

# Лекция 16

**Обратимые и необратимые  
процессы.**

**Циклы.**

**Понятие энтропии.**

**Закон возрастания энтропии.**

**Второе начало термодинамики.**

**Третье начало термодинамики.**

Равновесным называется состояние, при котором термодинамические параметры (температура, давление) одинаковы во всех точках системы.

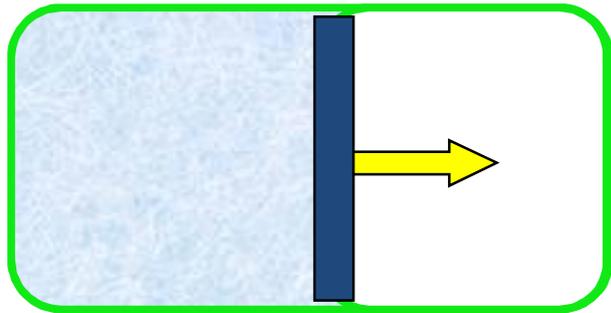
Система, совершая термодинамический процесс, проходит через ряд равновесных состояний. Это возможно, если скорость процесса намного меньше скорости релаксации системы. Такой процесс называется квазистатическим.

Обратимый процесс - процесс, который возможно осуществить в обратном направлении, последовательно повторяя в обратном порядке все промежуточные состояния прямого процесса, при этом термодинамическая система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, а окружающая среда не содержит макроскопических изменений.

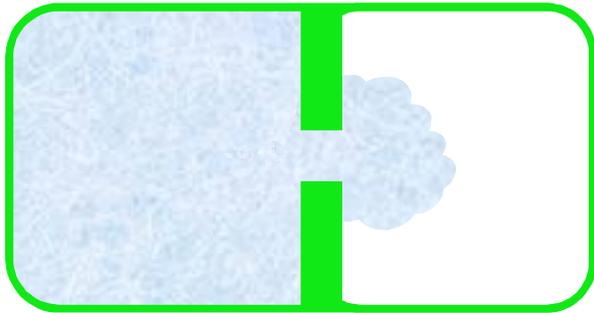
Обратимым процессом может быть только равновесный (квазистатический) процесс.

Все остальные процессы являются необратимыми.

# Обратимые и необратимые термодинамические процессы



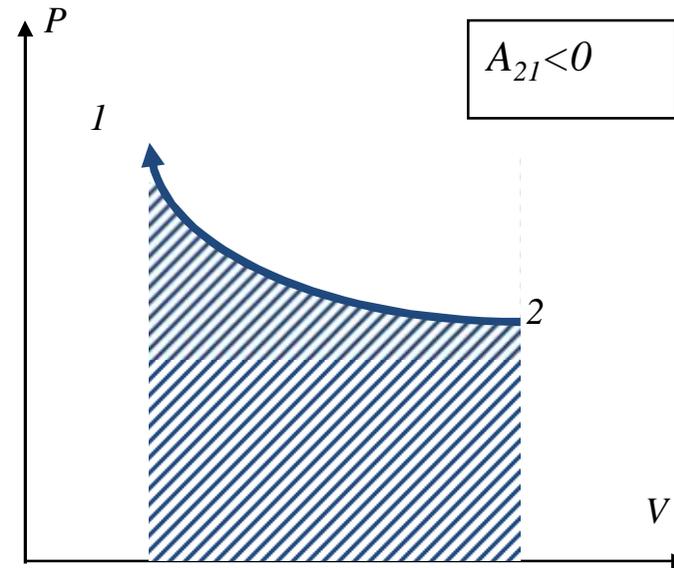
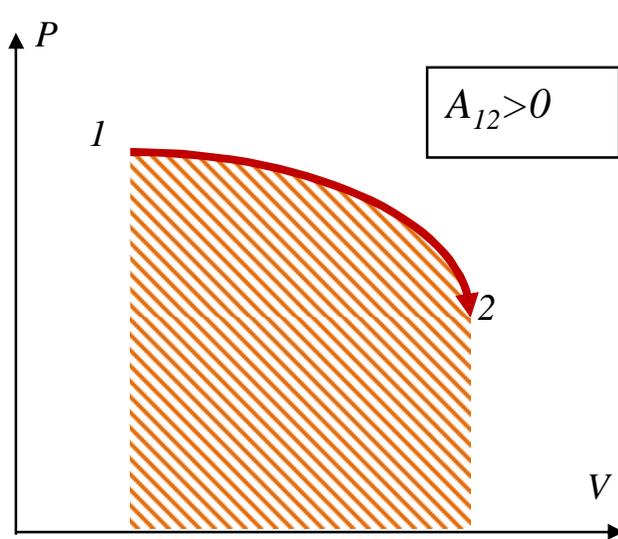
Обратимый процесс



