

ІІТМО

Лекция 12

Второе начало термодинамики

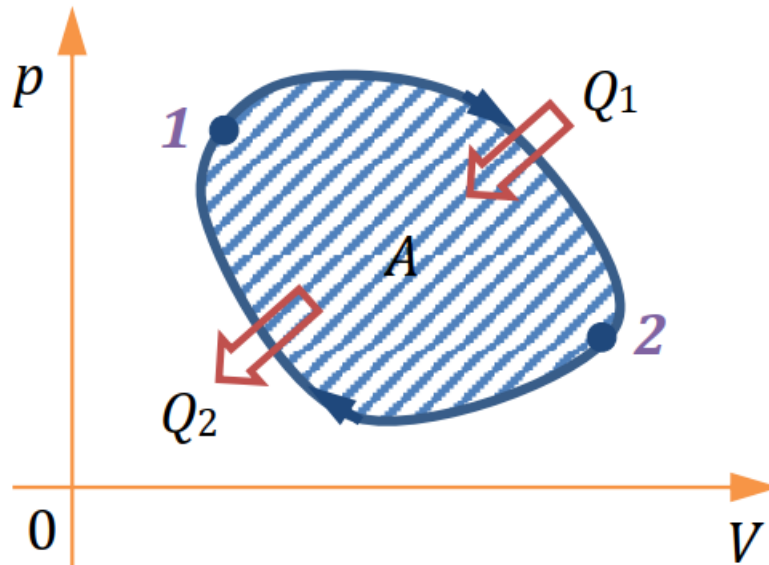
Тепловой двигатель — устройство, предназначенное для периодического совершения работы за счёт внутренней энергии теплового резервуара (за счёт подведённого тепла)

Составные части тепловой машины



Тепловой резервуар — тело с большой по сравнению с рабочим телом теплоёмкостью

Рабочее тело совершает **круговой процесс (цикл)** — процесс, при котором термодинамическая система возвращается в исходное состояние.



Подвод тепла к рабочему телу от нагревателя:

$$Q_1 = Q_{12} > 0$$

работа рабочего тела:

$$A_{12} > 0$$

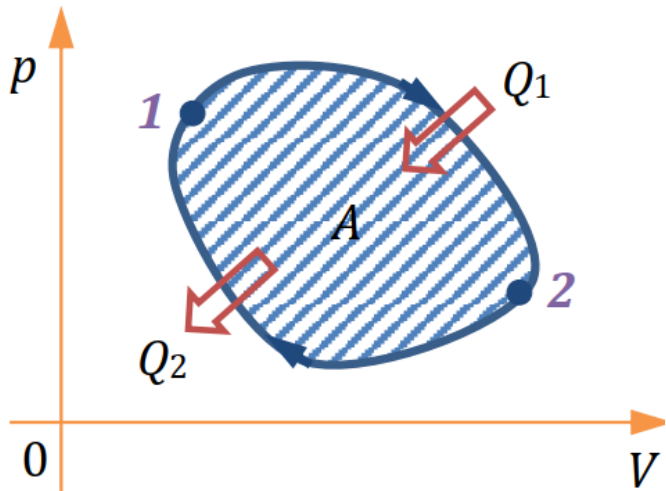
Отвод тепла от рабочего тела к холодильнику:

$$Q_2 = Q_{21} < 0$$

работа совершается внешними телами над рабочим телом:

