

Тема 2.2. Термодинамика идеального газа

Первое начало термодинамики

Рассмотрим произвольную термодинамическую систему, которая взаимодействует с внешними телами и переходит из состояния с внутренней энергией U_1 в состояние с внутренней энергией U_2 . Каковы бы ни были конкретные особенности процесса взаимодействия системы с внешними телами, изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ происходит за счет двух процессов: получения тепла Q и совершения системой работы A . При получении некоторого количества тепла Q внутренняя энергия системы возрастает: $\Delta U > 0$, при совершении системой работы A внутренняя энергия убывает: $\Delta U < 0$. По закону сохранения энергии

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A. \quad (4.41)$$

Таким образом, теплота, сообщенная системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы против внешних сил.

Соотношение (4.41) носит название первого начала или первого закона термодинамики.

Для бесконечно малого процесса

$$dQ = dA + dU.$$

Из (4.41) следует, что при $\Delta U = 0$ и $Q = 0$ работа $A = 0$. Это значит, что невозможен такой процесс, единственным результатом которого является совершение работы без каких-либо изменений в других телах. Двигатель, в котором мог бы осуществиться такой процесс, называется вечным двигателем первого рода.

Таким образом, из первого начала термодинамики следует, что вечный двигатель первого рода невозможен.

В заключение отметим, что внутренняя энергия характеризует состояние термодинамической системы, а теплота и работа характеризуют процесс, в результате которого меняется состояние системы.

Работа объемного расширения

Пусть газ находится в цилиндре под поршнем. Поршень оказывает на газ равномерное давление P . Газ расширяется от объема V до объема $V+dV$, поднимая поршень на высоту dh . Если S - площадь поршня, то $dV = Sdh$. Элементарная работа объемного расширения, совершаемая газом при подъеме поршня на высоту dh , равна $dA = F \cdot dh = PSdh = PdV$. Полная работа расширения от объема V_1 до объема V_2

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV . \quad (4.42)$$

Работа, совершаемая газом, считается положительной: $dA > 0$, при этом $dV > 0$ и газ расширяется. Работа, совершаемая над газом внешними силами, считается отрицательной: $dA < 0$, при этом $dV < 0$ и газ сжимается.

Изобразим графически работу объемного расширения. Пусть изменение давления P при расширении газа изображается кривой AB (рис. 4.12). При увеличении объема на dV газ совершает работу $dA = PdV$, численно равную площади заштрихованного прямоугольника 1234. Полная работа газа при расширении от объема V_1 до объема V_2 :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV .$$

Она численно равна площади фигуры V_1ABV_2 , ограниченной кривой AB , осью абсцисс и ординатами, проведенными через точки V_1 и V_2 .

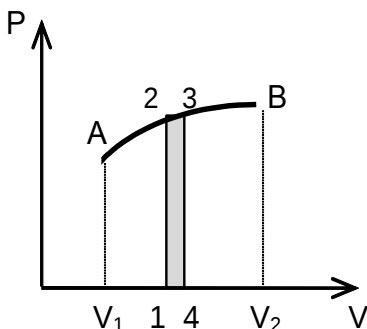


Рис. 4.12

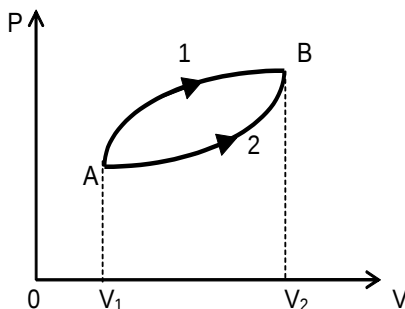


Рис. 4.13

Покажем, что работа объемного расширения зависит от вида процесса расширения.

Пусть газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 сначала в процессе $A1B$, затем в процессе $A2B$ (рис. 4.13). Работа A_1 , совершаемая в процессе $A1B$, численно равна площади V_1A1BV_2 , работа A_2 в процессе $A2B$ — площади V_1A2BV_2 . Из рис. 4.13 видно, что площади фигур V_1A1BV_2 и V_1A2BV_2 не равны, поэтому $A_1 \neq A_2$, т.е. работа объемного расширения зависит от вида процесса расширения.

