часть возвращается холодильнику. КПД при этом равен

$$\eta = \frac{A}{Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1}}{Q_{1 \rightarrow 2}}$$

Хотелось бы, чтоб  $\eta \rightarrow 1$ , и тогда бы  $Q_{2 \rightarrow 1} = 0$ , ничего не пришлось бы возвращать холодильнику, и он вообще стал бы не нужен! Получился бы двигатель, который просто все тепло окружающей среды превращал бы в работу (*perpetuum mobile II рода*).

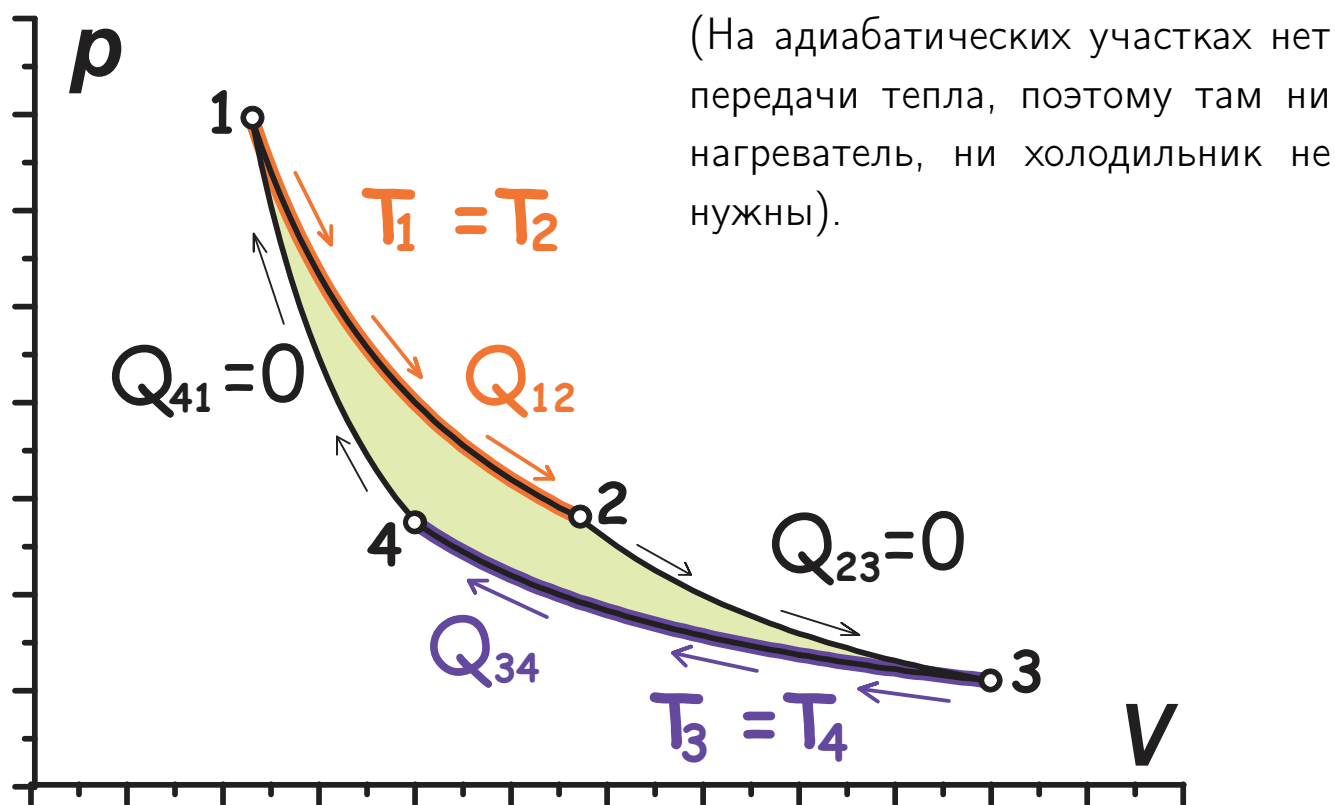
Но долгое время ничего не получалось. В 1824 г. Сади Карно: “*Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу*”. (Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796-1832, Paris). Умер от холеры, все было сожжено, больше никаких его работ не сохранилось. Главный вывод: избежать возврата  $Q_{2 \rightarrow 1}$  невозможно.