$$A_{21} < 0$$

Полезная работа



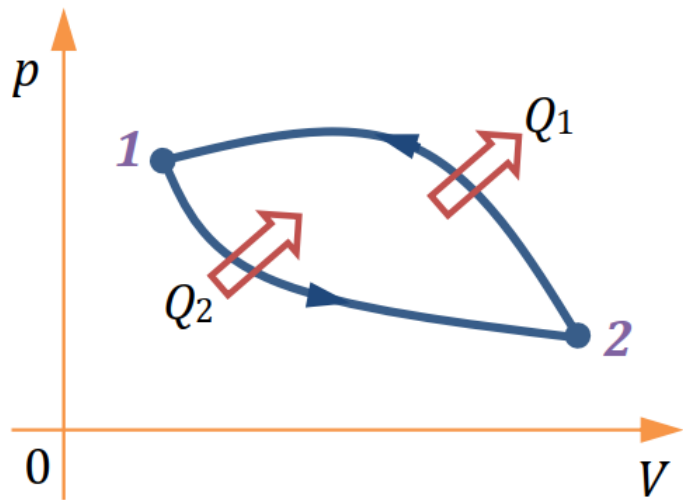
$$A = A_{12} + A_{21} = A_{12} - |A_{21}|$$

Коэффициент полезного действия (КПД) — безразмерная характеристика двигателя, равная отношению полезной работы к затраченной энергии. Для теплового двигателя

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

$$Q = \Delta U + A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| = A \quad \Rightarrow \quad \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

Холодильная машина — устройство, предназначенное для охлаждения теплового резервуара путём передачи его внутренней энергии другому резервуару

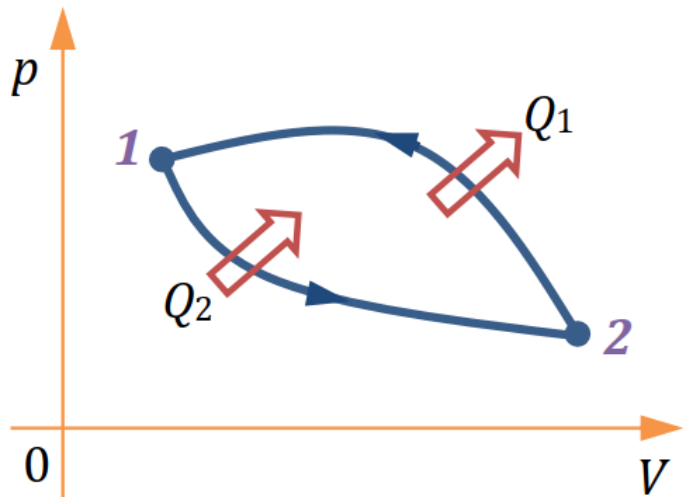


Подвод тепла к рабочему телу от холодильника: $Q_2 = Q_{12} > 0$

работа рабочего тела: $A_{12} > 0$

Отвод тепла от рабочего тела к нагревателю: $Q_2 = Q_{21} < 0$

работа совершается внешними телами над рабочим телом: $A_{21} < 0$



Работа рабочего тела

$$A = A_{12} + A_{21} = A_{12} - |A_{21}| < 0$$

$$Q = A$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_2 - |Q_1|$$

$$A = -|A|$$

$$Q_2 - |Q_1| = -|A|$$

$$|Q_1| = Q_2 + |A|$$

Холодильный коэффициент - отношение количества теплоты, отнятого за цикл от холодильной камеры, к работе A внешних сил.

$$k = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

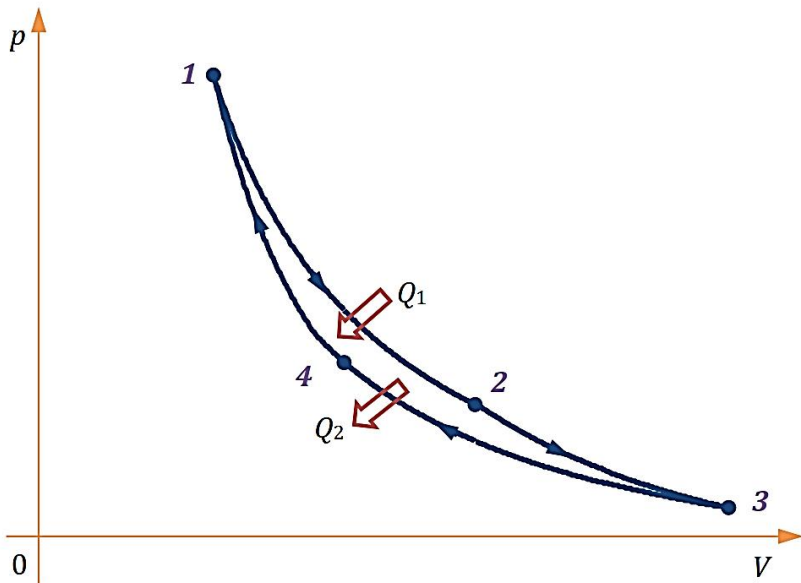
Обратимый термодинамический процесс — процесс, при котором термодинамическая система проходит через один и тот же ряд последовательных равновесных состояний в прямом и обратном направлении