Количество теплоты. Теплоемкость

Теплоемкостью C_T тела называется количество теплоты, необходимое для нагревания тела на один кельвин:

$$C_T = \frac{dQ}{dT}. \quad (4.43)$$

Удельной теплоемкостью c называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы на один кельвин:

$$c = \frac{dQ}{mdT}. \quad (4.44)$$

Молярной теплоемкостью C_μ называется количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один кельвин:

$$C_{\mu} = \frac{dQ}{\nu dT},$$

где ν - число молей вещества.

Выразим dQ через C_T , c , C_{μ} :

$$dQ = C_T dT, \quad dQ = c \cdot m \cdot dT \quad dQ = C_{\mu} \cdot \nu \cdot dT.$$

Из сравнения полученных выражений найдем, что

$$C_T = c \cdot m = C_{\mu} \nu \quad \text{и} \quad c = C_{\mu} / M, \quad (4.45)$$

где M — молярная масса, а $\nu = m/M$.

Опыты показывают, что количество теплоты, необходимое для нагревания одной и той же массы газа, зависит от условий нагревания. На практике большое значение имеют два процесса нагревания — при постоянном давлении P и при постоянном объеме V . Поэтому наиболее употребительными являются теплоемкости при постоянном объеме c_V , $C_{\mu V}$ и при постоянном давлении c_P , $C_{\mu P}$.

Классическая теория теплоемкостей

Найдем молярную и удельную теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме, для чего рассмотрим изохорический ($V = \text{const}$) и изобарический ($P = \text{const}$) процессы.

При изохорическом процессе работа объемного расширения

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0,$$

так как $V = \text{const}$ и $dV = 0$.

Первое начало термодинамики $Q = \Delta U + A$ для этого процесса примет вид: $Q = \Delta U$. Молярная теплоемкость при

$$\text{постоянном объеме } C_{\mu V} = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{dU}{\nu dT}.$$

Принимая во внимание, что $U = \frac{i}{2} \nu RT$ (см (4.19)), а $dU = \frac{i}{2} \nu R dT$, получим, что молярная теплоемкость

$$C_{\mu V} = \frac{i}{2} R, \quad (4.46)$$

удельная теплоемкость $c_V = \frac{iR}{2M}$.

При изобарическом процессе ($P = \text{const}$) работа объемного расширения

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

и первое начало термодинамики $Q = \Delta U + A$ принимает вид:
 $Q = \Delta U + P(V_2 - V_1)$. Кроме того, из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что при $P = \text{const}$

$$P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1).$$

По определению $C_{\mu P} = \frac{dQ}{\nu dT} = \frac{dU}{\nu dT} + \frac{dA}{\nu dT} =$

$$= \frac{i}{2} R + \frac{\nu R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R.$$

Итак, молярная теплоемкость $C_{\mu P} = \frac{i+2}{2} R, \quad (4.47)$

удельная теплоемкость $c_P = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}$.

Из сопоставления (4.46) и (4.47) вытекает следующее:

1. Теплоемкости идеального газа не зависят от температуры.
2. Молярные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме связаны между собой соотношением

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + R. \quad (4.48)$$

Это соотношение называется уравнением Майера. Для удельных теплоемкостей это уравнение имеет вид:

$$c_p = c_v + R/M.$$

3. Для одноатомного газа $i = 3$

$$C_{\mu V} = \frac{3}{2} R, \quad C_{\mu P} = \frac{5}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \frac{5}{3} = 1,67.$$

Для двухатомного газа $i = 5$

$$C_{\mu V} = \frac{5}{2} R, \quad C_{\mu P} = \frac{7}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Для трехатомного и многоатомного газа $i = 6$

$$C_{\mu V} = 3R, \quad C_{\mu P} = 4R, \quad \gamma = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \frac{4}{3} = 1,33.$$

Мы рассмотрели классическую теорию теплоемкостей идеального газа.

Недостатки классической теории теплоемкостей.

Теплоемкость многоатомных газов

Опыты показывают, что значения теплоемкости, полученные классической теорией, хорошо согласуются с опытом только при не очень высоких и не очень низких температурах. Для одноатомных газов этот интервал температур более широк, чем для многоатомных газов.