Позднее Клаузиус и Томсон это обобщили и получили 2НТД: **невозможен такой периодический цикл, единственным результатом которого было бы получение работы за счет взятого количества тепла от одного источника.**

Другая формулировка: **невозможен *perpetuum mobile II рода*.**

Тем не менее, надо к этому стремиться! В своих “Размышлениях” Карно рассмотрел цикл, который теперь так и называется: **цикл Карно**. Займемся им подробнее. Цикл Карно – это 2 изотермы и 2 адиабаты. Идеальных изотерм и адиабат не бывает, но мы пока про это забудем. Почему вообще ИЗОТЕРМЫ? Потому что просто в это время  $T_{\text{газа}} = T_{\text{нагревателя}} = \text{const}$ . Почему вообще АДИАБАТЫ? Потому что это – противоположность изотерм (в смысле теплообмена). И вообще, если никаких специальных хитростей не выдумывать, то в природе могут быть только политропы — все, что между изотермами и адиабатами.

Для осуществления цикла Карно нам нужен нагреватель с температурой  $T_1$ , подводящий к газу тепло и заставляющий его расширяться изотермически, а также холодильник с температурой  $T_3$ , забирающий выделяющееся тепло при изотермическом сжатии.



Итак, пусть 1 моль идеального газа – в состоянии 1 при  $p_1, V_1, T_1$ .

1. Будем с помощью нагревателя поддерживать его при  $T_1$  и дадим ему расширяться (изотермически) до состояния 2. На участке 1-2 газ получит тепло  $Q_{12}$  и совершит работу  $A_{12} = Q_{12}$ . (Поскольку  $T_1 = T_2$ , и газ – идеальный, то  $U = \text{const.}$ )
2. В точке 2 перестанем подогревать газ и разрешим ему расширяться адиабатически (без теплообмена) до точки 3. При этом он остынет до  $T_3$  и совершит еще какую-то работу  $A_{23}$ .
3. Теперь начнем изотермически сжимать газ, а появляющееся тепло отводить с помощью холодильника. На пути 3-4 газ отдаст тепло  $Q_{34}$  и над ним совершится работа  $A_{34} = Q_{34}$ . (Снова  $U = \text{const.}$ )
4. В точке 4 продолжим сжимать газ, но уже без отвода тепла. Для этого потребуется еще какая-то работа  $A_{41}$ , и газ нагреется до  $T_1$ .

В итоге, газ получит тепло  $Q_{\Sigma} = Q_{12} - Q_{34}$ ,

а совершенная им суммарная работа, по 1НТД равная  $Q_{\Sigma}$ , составит

$$A_{\Sigma} = Q_{\Sigma} = A_{12} + A_{23} - A_{34} - A_{41}.$$

Вспомнив, что  $A_{12} = Q_{12}$ , а  $A_{34} = Q_{34}$ , с удивлением обнаружим, что

$$A_{23} = A_{41},$$

то есть, что в цикле Карно работа газа и работа внешних сил на адиабатических участках 2-3 и 4-1 компенсируют друг друга. (Это и в самом деле так; можно доказать через соответствующие интегралы).

Если же посчитать работу на изотермических участках 1-2 и 3-4, то получим:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R T_1}{V} dV = R T_1 (\ln V_2 - \ln V_1) = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Аналогично,

$$-A_{34} = \int_{V_3}^{V_4} p(V) dV = R T_3 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Но мы знаем, что при адиабатических переходах  $\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1}$

поэтому

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1 = T_2}{T_4 = T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