Процесс, при котором тепло передаётся от более нагретого тела к менее нагретому, необратим. Поэтому, чтобы процесс был обратимым, контакт рабочего тела с тепловым резервуаром должен происходить только при постоянной температуре — квазистатический изотермический процесс.

Другой обратимый процесс — это квазистатический адиабатический процесс, т. е. бесконечно медленный процесс в теплоизолированной системе.

Цикл Карно

Цикл Карно — единственно возможный обратимый цикл, осуществляемый при помощи двух тепловых резервуаров с разными температурами.



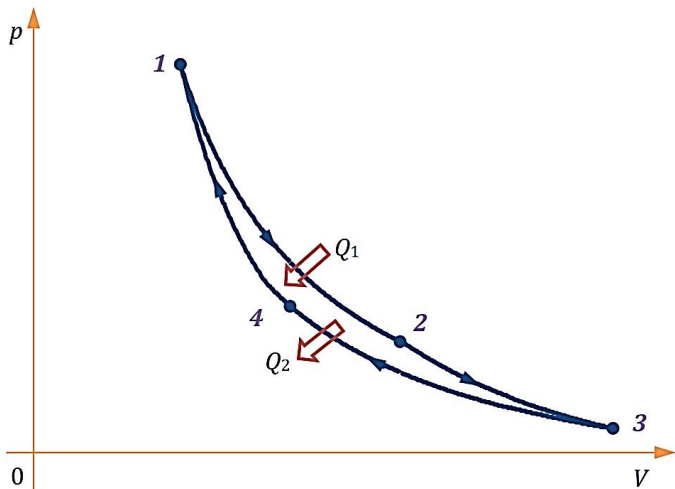
$1-2$
 $3-4$ } — изотермические процессы,
 $2-3$
 $4-1$ } — адиабатные процессы.

Цикл Карно

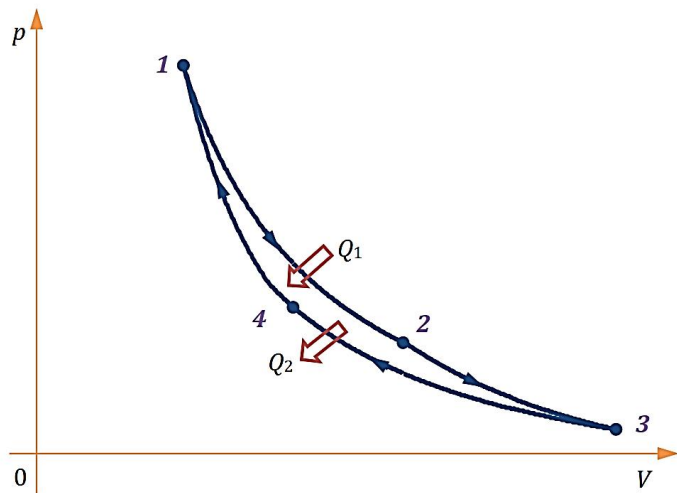
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$Q_1 = Q_{12} = A_{12} = \nu RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$Q_2 = Q_{34} = A_{34} = \nu RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) = -\nu RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)$$