Необратимый процесс

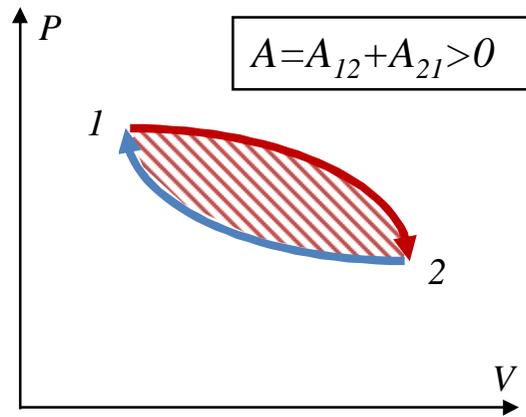
Реальные тепловые процессы необратимы (трение, диссипация энергии, тепловые потери и т.д.). Обратимый процесс - идеализация (модель), подобная модели материальной точки в механике.

# Процесс сжатия-расширения газа

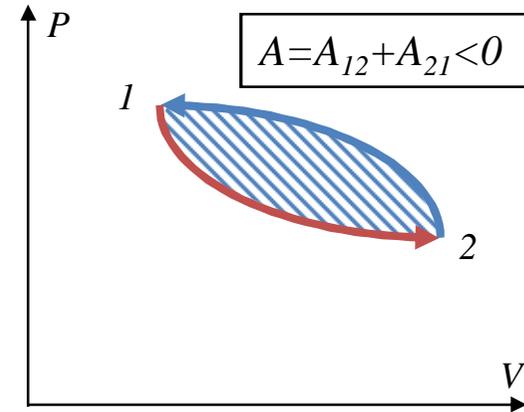


$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

# Круговой процесс



прямой



обратный

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

$$Q_1 = A_{12} + \Delta U_{12}$$

$$Q_2 = A_{21} + \Delta U_{21}$$

$$\Delta T_{12} = -\Delta T_{21}$$

$$\Delta U_{12} = -\Delta U_{21}$$

$$A = Q_1 - Q_2$$

*Тепловая машина – циклически действующее устройство, преобразующее внутреннюю энергию в механическую работу.*

*Холодильная машина – циклически действующая установка, в которой теплота от менее нагретого тела переносится к более нагретому, за счет работы внешних сил.*

## Коэффициент полезного действия тепловой машины

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

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

Повышение КПД тепловой машины важная инженерная и экономическая задача. Возможно создать тепловую машину с коэффициентом полезного действия равным единице? Можно всю энергию, полученную от нагревателя, преобразовать в полезную работу? Тепловая машина, обладающая такими характеристиками, получила название - вечный двигатель второго рода.

# Второе начало термодинамики

*Томсон и Планк:* Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого было бы охлаждение теплового резервуара и превращение полученного количества теплоты в работу.

