

План лекции:

1. Взаимодействие системы с окружающей средой. Уравнение первого закона термодинамики
2. Основные термодинамические процессы
3. Основные положения второго закона
4. Термодинамические циклы. Цикл Карно
5. Энтропия (физический смысл энтропии)
6. Изменение энтропии газа в термодинамических процессах

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИСТЕМЫ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ. УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим **закрытую термодинамическую систему**.

При взаимодействии системы с окружающей средой, в ходе процесса ее состояние изменится; это изменение состояния вызовет изменение внутренней энергии, которое определяется разностью:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1)$$

Если система находится в **абсолютно жесткой оболочке, но не является теплоизолированной**, то может происходить теплообмен с окружающей средой. Количество теплоты Q , полученное системой из окружающей среды, увеличит на такую же величину ее внутреннюю энергию:

$$\Delta U = Q. \quad (2)$$

В термодинамике принято теплоту, полученную системой, считать положительной, а отдаваемую — отрицательной.

Если система находится в **свободно расширяющейся теплоизолированной оболочке**, то вследствие увеличения объема система воздействует на окружающую среду, преодолевая внешнее давление, или, наоборот, уменьшает свой объем под влиянием внешнего давления. При расширении системы ею производится работа вследствие убыли внутренней энергии системы, а при сжатии работа внешних сил идет на увеличение внутренней энергии системы.

$$\Delta U = -L \quad (3)$$

Принято работу, производимую системой, считать положительной, а работу, расходуемую окружающей средой на сжатие системы, — отрицательной.

Если в процессе взаимодействия системы и окружающей среды **возможна передача энергии, как в виде теплоты, так и в виде механической работы**, то уравнение происходящего процесса имеет вид:

$$\Delta U = Q - L \quad (4)$$

Уравнение первого закона термодинамики выражает те изменения, которые вызываются в термодинамической системе при подводе к ней некоторого количества энергии.

Если системе массой m , сообщить некоторое количество теплоты dQ , то это приведёт к изменению её температуры и объема. При этом изменится внутренняя энергия системы, dU и газ совершит работу против внешних сил dL .

Запишем дифференциальное уравнение баланса энергии:

$$dQ = dU + dL \quad (5)$$

или на единицу массы и с учётом $dL = pdV$:

$$mdq = m \cdot du + m p \cdot dv \quad \text{или} \quad dq = du + p \cdot dv \quad (6)$$

Т.к. для идеального газа внутренняя энергия однозначно определяется его температурой (см. Лекцию №1), то можно записать:

$$dq = c_v dT + pdv \quad (7)$$

Или, используя определение энтальпии газа:

$$dq = c_p dT - vdp \quad (8)$$

В математическое выражение первого закона термодинамики входят величины, характеризующие тепловое состояние рабочего тела (термодинамической системы) и изменение его в термодинамическом процессе.

Внутренняя энергия и энтальпия определяют запас энергии в рабочем теле (системе) и имеют в каждом состоянии вполне определенное значение. Обе величины являются функциями состояния, а du и dh полными дифференциалами этих функций. Изменение этих величин в процессе равно разности их значений в конечном и начальном состояниях. Внутренняя энергия и энтальпия являются аддитивными величинами.

Для газа с постоянной теплоёмкостью изменение внутренней энергии и энтальпии в процессе можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta U = mc_v (T_2 - T_1); \quad \Delta H = mc_p (T_2 - T_1) \quad (9)$$

В процессе изменения состояния рабочее тело, увеличивая свой объем, производит работу по преодолению внешних сил, действующих на него. Такая работа носит название **работы расширения**.

Если в процессе изменения состояния газ уменьшает свой объем, то это происходит под воздействием внешнего давления, и работу, совершаемую над газом, называют **работой сжатия**.