Цикл Карно



$$VT^{\frac{i}{2}} = \text{const} \Rightarrow \begin{cases} V_2 T_1^{\frac{i}{2}} = V_3 T_2^{\frac{i}{2}} \\ V_1 T_1^{\frac{i}{2}} = V_4 T_2^{\frac{i}{2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 - \frac{\nu R T_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}{\nu R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{Карно}_{\text{холод}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

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

1-я теорема Карно. КПД любой тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температур нагревателя и холодильника.

$$\eta < \eta_{\text{Карно}}$$

2-я теорема Карно. КПД любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше КПД тепловой машины с обратимым циклом Карно при условии равенства температур их нагревателей и холодильников

$$\eta_{\text{Необрат}} < \eta_{\text{Обрат}}$$

некоторое рабочее тело совершает цикл между двумя тепловыми резервуарами с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$)

$$\eta \leq \eta_{\text{Карно}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$

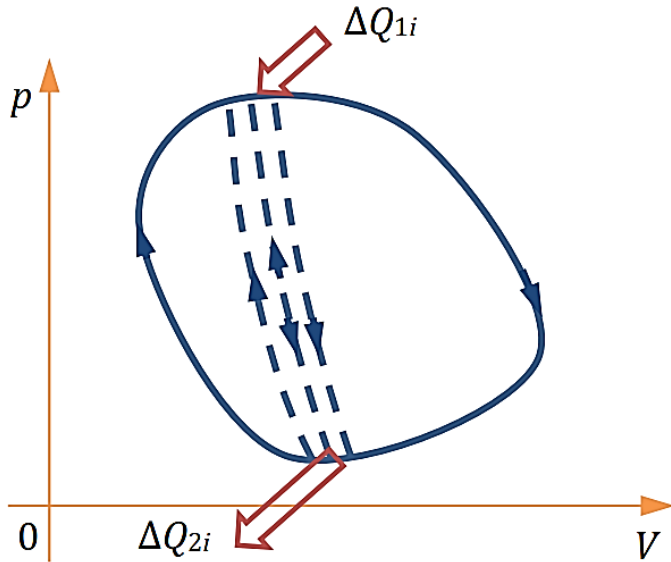
неравенство Клаузиуса

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

$\frac{Q}{T}$ — *приведённая теплота*

Знак « = » соответствует обратимому циклу, « < » — необратимому

Энтропия. Второе начало



неравенство Клаузиуса: количество приведённого тепла, полученного рабочим телом в обратимом цикле, равно нулю, а в необратимом цикле — меньше нуля.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta Q_{11}}{T_{11}} + \frac{\Delta Q_{21}}{T_{21}} &\leq 0 \\ \frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} &\leq 0 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \Rightarrow \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