При высоких и низких температурах теория приводит к ряду расхождений с опытом.

1. Согласно классической теории теплоемкость не зависит от температуры. Экспериментальные данные показывают, что для всех веществ, в том числе и для газов, теплоемкость растет с ростом температуры. Так, на рис. 4.14 приведена опытная зависимость молярной теплоемкости $C_{\mu V}$ двухатомного газа от

температуры T . Из рисунка видно, что $C_{\mu V} = \frac{5}{2}R$ наблюдается

только при средних температурах.

2. Для многоатомных газов численные значения теплоемкостей, рассчитанные по классической теории, плохо согласуются с экспериментальными значениями.

Эти расхождения объясняются тем, что при расчете теплоемкостей классическая теория не учитывала колебательные степени свободы, обусловленные смещением атомов в молекуле

относительно друг друга. В действительности $C_{\mu V} = \frac{i}{2}R + C_{\text{колеб}}$ и

$C_{\mu P} = \frac{i+2}{2}R + C_{\text{колеб}}$, причем при учете колебательных степеней

свободы необходимо принимать во внимание квантовый характер колебаний.

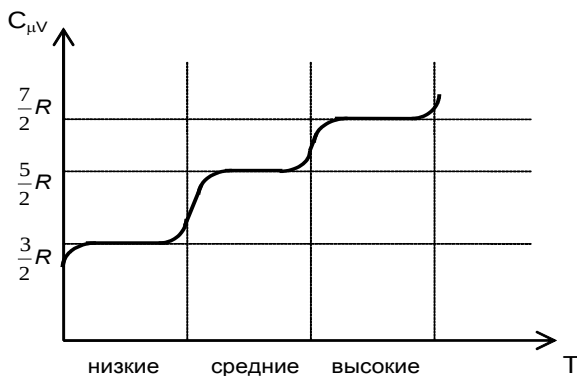


Рис. 4.14

С результатами опытов в широком интервале температур согласуется квантовая теория теплоемкостей, построенная Эйнштейном в 1905 г. и развитая Дебаем (см. п. 2.2). Здесь мы ограничимся качественным объяснением опытной зависимости $C_{\mu V}$ от температуры (см. рис. 4.14).

Квантовая теория показывает, что колебательное движение атомов влияет на теплоемкость только при очень высоких температурах. Известно, что при $T = 0$ К, когда прекращается всякое тепловое движение, колебания атомов сохраняются. Это так называемые нулевые колебания. Энергия их велика и при низких температурах не зависит от температуры. Поэтому они не вносят вклада в теплоемкость. Такой же характер колебания сохраняют не только при низких, но и при сравнительно высоких температурах. Например, у молекул двухатомных газов (H_2 , O_2 , N_2) колебания перестают быть нулевыми при температурах порядка нескольких тысяч градусов. При этих температурах $C_{\mu\nu}$ увеличивается до $\frac{7}{2} R$ за счет колебаний. При меньших температурах их вклад в теплоемкость быстро падает и при комнатных температурах практически отсутствует.

В области средних температур вклад в теплоемкость вносят поступательное и вращательное движения, поэтому $C_{\mu\nu} \approx \frac{5}{2} R$.

В области низких температур энергия вращательного движения из-за ее малости перестает зависеть от температуры. Поэтому вращательное движение не будет вносить вклад в теплоемкость, и теплоемкость двухатомного газа станет равной $\frac{3}{2} R$, как у одноатомного газа.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам идеального газа

Изопроцессами называются такие процессы, при которых один из параметров (P , V , T) остается постоянным.

1. Изохорический процесс: $V = \text{const}$.

Этот процесс осуществляется при нагревании или охлаждении газа в закрытом сосуде.