КПД цикла Карно равен

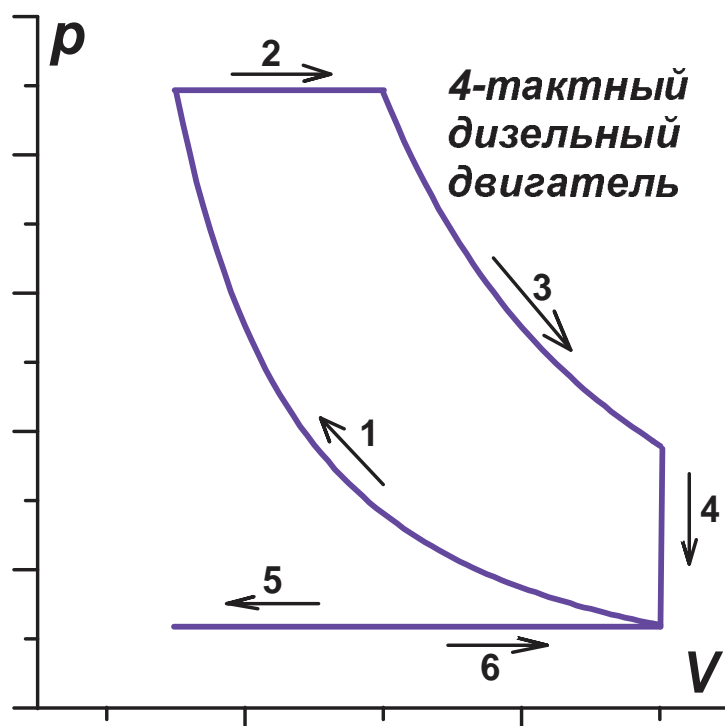
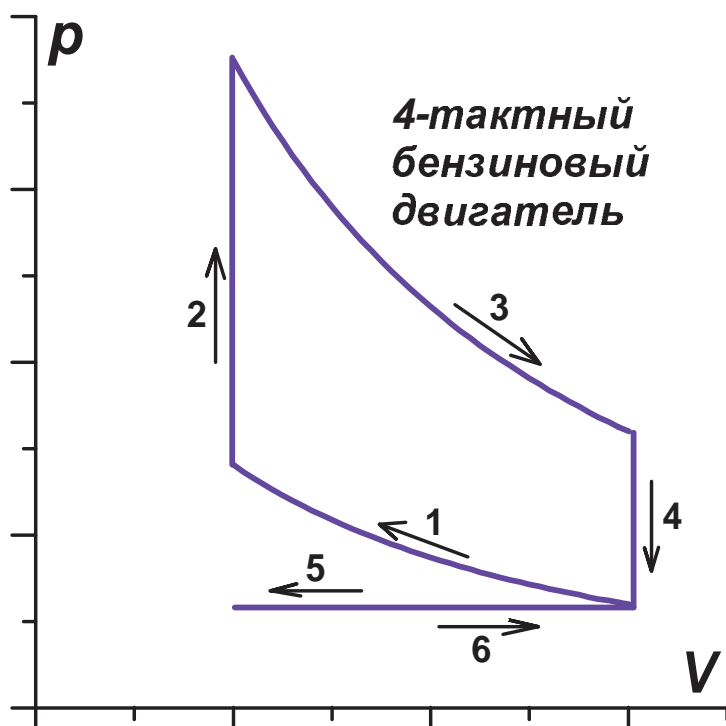
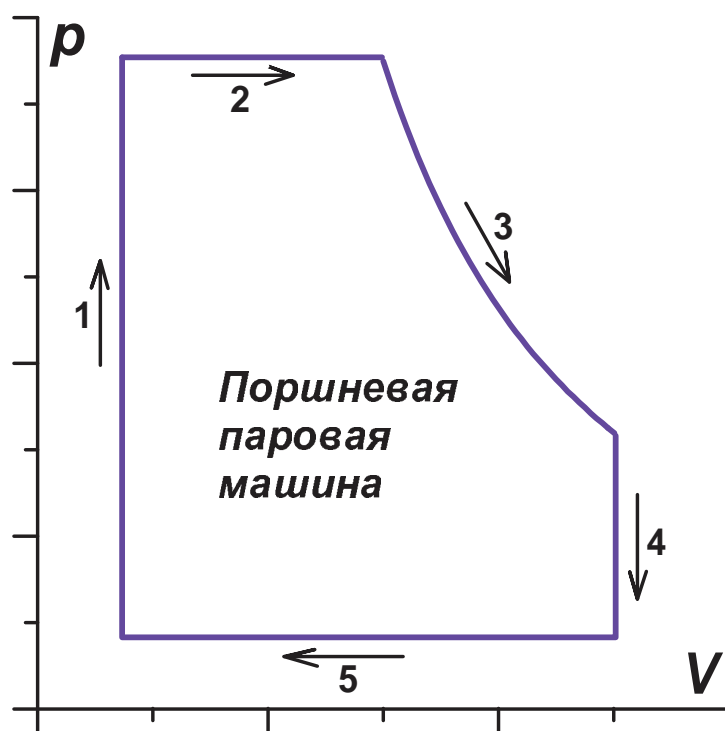
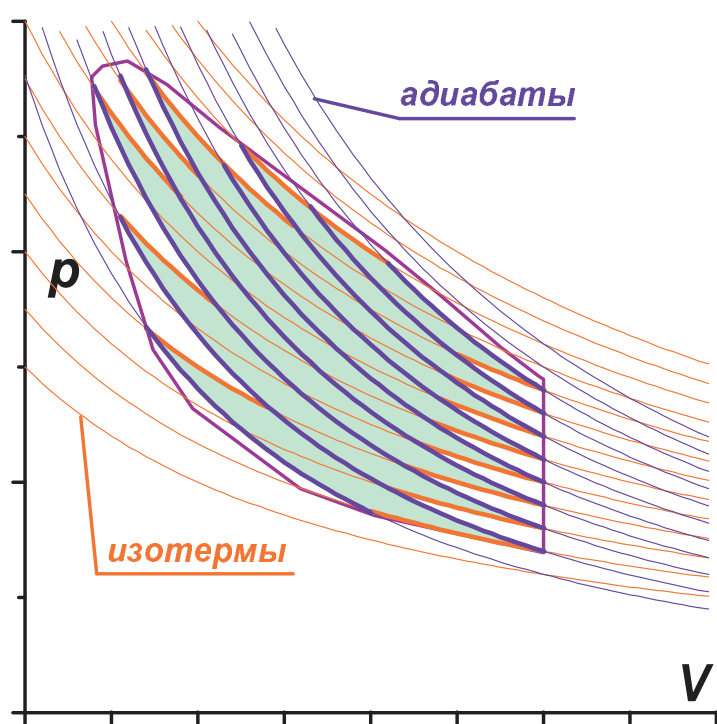
$$\eta = \frac{A_{\Sigma}}{Q_{12}} = \frac{A_{12} - A_{34}}{A_{12}} = \frac{T_1 - T_3}{T_1}$$