Любой цикл можно разбить на
бесконечное множество
обратимых циклов

Энтропия. Второе начало

пусть $\Delta Q_i \rightarrow 0$. при обратимом цикле

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

Подынтегральное выражение — функция состояния термодинамической системы

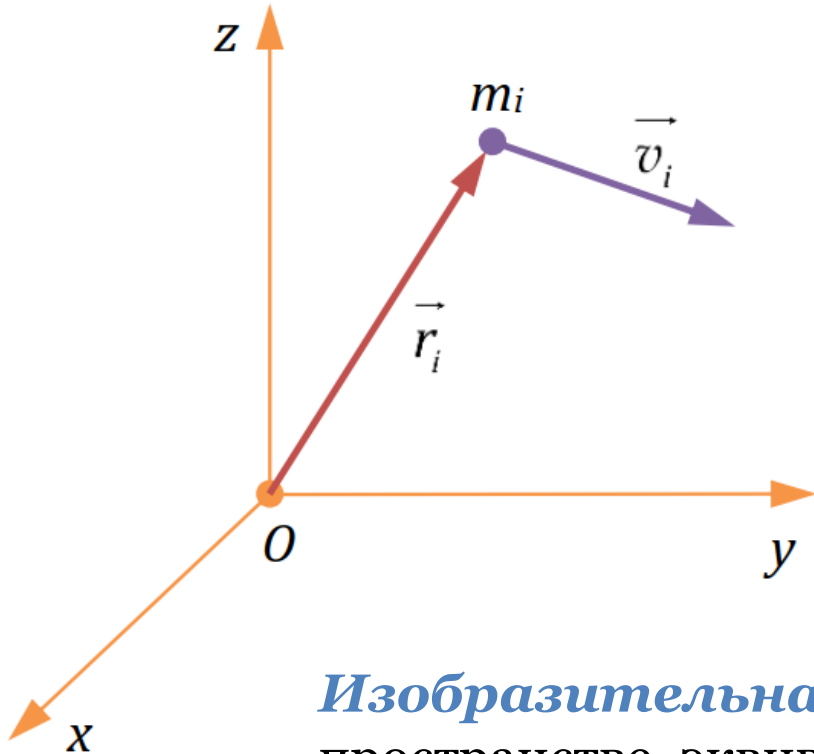
$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обрат}}$$

S — **энтропия**

Приращение энтропии равно количеству приведённого тепла, полученного системой в обратимом процессе

При необратимом процессе $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Энтропия. Второе начало



Состояние частицы определяется 6 микропараметрами: $x_i, y_i, z_i, v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}$

Фазовое пространство — 6-мерное пространство координат и проекций скоростей (импульсов).

Фазовое пространство можно разбить на области (**фазовые ячейки**).

Изобразительная точка — точка в фазовом пространстве, эквивалентная молекуле

Микросостояние задаётся распределением изобразительных точек (по номерам) по фазовым ячейкам.

Макросостояние задаётся количеством изобразительных точек в каждой фазовой ячейке

Термодинамическая вероятность (статистический вес) W макросостояния — число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.

Термодинамическая вероятность — функция состояния системы.

Все микросостояния считаются равновероятными

Вероятность i -го макросостояния $P_i = \frac{W_i}{W_0}$, где W_0 — статистический вес макросистемы — число возможных микросостояний данной макросистемы.

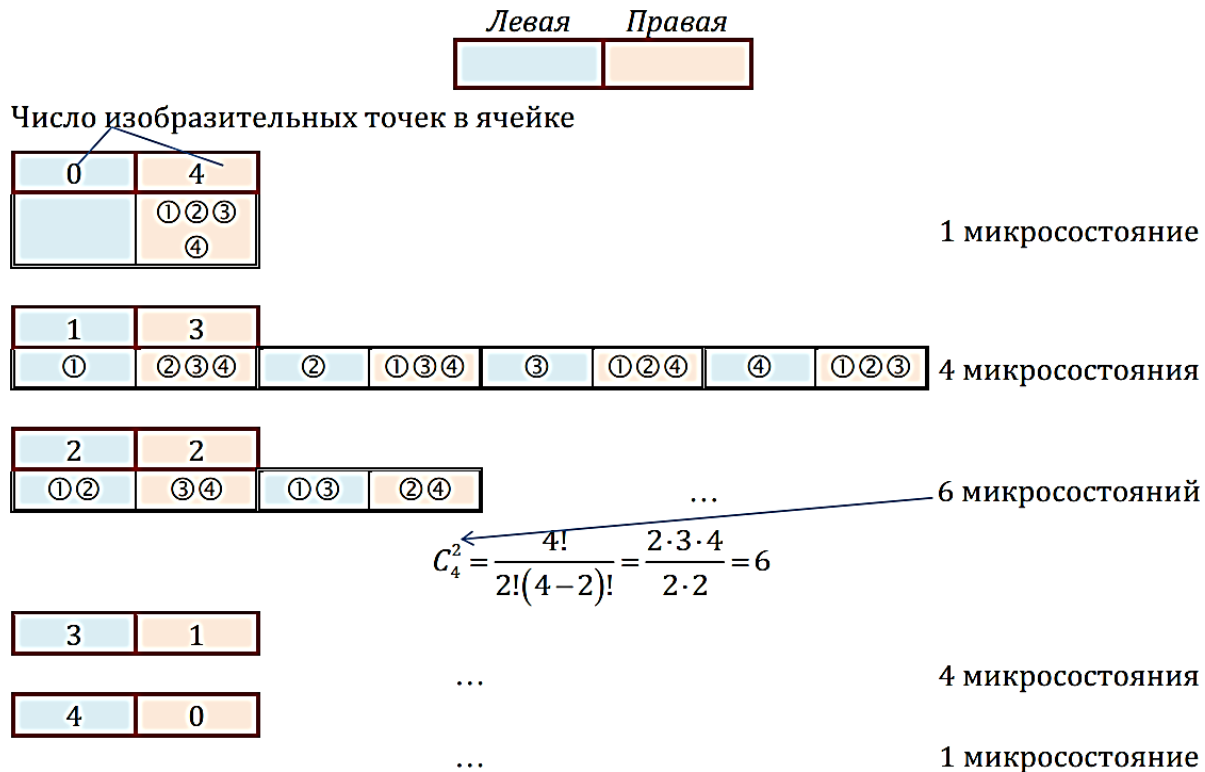
Равновесному состоянию соответствует макросостояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний (статистический вес W_{max}).