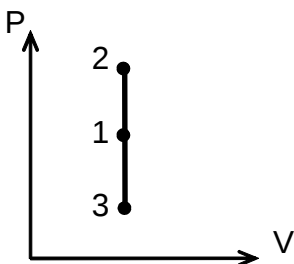


Рис. 4.15

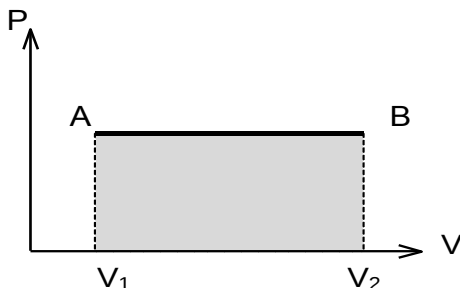


Рис. 4.16

На диаграмме (P,V) он изображается прямой, параллельной оси ординат (рис. 4.15).

Изохорический процесс происходит при постоянном объеме, значит, $dV = 0$, $dA = PdV = 0$ и $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$, т.е. при изохорическом процессе работа не совершается. Первое начало термодинамики $Q = \Delta U + A$ для этого процесса принимает вид:

$$Q = \Delta U,$$

т.е. все подводимое тепло идет на увеличение внутренней энергии газа.

Молярная теплоемкость при $V = \text{const}$ равна

$$C_{\mu V} = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \frac{\Delta U}{\nu \Delta T} = \frac{i}{2} R \quad (\text{срав. с (4.46)}).$$

Из предыдущего выражения следует, что

$$\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T. \quad (4.49)$$

Это соотношение справедливо для любых процессов идеального газа.

2. Изобарический процесс: $P = \text{const}$.

Газ, заключенный в сосуд со свободно перемещающимся поршнем, при нагревании и охлаждении совершает изобарический процесс.

На диаграмме (P,V) этот процесс изображается прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 4.16).

Работа при изобарическом процессе

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1). \quad (4.50)$$

Графически эта работа изображается заштрихованной площадью ABV_2V_1 .

Первое начало термодинамики для изобарического процесса имеет вид:

$$Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (4.51)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_{\mu P} = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \frac{\Delta U}{\nu \Delta T} + \frac{A}{\nu \Delta T} = \frac{i+2}{2} R \text{ (срав. с (4.47)).}$$

Отсюда мы получим соотношение $Q = \nu C_{\mu P} \Delta T$, справедливое для любого процесса изменения состояния идеального газа.

Соотношение (4.50) позволяет выяснить физический смысл универсальной газовой постоянной R . В самом деле, из уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = \nu RT$ следует, что при $P = \text{const}$

$$A = P\Delta V = \nu R\Delta T,$$

откуда $R = \frac{A}{\nu \Delta T}$. Полагая $\nu = 1$ моль, $\Delta T = 1$ К, получим, что

$R = A$, т.е. универсальная газовая постоянная численно равна работе объемного расширения, совершаемой одним молем идеального газа при изобарическом нагревании на один кельвин.

3. Изотермический процесс: $T = \text{const}$.

Как известно, для изотермического процесса справедлив закон Бойля-Мариотта: $PV = \text{const}$.

На диаграмме (P,V) этот процесс изображается гиперболой (рис. 4.17). При изотермическом процессе температура постоянна, поэтому $\Delta T = 0$ и $\Delta U = \nu C_{\mu V} \Delta T = 0$.

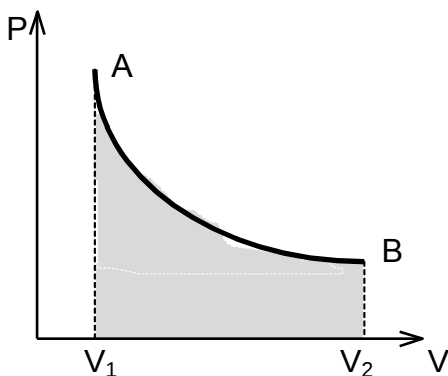


Рис.4.17

Первое начало термодинамики для этого процесса примет вид:

$$Q = A, \quad (4.52)$$

т. е. при $U = \text{const}$ все подводимое тепло расходуется на совершение работы.

Надо подчеркнуть, что постоянство температуры не означает, что система не получает тепло извне. Однако это тепло расходуется не на повышение температуры, а отдается во внешнюю среду в виде работы. Определим эту работу.