*Клаузиус:* Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии в форме тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

# Термодинамическая энтропия

Приведенная теплота и ее свойства

$$\frac{dQ}{T}$$

В любом обратимом круговом процессе для приведенной теплоты интеграл по замкнутому контуру равен нулю

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

Приведенная теплота есть полный дифференциал некоторой функции состояния системы и не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние

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

Эта функция состояния термодинамической системы получила название энтропии

$S$

# Термодинамическая энтропия

Физический смысл имеет лишь изменение энтропии при переходе системы из одного состояния в другое

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Энтропия составной системы равна сумме энтропий составляющих частей, то есть энтропия аддитивна.

# Принцип возрастания энтропии

**Клаузиус:** В изолированных системах энтропия либо возрастает (в необратимых процессах), либо остается постоянной (в обратимых процессах)

$$\Delta S \geq 0$$

Принцип возрастания энтропии вытекает из второго начала термодинамики. Если система открытая, то ограничений на изменение энтропии нет.

# Энтропия идеального газа

$$PV = RT \quad dU = c_v dT \quad dA = PdV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad dQ = dA + dU$$

Подставляя в первое начало термодинамики внутреннюю энергию и работу, разделим уравнение на температуру,

$$\frac{dQ}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$S = c_v \ln T + R \ln V + const$$

# Изопроцессы

$$S = c_v \ln T + R \ln V + const$$

Изотермический процесс

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изохорический процесс

$$\Delta S = \nu c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

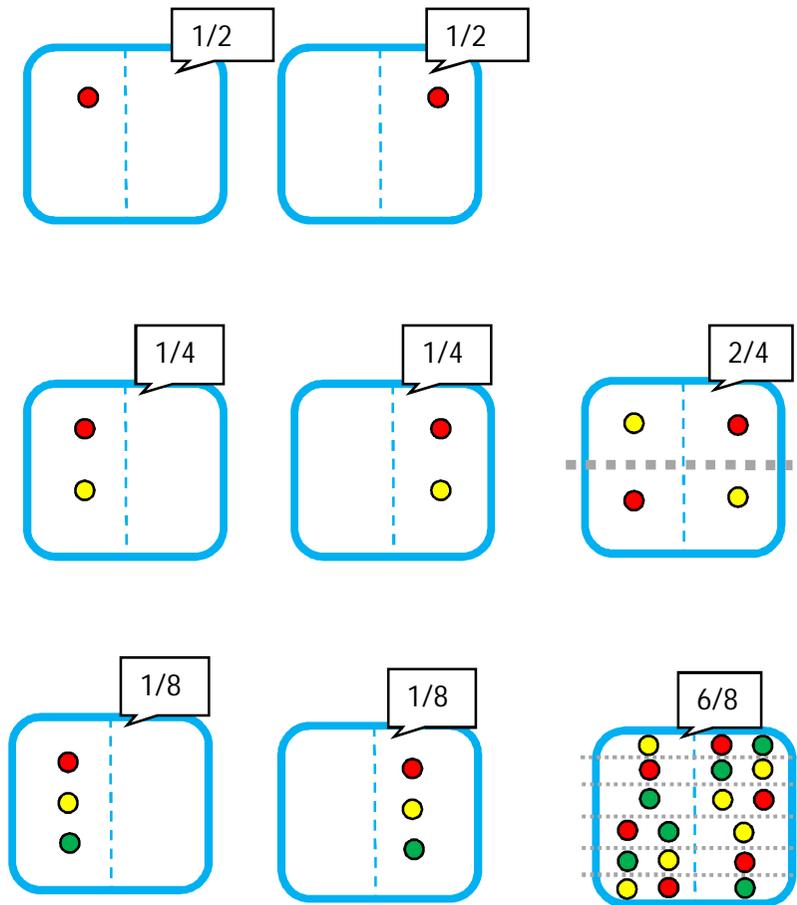
Изобарический процесс.