Любая замкнутая термодинамическая система стремится к состоянию с максимальной термодинамической вероятностью.

Любой самопроизвольный термодинамический процесс идёт в сторону возрастания термодинамической вероятности

Энтропия. Второе начало

Распределение четырёх изобразительных точек по двум фазовым ячейкам



Энтропия. Второе начало

Макросостояние		Число микросостояний = = статистический вес макросостояния	Вероятность макросостояния
левая ячейка	правая ячейка		
0	4	1	1/16
1	3	4	1/4
2	2	6	3/8
3	1	4	1/4
4	0	1	1/16

Статистический вес макросистемы

$$W_0 = 16 = 2^4 = n^N$$

Распределение десяти изобразительных точек по двум фазовым ячейкам

$$W_0 = 2^{10} = 1024$$

Распределение 10^{25} изобразительных точек по двум фазовым ячейкам

$$W_0 = 2^{10^{25}}$$

имеются две термодинамические системы, имеющие статистические веса W_1 и W_2

Статистический вес объединённой системы (термодинамическая вероятность не обладает свойством аддитивности)

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Аддитивная величина — логарифм термодинамической вероятности

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Энтропия — мера неупорядоченности термодинамической системы

$$S = k \ln W$$

II начало термодинамики указывает *направление* протекания термодинамических процессов. Оно не следует из фундаментальных физических законов

- 1.** В замкнутой (изолированной) термодинамической системе все процессы идут в сторону возрастания энтропии.
- 2.** Невозможен термодинамический процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому.
- 3.** Невозможен *вечный двигатель II рода*, т. е. двигатель, который превращал бы всё подведённое к нему тепло в работу без каких-либо изменений в других телах

В неизолированной системе энтропия может как возрастать, так и убывать

Обратимые процессы идут при максимальной энтропии

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обрат}} \qquad S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обрат}}$$

В необратимом процессе $dS > \frac{\delta Q}{T}$, так как приращение энтропии обусловлено двумя процессами — подводом тепла и переходом системы к равновесному состоянию.