Работа газа определяется уравнением:

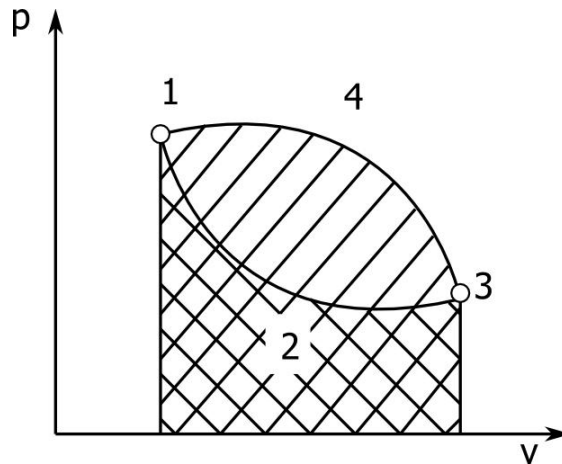
$$dL = pdV \quad \text{или} \quad L = \int_1^2 pdV = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (10)$$

2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Рассмотрим в общем виде термодинамический процесс перехода системы из одного состояния в другое при взаимодействии с окружающей средой. Если взять систему координат $p-V$, то процесс, определяемый условием $p = f(V)$, изобразится в виде кривой 1-2-3. Обратный процесс в виде кривой 3-4-1.

Работа расширения газа в процессе изменения состояния от точки 1 до точки 3 равна площади, под кривой процесса 1-2-3. Для процесса, изображенного кривой 3-4-1,

работа будет определяться площадью под этой кривой. Если в процессе система возвращается в своё первоначальное состояние, то работа системы в процессе будет являться площадью замкнутого цикла.



Если при переходе из одного состояния в другое система проходит ряд равновесных состояний, а изменение параметров системы при этом бесконечно малы, то такой процесс называется **равновесным**.

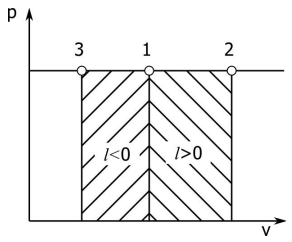
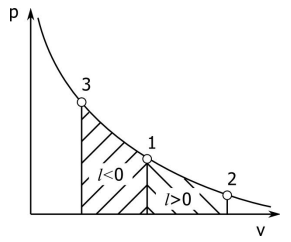
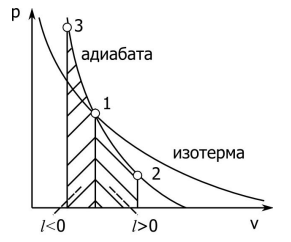
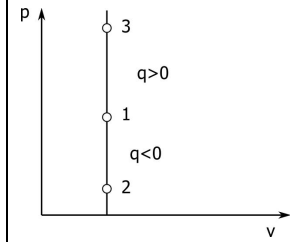
Равновесные процессы могут одинаково идти в противоположных направлениях, так как для изменения направления достаточно только на бесконечно малую величину изменить давление или температуру газа или окружающей среды. Такое свойство равновесных процессов называется **обратимостью**. При обратном направлении обратимого процесса газ последовательно проходит те же состояния, которые он проходил в прямом процессе.

Обратимые процессы - это чисто теоретические процессы; действительные процессы всегда в большей или меньшей степени не обратимы, т. е. они могут идти самостоятельно только в одном направлении.

Газ всегда вытекает из резервуара в окружающее пространство, если в этом пространстве давление ниже, чем в резервуаре. Для подачи газа в резервуар необходимо использовать компрессоры, потребляющие извне механическую работу.

Теплота может переходить только от горячего тела к холодному, но для обратного направления теплового потока необходимо применение холодильных машин, которые, получая извне механическую работу, заставляют теплоту перетекать от холодного тела к горячему.

Изобарный процесс	Изотермический процесс	Адиабатный процесс	Изохорный процесс
$p = \text{const}$	$T = \text{const}$	$p v^k = \text{const}$, где $k = c_p / c_v$	$v = \text{const}$
$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$	$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k = \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$
$l = p(v_2 - v_1)$ $l = R(T_2 - T_1)$	$l = RT \ln(v_2/v_1)$ $l = RT \ln(p_1/p_2)$	$l = c_v(T_1 - T_2)$	$l = 0$
$q = c_p(T_2 - T_1) =$ $= h_2 - h_1$	$q = l$	$q = 0$	$q = c_v(T_2 - T_1)$