Элементарная работа при изменении объема газа на dV равна: $dA = P dV$. Выразим давление P из уравнения Менделеева-Клапейрона: $P = \frac{\nu RT}{V}$ и подставим в выражение для dA :

$$dA = \nu RT \frac{dV}{V}.$$

Полная работа A при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \nu \cdot RT \frac{dV}{V} = \nu \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu \cdot RT \ln \frac{P_1}{P_2} . \quad (4.53)$$

Графически на рис.4.17 эта работа изображается заштрихованной площадью ABV_2V_1 .

Если тепло подводится извне ($Q > 0$), то и $A > 0$, т.е. газ совершает работу против внешних сил и расширяется ($dV > 0$). Если тепло отбирается от газа ($Q < 0$), то и $A < 0$ — работа над газом совершается внешними силами и газ сжимается ($dV < 0$).

Чтобы совершить изотермический процесс, надо сосуд с газом привести в соприкосновение с массивным телом, имеющим постоянную температуру, сделать стенки сосуда идеально теплопроводящими и вести процесс так медленно, чтобы все поступающее в систему тепло успевало возвращаться во внешнюю среду в виде работы, не задерживаясь в системе.

Адиабатический процесс

Адиабатическим (адиабатным) называется процесс, протекающий без обмена теплом между системой и внешней средой.

Практически адиабатический процесс должен осуществляться так быстро, чтобы система не успела обменяться теплом с окружающими телами. Такие процессы имеют место в цилиндрах паровых машин, компрессорах, в холодильных машинах и т.д.

При адиабатическом процессе $Q = 0$, $dQ = 0$, и первое начало термодинамики принимает вид:

$$U + A = 0 \quad \text{или} \quad A = -\Delta U. \quad (4.54)$$

Это означает, что при адиабатическом процессе работа совершается за счет уменьшения внутренней энергии системы.

Для бесконечно малого адиабатического процесса

$$dA = -dU \quad \text{или} \quad PdV = -\nu C_{\mu V} dT. \quad (4.55)$$

Из (4.55) следует, что если газ совершает работу над внешними телами ($dA > 0$ и $dV > 0$), то его внутренняя энергия уменьшается: $dU < 0$ и температура понижается: $dT < 0$.

Следовательно, при адиабатическом расширении газ охлаждается, при адиабатическом сжатии — нагревается.

При протекании адиабатического процесса меняются объем V , давление P и температура T газа. Найдем связь между этими параметрами. Для этого рассмотрим один моль газа ($\nu = 1$ моль) и для бесконечно малого адиабатического процесса запишем первое начало термодинамики:

$$PdV = -C_{\mu V} dT. \quad (4.56)$$

Выразим из уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = \nu RT$ давление P газа:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (\nu = 1 \text{ моль}),$$

подставим его в (4.56):

$$RT \frac{dV}{V} = -C_{\mu V} dT,$$

разделим переменные

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_{\mu V}}{R} \cdot \frac{dT}{T}$$

и возьмем от обеих частей полученного выражения интегралы:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\mu V}}{R} \cdot \frac{dT}{T}.$$

После интегрирования получим:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{C_{\mu V}}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.57)$$

Преобразуем $\frac{C_{\mu V}}{R}$ с помощью уравнения Майера:

$$C_{\mu P} - C_{\mu V} = R. \quad (4.58)$$

Для этого поделим (4.58) на $C_{\mu V}$, учтем, что $\frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \gamma$, и

получим $\gamma - 1 = \frac{R}{C_{\mu V}}$, откуда $\frac{C_{\mu V}}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$.

Подставим $\frac{1}{\gamma - 1}$ в (4.57):

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Внесем множитель $(-\frac{1}{\gamma - 1})$ под знак логарифма:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}},$$

откуда получим, что

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad \text{или} \quad \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.59)$$

Окончательно связь между T и V при адиабатическом процессе запишем в виде:

$$T \cdot V^{\gamma - 1} = \text{const}. \quad (4.60)$$

Чтобы найти связь между давлением P и объемом V , из уравнения Менделеева-Клапейрона выразим отношение $\frac{T_1}{T_2}$:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$$

и подставим в (4.59):

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2},$$

откуда получим, что

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (4.61)$$

Это уравнение называется уравнением Пуассона. Аналогично получается связь между давлением и температурой при адиабатическом процессе:

$$TP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const.} \quad (4.62)$$

Сравним изотермический и адиабатический процессы.