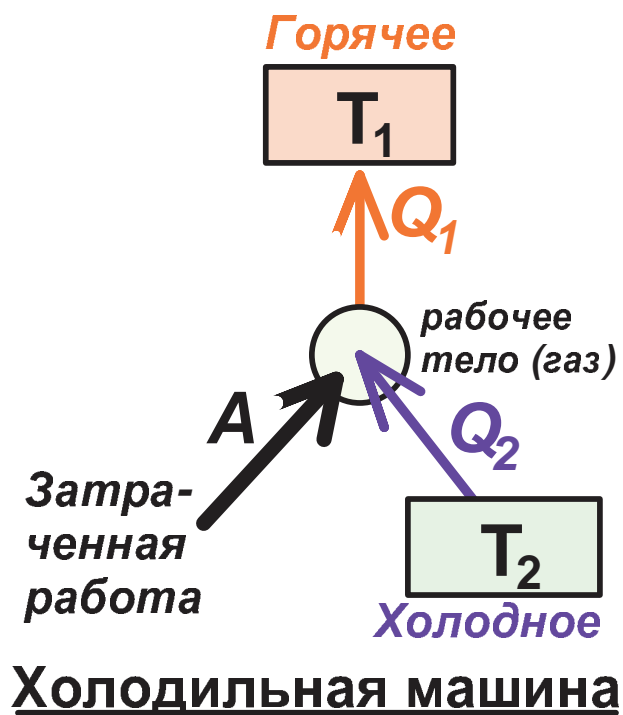
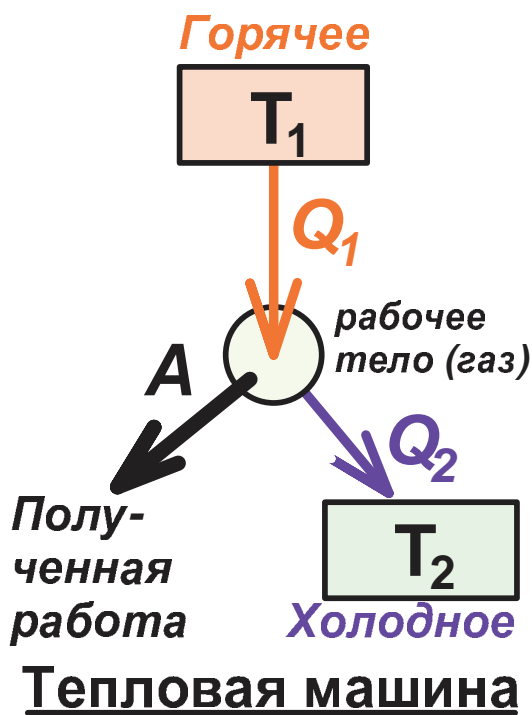
и зависит только от разности температур нагревателя и холодильника!