			
<p>На $p-v$ диаграмме изобарный процесс изображается прямой линией параллельной оси абсцисс.</p> <p>Если газ в процессе испытывает расширение, то его работа положительна, если в сторону сжатия, то отрицательна.</p>	<p>На $p-v$ диаграмме кривая процесса представляется уравнением $pv = \text{const}$, т.е. гиперболой, для которой оси координат являются асимптотами.</p> <p>Вся подведенная теплота превращается в работу расширения газа и обратно, вся работа, затраченная на сжатие газа, должна быть отведена в окружающую среду в форме теплоты.</p>	<p>Адиабата, представляя собой гиперболу высшего порядка (так как $k > 1$), на $p-v$ диаграмме изображается более крутой кривой, чем изотерма.</p> <p>В этом процессе вся совершаемая газом работа получается за счет уменьшения его внутренней энергии и, наоборот, вся работа, затраченная на сжатие газа, идет на увеличение внутренней энергии.</p>	<p>На $p-v$ диаграмме изохора представляется прямой, параллельной оси давлений.</p> <p>Направление процесса из начальной точки характеризует увеличение внутренней энергии и нагрев газа, а вниз - охлаждение путем отвода теплоты в окружающую среду.</p>

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА

Первый закон термодинамики представляет собой математическое выражение общего закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы.

Он определяет любые взаимные превращения энергии (работы) и позволяет рассчитать параметры состояния системы при протекании различных термодинамических процессов. Но этот закон не накладывает ограничений на направление протекания процессов. В частности согласно первому закону термодинамики равновозможен процесс переноса тепла от горячего тела к холодному и от холодного тела к горячему.

Между тем реальные процессы необратимы, так как они самопроизвольно идут только в одном направлении: теплота идет от горячего тела к холодному, газ вытекает только из резервуара с высоким давлением в окружающее пространство и т. п.

Основное положение второго закона термодинамики составляет утверждение о **невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии.**

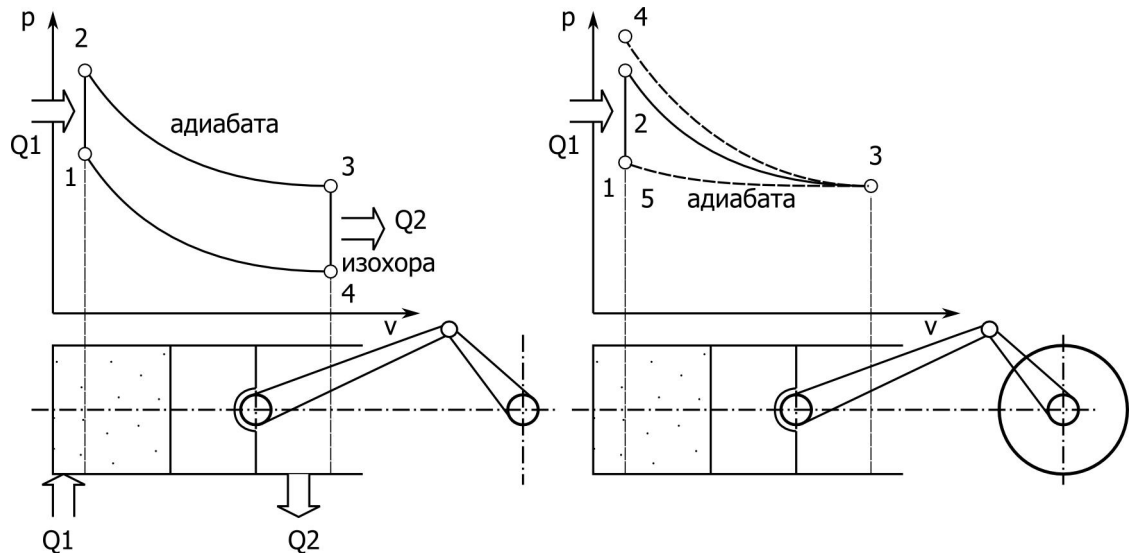
Формулировка второго закона термодинамики, данная Планком, звучит так:

«Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара».

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ. ЦИКЛ КАРНО

При рассмотрении второго закона чаще всего исходят из постулатов, основанных на частных соображениях о работе тепловых двигателей.

Тепловые двигатели работают таким образом, что газ (**рабочее тело**) расширяется в результате получения теплоты Q_1 от источника, имеющего высокую температуру. Для того чтобы вернуться в первоначальное состояние, можно снова сжать рабочее тело, но при этом полезная работа получена не будет. Для получения полезной работы необходимо в процессе расширения понизить давление газа путем отвода от него части теплоты Q_2 к источнику с более низкой температурой.



Согласно формулировке Планка нельзя, получив теплоту из некоторого резервуара, превратить ее в работу без компенсирующих процессов: отвод теплоты в холодильник или же затрата работы.