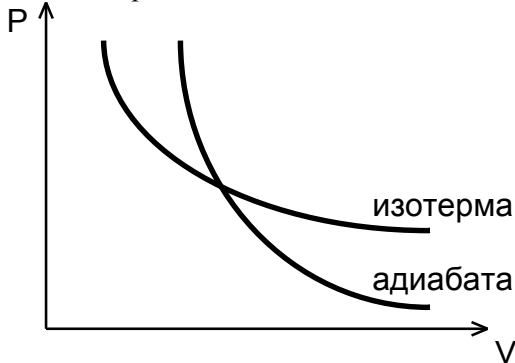


Рис.4.18

При изотермическом процессе $PV = \text{const}$, т.е. давление обратно пропорционально первой степени объема. При адиабатическом процессе $PV^\gamma = \text{const}$, давление убывает быстрее, так как $\gamma = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} > 1$, поэтому адиабата идет круче изотермы (рис.4.18).

Работа при адиабатическом процессе $A = -\Delta U$ или

$$A = -\nu C_{\mu V} \Delta T. \quad (4.63)$$

Используя уравнения Майера и соотношения (4.60) и (4.61), из (4.63) после несложных преобразований можно получить следующие выражения для работы при адиабатическом процессе :

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right],$$

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (4.64)$$

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

Энтропия

Ранее было введено определение энтропии S через статистический вес Ω макроскопического состояния. Рассмотрим более подробно это понятие и установим связь энтропии с параметрами состояния термодинамической системы.

Для этого запишем первое начало термодинамики для одного моля идеального газа:

$$dQ = dU + dA \quad \text{или} \quad dQ = C_{\mu V} dT + PdV. \quad (4.65)$$

Разделим почленно (4.65) на абсолютную температуру T , выразим отношение $\frac{P}{T}$ из уравнения Менделеева - Клапейрона:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad \text{и получим}$$

$$\frac{dQ}{T} = C_{\mu V} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (4.66)$$

Заметим, что $\frac{dT}{T} = d \ln T$; $\frac{dV}{V} = d \ln \frac{dV}{V}$, тогда (4.66)

можно записать в виде:

$$\frac{dQ}{T} = d(C_{\mu V} \ln T + R \ln V). \quad (4.67)$$

Правая часть последнего равенства является полным дифференциалом, следовательно, $\frac{dQ}{T}$ также является полным дифференциалом некоторой функции, которую мы обозначим S , тогда

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

где S — энтропия системы.

Энтропией S системы называется однозначная функция состояния, изменение которой равно количеству тепла, подводимому к системе обратимо, деленному на абсолютную температуру в момент подведения этого тепла:

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ и } S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (4.68)$$

Можно показать, что (4.68) получается из формулы Больцмана $S = k \cdot \ln \Omega$, однако этот вывод здесь не приводится (см., напр., [1]).

В определении существенным является обратимость процесса. Если тепло dQ сообщается системе в необратимом процессе, то энтропия растет как вследствие сообщения тепла, так и из-за необратимости процесса. Поэтому в случае необратимого процесса

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (4.69)$$

Объединим (4.68) и (4.69) :

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (4.70)$$

знак "=" относится к обратимым процессам, знак ">" — к необратимым.

Отметим некоторые свойства энтропии.

1. Энтропия является однозначной функцией состояния, поэтому изменение энтропии не зависит от вида процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы.
2. Энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной. Действительно, соотношения $dS = \frac{dQ}{T}$ и

$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ определяют изменение энтропии, а не саму эту функцию.

3. Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы из нескольких тел равна сумме энтропий каждого тела.
4. Энтропия системы при протекании в ней обратимого адиабатического процесса не изменяется. Действительно, при адиабатическом процессе $dQ = 0$, тогда $dS = \frac{dQ}{T} = 0$ и $S = \text{const}$. Поэтому обратимые процессы, происходящие без обмена теплом, называются изэнтропическими.
5. Изменение энтропии при обратимом изотермическом процессе ($T = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T},$$

где Q — сообщаемое системе тепло.