Замечание: цикл Карно – идеализированный. Он – для идеального газа; он – для равновесных процессов  $\Rightarrow$  для обратимых процессов. В жизни все сложнее, и КПД только хуже. Поэтому цикл Карно надо рассматривать как **ВЕРХНИЙ ПРЕДЕЛ** для тепловых машин.

Любой произвольный цикл = набору  $k$  циклов Карно.  $\forall k$ -го цикла  $T_{1k} \leq T_{\max}$  и  $T_{2k} \geq T_{\min}$ , поэтому как  $\forall k$ , так и для ВСЕГО цикла в целом

$$\eta \leq \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}$$





Для обратимого цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad A = \eta \cdot Q_1; \quad Q_2 = Q_1 - A = (1 - \eta) \cdot Q_1 = \frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1$$

откуда получаем интересное соотношение:

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

Если передаваемую в каком-то процессе от тела к телу величину  $S = Q/T$  назвать, например, “приведенным количеством тепла”, то можно сказать, что в случае идеального обратимого цикла Карно приведенное количество тепла, получаемое рабочим телом (не важно – от нагревателя или от холодильника), равно приведенному количеству тепла, отдаваемому рабочим телом (опять-таки, не важно, куда). Какой в этом смысл?... Если приход ЧЕГО-ТО = расходу ЧЕГО-ТО, то ЭТО сохраняется.

Это таинственная величина – ЭНТРОПИЯ.

Можно показать, что для НЕидеального цикла получаемое ЭТО  $>$  отдаваемого. Вообще, не только для циклов, но и для любых процессов в замкнутой системе энтропия НЕ УБЫВАЕТ (для обратимых процессов – остается постоянной).

## Свойства ЭНТРОПИИ.

- Для любого (не кругового) процесса  $A \rightarrow B$  энтропия системы изменяется на величину

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Rightarrow S_B = S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

где под  $Q$  понимается тепло, ПОЛУЧЕННОЕ системой.

- Для кругового обратимого процесса (обратимого цикла)  $A \rightarrow B \rightarrow A$  энтропия системы не меняется:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

- Для кругового НЕобратимого процесса (если там есть хотя бы один НЕобратимый участок) энтропия системы возрастает:

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

- Пример: 100 г воды охлаждаются от 15 до 0°C. Как изменится энтропия? Решение: считая, что объем не изменился, получим  $dQ = m \cdot c \cdot dT$ , где  $m$  – масса, а  $c$  – удельная теплоемкость. Тогда

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} m c \frac{dT}{T} = m c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) =$$