В тепловом двигателе из нагревателя с высокой температурой подводится теплота Q_1 , а отводится в холодильник с низкой температурой теплота Q_2 ; полученная работа расширения $L_{\text{расш}}$ определяется пл. под кривой 23, затраченная на сжатие работа $L_{\text{сж}}$ эквивалентна пл. под кривой 14.

В результате осуществления этих процессов рабочее тело прошло через ряд последовательных изменений состояния и вернулось к исходному, т. е. совершило замкнутый круговой процесс – **термодинамический цикл**.

Полезная работа двигателя за цикл равна разности работ расширения и сжатия:

$$L_{\text{ц}} = L_{\text{расш}} - L_{\text{сж}} \quad (11)$$

С другой стороны, в работу превращается $Q_1 - Q_2$ теплоты, следовательно:

$$L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2 \quad (12)$$

Степень совершенства преобразования теплоты в работу в цикле оценивается отношением полученной работы $L_{\text{ц}}$ к подведенной теплоте Q_1 . Это соотношение называют термическим КПД:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (13)$$

Так как отводимая от рабочего тела машины теплота Q_2 не может равняться нулю, то η , всегда меньше 1.

Второй закон исключает возможность построения «вечного двигателя второго рода», который бы совершал работу за счет энергии тел, находящихся в тепловом равновесии, подобно тому, как первый закон термодинамики исключает возможность построения «вечного двигателя первого рода», который бы совершал работу «из ничего», без внешнего источника энергии. **Не возможность построения «вечного двигателя второго рода» называют принципом Карно**

Рассмотренный выше цикл называется прямым. В таких циклах теплота превращается в работу (работа расширения больше работы сжатия). По прямым циклам работают **тепловые двигатели** (двигатели внутреннего сгорания, газотурбинные установки, паровые машины, ракетные двигатели).

Если цикл, изображенный на рисунке, представить протекающим в обратном направлении 4-3-2-1, то для его осуществления необходимо затратить работу, эквивалентную площади цикла. При этом от холодного источника будет передаваться рабочему телу теплота Q_2 , а нагревателю - теплота Q_1 .

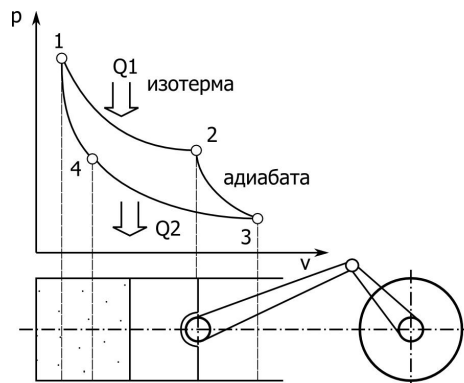
Таким образом, при затрате извне работы (компенсирующий процесс) теплота будет перетекать от холодного источника к горячему. По обратному циклу работают **тепловые насосы и холодильные машины**, где на осуществление обратного цикла затрачивается работа (работа сжатия больше работы расширения).

Для оценки работы **холодильных машин** применяется так называемый холодильный коэффициент, определяемый отношением полезной теплоты Q_2 , отнятой от холодного источника ограниченной емкости к затраченной работе:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (14)$$

В холодильной машине теплота Q_2 выбрасывается в окружающую среду - источник неограниченной емкости.

Цикл, дающий максимальное значение термического к. п. д. (при определенных температурах нагревателя и охладителя), носит название цикла Карно



Цикл Карно представлен на рисунке в виде кругового процесса 1-2-3-4-1. Этот цикл состоит из адиабат 2-3 и 4-1 и изотерм 1-2 и 3-4. Проследим процессы, происходящие с рабочим телом в этом цикле. Рабочее тело обладает свойствами идеального газа.