$$\Delta S = \nu (c_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Адиабатический процесс

$$\Delta S = 0$$

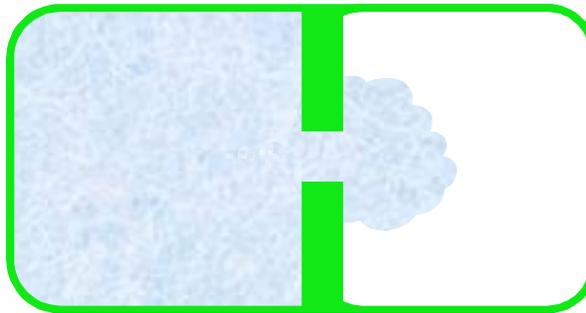
# Энтропия и вероятность



Вероятность состояний

$$W = \left( \frac{V}{V_0} \right)^N$$

$$W = \left( \frac{V}{V_0} \right)^N$$



Законы механики не запрещают молекулам газа, расширившегося в пустую часть сосуда, вернуться в исходное состояние. На практике такое событие не наблюдаемо, поскольку вероятность крайне мала.

# Формула Больцмана

При расширении газа в свободную от него часть сосуда возрастает энтропия и вероятность состояния. Больцман предположил, что между этими параметрами существует взаимно однозначная универсальная связь

$$S = f(W)$$

Пусть имеются две независимые подсистемы, тогда для каждой из них справедливо

$$S_1 = f(W_1)$$

$$S_2 = f(W_2)$$

Поскольку подсистемы независимы, то вероятность состояния в случае их объединения есть произведение вероятностей

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2$$

Энтропия аддитивна, поэтому

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

$$f(W_{12}) = f(W_1) + f(W_2)$$

Положим, что вероятности состояния подсистем могут меняться так, что их произведение остается постоянным

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2 = \text{const}$$

$$f(W_1) + f(W_2) = \text{const}$$

$$W_1 \cdot dW_2 + dW_1 \cdot W_2 = 0$$

$$df(W_1) = -df(W_2)$$

$$\frac{dW_1}{W_1} = -\frac{dW_2}{W_2}$$

$$W_1 \frac{df(W_1)}{dW_1} = -W_2 \frac{df(W_2)}{dW_2}$$

$$W_1 \frac{df(W_1)}{dW_1} = -W_2 \frac{df(W_2)}{dW_2}$$

Поскольку никаких ограничений на соотношение вероятностей подсистем не накладывалось, то справедливо утверждение, что полученное дифференциальное уравнение справедливо для любых значений вероятностей. А раз так, то правая и левая части уравнения не изменяются при изменении аргумента. Поэтому

$$W \frac{df(W)}{dW} = \text{const}$$

В силу универсальности вывода константа одинакова для любых систем

$$df(W) = k \frac{dW}{W} \longrightarrow S = k \ln W + \text{const}$$

# Формула Больцмана

Если вместо математической вероятности  $W$ , нормированной на единицу, использовать термодинамическую вероятность состояния  $G$ , нормированную так, что вероятность есть целое положительное число, то константу интегрирования можно положить равной нулю. Тогда, формула Больцмана, связывающая энтропию и термодинамическую вероятность состояния системы, имеет вид

$$S = k \ln G$$

Можно показать, что универсальная постоянная  $k$  есть постоянная Больцмана, имеющая численное значение, определенное экспериментально  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

Изолированная система при протекании в ней необратимых процессов самопроизвольно переходит из менее вероятного состояния в более вероятное состояние. В соответствии с формулой Больцмана это приводит к возрастанию энтропии. Энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Вероятностная трактовка энтропии кардинально меняет принцип возрастания энтропии. Теряя свой абсолютный характер, он становится статистическим законом.

## Теорема Нернста (третье начало термодинамики)

Кристаллическая решетка при абсолютном нуле представляет собой идеальную упорядоченную систему. Она может быть реализована единственным способом путем размещения частиц в узлах кристаллической решетки.

В общем случае можно утверждать, что в равновесных системах при стремлении температуры к абсолютному нулю число квантово-механических состояний сокращается до одного

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$