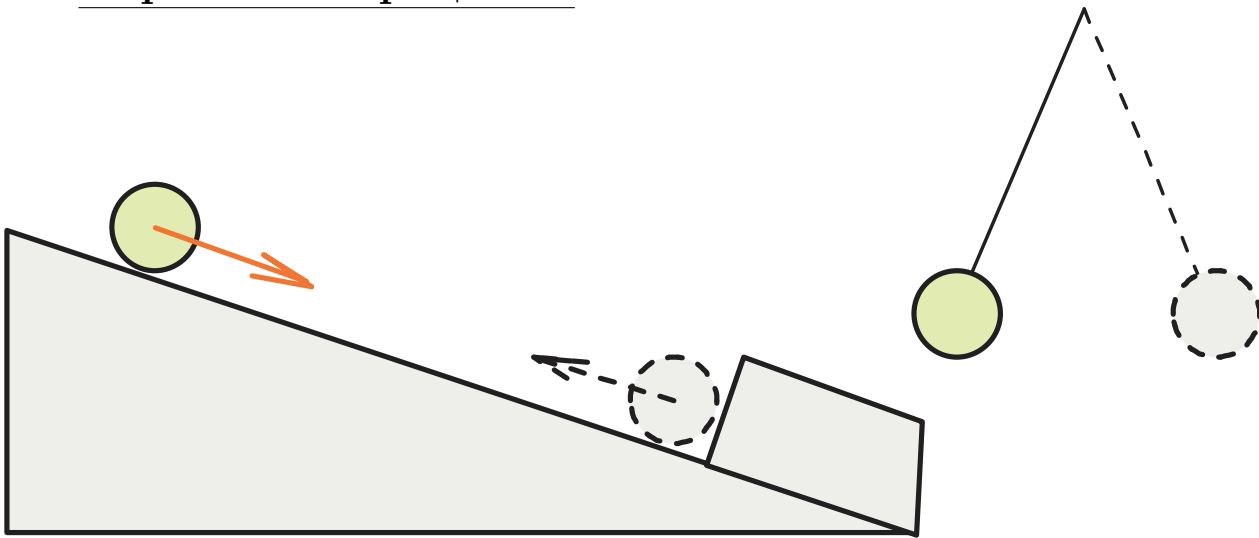
$$= 100 \text{ г} \cdot 1 \text{ кал/г/град} \cdot \ln \frac{273}{288} = -5.34 \text{ кал/град}$$

минус получился потому, что энтропия уменьшилась!

- Для ЗАМКНУТОЙ системы она уменьшиться не может.
- Это все были слова об ИЗМЕНЕНИИ энтропии. А сама она чему равна? Теорема Нернста (ЗНТД):

$$\boxed{S(T \rightarrow 0) = 0}$$

## Обратимые процессы:



Упругий шарик; маятник без трения; Цикл Карно; движение одной молекулы;

...

## Необратимые процессы:

Необратимым является такой процесс, обратный которому может протекать лишь как звено более сложного процесса.

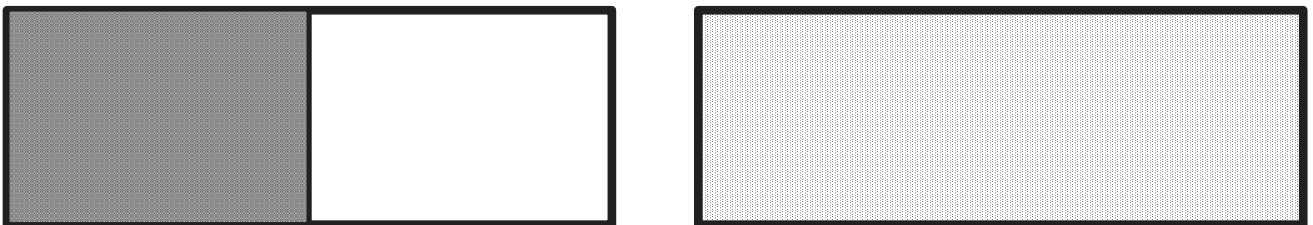
Для необратимого процесса характерно его **направление**.

В **положительном** направлении процесс течет “сам собой”

Работа  $\longrightarrow$  тепло (когда есть трение или неупругие процессы, т.е. ВСЕГДА).

Перенос тепла от горячего тела к холодному.

Расширение газа в пустоту (убираем перегородку):



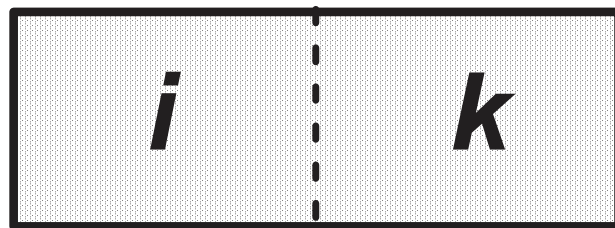
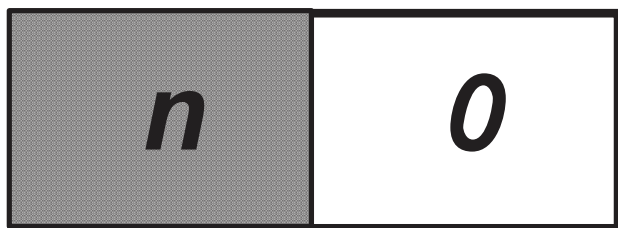
Чтобы загнать газ назад, нужно совершить работу по его сжатию.