Процесс 1-2 (Изотермическое расширение)	Процесс 2-3 (Адиабатическое расширение)	Процесс 3-4 (Изотермическое сжатие)	Процесс 2-3 (Адиабатическое сжатие)
Газ совершает работу, вся теплота, подводимая к газу, расходуется на совершение этой работы: $L_{12} = Q_1 = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	Газ совершает работу за счёт убыли внутренней энергии, температура понижается: $L_{23} = \frac{mR(T_1 - T_2)}{k - 1}$ $Q_{23} = 0$	Над газом совершается работа, в охладитель отводится теплота эквивалентная работе сжатия: $L_{34} = Q_2 =$ $= -mRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$	Газ сжимается, температура повышается: $L_{41} = -\frac{mR(T_1 - T_2)}{k - 1}$ $Q_{41} = 0$

Работа цикла определяется суммой работ на всех участках:

$$L_{\text{ц}} = mR \left(T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \right) = Q_1 - Q_2 \quad (15)$$

Из полученного выражения для работы и выражения для Q_1 следует, что термический КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (16)$$

Термический КПД цикла Карно зависит только от температуры горячего и холодного источника, при этом КПД тем выше, чем больше разность температур $T_1 - T_2$. $\eta = 1$ в практически недостижимых случаях $T_2 = 0$ или $T_1 = \infty$.

5. ЭНТРОПИЯ (ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТРОПИИ)

Для любого цикла имеем:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (17)$$

Для обратимого цикла Карно имеем:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (18)$$

Приравнявая эти величины можно получить:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (19)$$

Величину $\frac{Q}{T}$ называют **приведённой теплотой**.

Можно доказать, что полученное равенство верно не только для цикла Карно, но и для любого обратимого цикла. Пусть имеется обратимый цикл, представленный на рисунке. Проводим ряд близко расположенных адиабат, которые разобьют цикл на большое количество элементарных циклов, состоящих из 2 адиабат и 2 весьма малых отрезков кривой, ограничивающих цикл. Изменение температуры по отрезкам кривой весьма мало и может быть сделано сколь угодно малым при увеличении количества

адиабат; поэтому в каждом элементарном цикле можно отрезки кривой заменить отрезками изотерм и представить исследуемый цикл в виде большого количества элементарных циклов Карно.



При бесконечном увеличении количества проведенных адиабат отрезки изотерм сольются в одну кривую, представляющую собой контур цикла, и в пределе получим:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (20)$$

Это уравнение называется **интегралом Клаузиуса**.

Для необратимых циклов $\eta^{\text{необр}} < \eta^{\text{обр}}$ исходя из этого можно получить:

$$\left(\oint \frac{dQ}{T} \right)^{\text{необр}} < 0 \quad (21)$$

Из математики известно, что если интеграл, взятый по контуру замкнутой кривой, равен 0, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции. Следовательно dQ/T , представляет собой полный дифференциал функции, которая в термодинамике получила название **энтропии** - S :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (22)$$

Это соотношение представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых процессов. **Энтропия представляет собой параметр, определяющий состояние газа, и является функцией состояния.**

В общем виде для обратимых и необратимых процессов:

$$\frac{dQ}{T} \leq dS \quad (23)$$

Энтропия адиабатно замкнутой системы при обратимых процессах остается без изменения, а при необратимых увеличивается. Таким образом, энтропия такой системы никогда не может уменьшаться.

$$\boxed{dS \geq 0} \quad (24)$$

Физический смысл энтропии.

Свойство энтропии возрастать в необратимых процессах, да и сама необратимость находятся в противоречии с обратимостью всех механических движений и поэтому физический смысл энтропии не столь очевиден, как, например, физический смысл внутренней энергии.

Переход из неравновесного состояния в равновесное представляет собой переход из состояния, которое может осуществляться меньшим числом способов, в состояние, осуществляемое большим числом способов. Наиболее вероятным для замкнутой системы будет то состояние, которое осуществляется наибольшим числом способов, т. е. состояние теплового равновесия. В то же время маловероятным был бы самопроизвольный выход системы из состояния равновесия.

Необратимые процессы протекают так, что система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное, причем беспорядок в системе увеличивается. **Следовательно, энтропия является мерой беспорядка в системе.**

С принципом возрастания энтропии в замкнутых системах связаны представления о «тепловой смерти Вселенной», выдвинутые Клаузиусом, который утверждал: «**Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму**». Отсюда - вывод о достижении в результате односторонних процессов, протекающих в природе, конечного состояния равновесия, в котором энтропия мира максимальна и Вселенная погибает от тепловой смерти.

6. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ГАЗА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Изохорный процесс:	Изобарный процесс:	Изотермический процесс:	Адиабатный процесс:
$\Delta s = c_v \ln \frac{p_2}{p_1}$ $\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta s = c_p \ln \frac{v_2}{v_1}$ $\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{v_2}{v_1}$ $\Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\Delta s = 0$ $s = \text{const}$