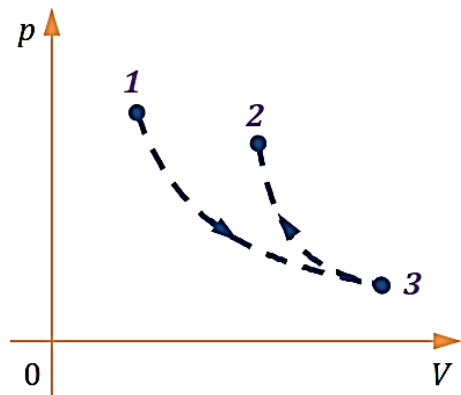
Равновесный адиабатный процесс — **изоэнтропический** процесс

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS \rightarrow 0$$

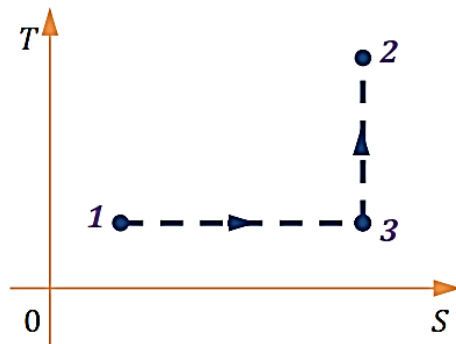
Энтропия. Второе начало

Изменение энтропии идеального газа

возможны два обратимых процесса — квазистатический адиабатный и изотермический процессы



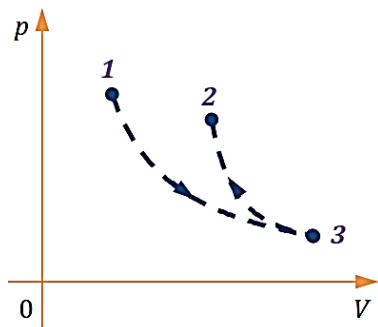
а



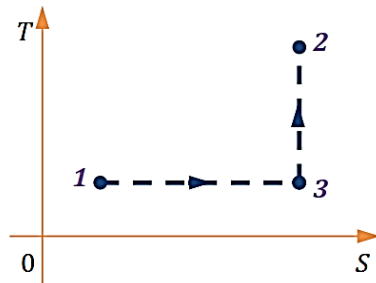
б

1-3 — изотермический процесс,
3-2 — адиабатный процесс.

Энтропия. Второе начало



а



б

$$\Delta S = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обрат}} = \int_1^3 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_3^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^3 \frac{\delta Q}{T_1}$$

$$\delta Q = \delta Q_{13} = \delta A = p dV, \quad pV = p_1 V_1 \Rightarrow p = \frac{p_1 V_1}{V}$$

Энтропия. Второе начало

$$\Delta S = \int_1^3 \frac{\delta Q}{T_1} \quad \delta Q = p dV \quad p = \frac{p_1 V_1}{V}$$
$$\Delta S_{12} = \int_1^3 \frac{p dV}{T_1} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \int_1^3 \frac{dV}{V} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left(\frac{V_3}{V_1} \right)$$

$$\begin{cases} p_1 V_1 = p_3 V_3 \\ p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \end{cases}$$

$$V_3^{\gamma-1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{V_2^\gamma}{V_1} \Rightarrow V_3 = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V_2^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{V_1^{\frac{1}{\gamma-1}}}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{12} &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V_2^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{V_1^{\frac{1}{\gamma-1}+1}} \right] = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V_2^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{V_1^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \right] = \\ &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \frac{1}{\gamma-1} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \frac{p_1 V_1}{T_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)\end{aligned}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \nu R$$

$$\Delta S_{12} = \frac{\nu R}{\gamma-1} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \nu R \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = C_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + C_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

III начало термодинамики (тепловой закон Нернста): при стремлении к нулю термодинамической температуры энтропия термодинамической системы стремится к нулю.

Другая формулировка: абсолютный нуль недостижим.

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)$$

Из закона Нернста следует, что для любой термодинамической системы

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = 0$$

ИТМО



**Спасибо
за внимание!**

it's **MO** *re than a*
UNIVERSITY

nnkhvastunov@itmo.ru