6. Изменение энтропии при обратимом изохорическом процессе ($V = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu \cdot C_{\mu V} dT}{T} = \nu \cdot C_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

7. Изменение энтропии при обратимом изобарическом процессе ($P = \text{const}$):

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{dA}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu \cdot C_{\mu V} dT}{T} + \int_1^2 \frac{\nu \cdot R dT}{T} = \\ &= \nu \cdot C_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu \cdot R \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu \cdot (C_{\mu V} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu \cdot C_{\mu P} \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned}$$

Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики устанавливает количественные соотношения между теплотой, работой и изменением внутренней энергии системы и является следствием закона сохранения энергии. Второе начало термодинамики определяет направление течения и характер процессов, происходящих в природе. Этот закон, также как и первое начало термодинамики, является обобщением опытных данных. Существует несколько формулировок второго начала термодинамики, некоторые из них нам уже известны.

1. Формулировка Больцмана: все процессы в природе протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния.

Эта формулировка выражает статистический смысл второго начала термодинамики.

2. Закон возрастания энтропии: энтропия изолированной системы не может убывать $\Delta S \geq 0$.

Здесь ΔS — приращение энтропии, знак « $\Rightarrow$ » относится к обратимым процессам, « $>$ » — к необратимым процессам.

3. Формулировка Клаузиуса: невозможен такой процесс, при котором тепло само собой переходит от менее нагретого тела к более нагретому.

Это была одна из первых формулировок второго начала термодинамики. Клаузиус сформулировал простой опытный факт, но из него были получены важные следствия.

4. Формулировка Планка: невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы полное превращение тепла в работу.

Периодически действующую машину, которая превращает в работу все подводимое тепло, называют вечным двигателем второго рода. На основании этого можно дать еще одну формулировку второго начала термодинамики: вечный двигатель второго рода невозможен.

Тепловые машины

Тепловая машина (или тепловой двигатель) осуществляет периодический процесс превращения тепла в работу. Из второго начала термодинамики следует, что возможен только такой процесс, при котором часть тепла, передаваемая рабочему телу, превращается в работу, а часть - не используется и передается другому телу (рис. 4.19).

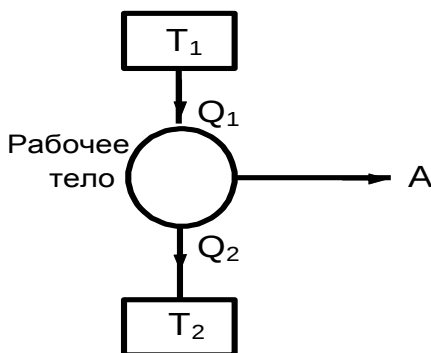


Рис.4.19

Тело с температурой T_1 , у которого берется количество тепла Q_1 , называется нагревателем. Тело, которое совершает работу, называется рабочим телом. Тело, которому передается

количество тепла Q_2 при температуре T_2 , называется холодильником. Таким образом, работа, совершаемая тепловой машиной, $A = Q_1 - Q_2$, и ее коэффициент полезного действия всегда меньше единицы.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.71)$$

Определим максимальный коэффициент полезного действия, который можно получить с помощью тепловой машины. Для этого рассмотрим обратимый круговой процесс, который был введен французским инженером С.Карно и носит название цикла Карно.

Цикл Карно

Этот цикл должен состоять из процессов, при которых рабочее тело обменивается теплом с нагревателем и холодильником, а также из процессов, не сопровождающихся теплообменом с окружающей средой, т.е. из адиабатических процессов.

В качестве нагревателя и холодильника берутся резервуары с бесконечно большой теплопроводностью, чтобы получение и отдача ими конечного количества тепла не изменяли их температуру.