И вообще: переход в **отрицательном** направлении требует дополнительных внешних усилий, то есть, должен быть еще какой-то внешний процесс. Так, чтобы перегнать тепло от холодного к горячему (холодильная машина), нужен дополнительный положительный процесс, который совершил бы работу (она потом в виде тепла передается негревателю).



Вопрос: почему движение одной молекулы – обратимо, а многих молекул – нет?

Ответ: по законам статистики.



Пусть слева было  $n$  молекул, а справа 0. После убирания перегородки все перемешалось. Какова вероятность, что слева будет  $i$ , а справа  $j$ ? Если фазовые объемы и плотность вероятности слева и справа равны, то для КАЖДОЙ молекулы вероятность быть слева или справа = по 50%. Ну, например,  $n = 4$ . Присвоим молекулам имена: A, B, C, D – и посмотрим, какие могут быть варианты:

| слева   | справа  | i | j | $W_i$ |
|---------|---------|---|---|-------|
| A B C D |         | 4 | 0 | 1     |
| A B C   | D       | 3 | 1 | 4     |
| A B D   | C       | 3 | 1 |       |
| A C D   | B       | 3 | 1 |       |
| B C D   | A       | 3 | 1 |       |
| A B     | C D     | 2 | 2 | 6     |
| A C     | B D     | 2 | 2 |       |
| B C     | A D     | 2 | 2 |       |
| A D     | B C     | 2 | 2 |       |
| B D     | A C     | 2 | 2 |       |
| C D     | A B     | 2 | 2 |       |
| A       | B C D   | 1 | 3 | 4     |
| B       | A C D   | 1 | 3 |       |
| C       | A B D   | 1 | 3 |       |
| D       | B       | 1 | 3 |       |
|         | A B C D | 0 | 4 | 1     |

Всего получилось 16 возможностей ( $16 = 2^n$ ). Наиболее вероятен случай, когда  $i = j = n/2$ :  $6/16 = 37.5\%$ .  $W_i$  – термодинамическая вероятность (число микросостояний). Случай, когда все 4 молекулы сами собой соберутся в левой половине, – только ОДИН:  $1/16 \simeq 6\%$ . Если бы у нас было не 4 молекулы а, например,  $n = 10$ , этот шанс еще уменьшился бы:

$$w = \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024} \simeq 0.1\%$$

А про МАКРО-количество и говорить нечего: при  $n = 10^{19}$

$$w = \frac{1}{2^{10\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}}$$

Необратимый процесс – такой, обратный которому маловероятен.

Вообще-то, кроме координат молекул надо и их скорости учитывать (вместо распределения по объему рассматривать распределение по ФАЗОВОМУ объему). Из статистики известно: система, предоставленная самой себе, стремится прийти к макросостоянию  $i$ , которое реализуется максимальным числом способов, т.е., к состоянию с максимальной  $W_i$ . Если вместо  $W_i$  использовать  $S \equiv k \cdot \ln W_i$ , то это уже будет аддитивная величина: при разбивке системы А на 2 системы В и С,  $W_A = W_B \cdot W_C$ , но  $S_A = S_B + S_C$ ! И оказывается, что определенная таким способом вел-на  $S$  есть ни что иное, как ЭНТРОПИЯ! (Больцман доказал)



2НТД носит статистический характер.

Броуновские частицы настолько малы, что уже не подчиняются 2НТД. И вообще, ТЕРМОДИНАМИКА – для БОЛЬШИХ статистических ансамблей.

В космических масштабах она тоже неприменима: кто сказал, что Вселенная – это замкнутая система, что в ней должно быть равновесие, и что вообще наши модели можно распространять на нее? (“Тепловая смерть” Вселенной)