Ранее мы установили, что единственным обратимым процессом, сопровождающимся обменом тепла с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

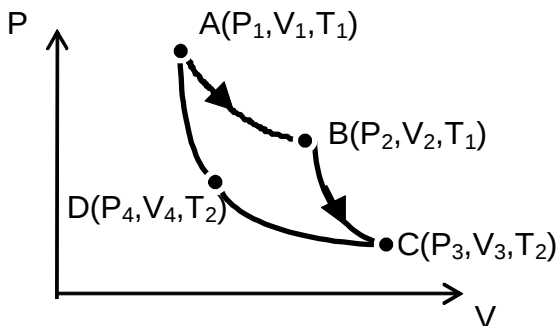


Рис. 4.20

Таким образом, цикл Карно представляет собой обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов. Этот цикл изображен на рис. 4.20: AB – процесс изотермического расширения при $T = T_1$, CD – изотермическое сжатие при $T = T_2$, BC – адиабатическое расширение, DA – адиабатическое сжатие системы.

Совершив цикл, система возвращается в исходное состояние, поэтому полное изменение энтропии за цикл $\Delta S = 0$. С другой стороны, полное изменение энтропии ΔS складывается из изменения энтропии в каждом отдельном процессе:

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA}.$$

При адиабатических процессах BC и DA, происходящих без теплообмена, $\Delta S_{BC} = 0$ и $\Delta S_{DA} = 0$. При изотермическом процессе,

как было показано выше, $\Delta S = \frac{Q}{T}$, поэтому $\Delta S_{AB} = \frac{Q_1}{T_1} > 0$

(рабочее тело получает тепло Q_1 от нагревателя), $\Delta S_{CD} = -\frac{Q_2}{T_2}$

($\Delta S_{CD} < 0$, т.к. рабочее тело отдает тепло Q_2 холодильнику).

Тогда

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

откуда
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.72)$$

Выражение для коэффициента полезного действия тепловой машины $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ с учетом (4.72) можно представить в виде

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.73)$$

Таким образом, коэффициент полезного действия всех тепловых машин, работающих по обратимому циклу Карно, не зависит от вида рабочего тела, а определяется температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 . Это утверждение носит название теоремы Карно.

Рассмотрим теперь необратимый цикл Карно. При любом необратимом процессе $\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$. Следовательно, при необратимых изотермических процессах AB и CD

$$\Delta S_{AB} > \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{и} \quad \Delta S_{CD} > \left(-\frac{Q_2}{T_2} \right).$$

Перепишем ΔS_{AB} и ΔS_{CD} в виде:

$$\Delta S_{AB} = \frac{Q_1}{T_1} + \alpha_{AB}, \quad \Delta S_{CD} = \left(-\frac{Q_1}{T_1} \right) + \alpha_{CD},$$

где $\alpha_{AB} > 0$ и $\alpha_{CD} > 0$.

При необратимых адиабатических процессах BC и DA изменение энтропии ΔS_{BC} и ΔS_{DA} представим как $\Delta S_{BC} = \alpha_{BC} > 0$ и $\Delta S_{DA} = \alpha_{DA} > 0$.

Полное изменение энтропии за цикл, в результате которого рабочее тело вернулось в исходное состояние, должно быть равно нулю, т.е.

$$\Delta S = \left(\frac{Q_1}{T_1} + \alpha_{AB} \right) + \alpha_{BC} + \left(-\frac{Q_2}{T_2} + \alpha_{CD} \right) + \alpha_{DA} = 0.$$

$$\text{Отсюда } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -(\alpha_{AB} + \alpha_{BC} + \alpha_{CD} + \alpha_{DA}) < 0.$$

$$\text{Следовательно, } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0, \quad \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{и } \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Коэффициент полезного действия необратимой машины всегда меньше, чем обратимой, работающей в тех же условиях.

В общем случае

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.74)$$

Знак « $\Rightarrow$ » относится к обратимому, знак « $<$ » — к необратимому циклу Карно.

Термодинамическая шкала температур

Рассмотрение цикла Карно позволяет ввести шкалу температур, не зависящую от выбора рабочего тела.

Действительно, из равенства (4.72) $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ следует, что

отношение температур измеряется отношением количества тепла Q_1 , полученного от нагревателя, к количеству тепла Q_2 , отданного холодильнику, и не зависит от выбора рабочего тела.

Температурная шкала, в основу которой положено соотношение (4.72), называется термодинамической. Она совпадает с абсолютной шкалой температур, определенной по термометру с идеальным газом.