

# Термодинамика

## 1. Основные понятия термодинамики

**Термодинамика** – раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем и процессы передачи и превращения энергии в таких системах.

Законы, лежащие в основе термодинамики, имеют настолько общий характер, что в настоящее время термодинамические методы с большим успехом применяются для исследования многочисленных физических и химических процессов и для изучения свойств вещества и излучения. При изучении макроскопических систем и процессов в этих системах термодинамика не вдается в рассмотрение микроскопической картины явлений. В основе термодинамики лежат общие принципы, или, как их называют, **начала**, являющиеся обобщением опытных данных.

Объектом исследования термодинамики является термодинамическая система. **Термодинамической системой** называется совокупность тел, которая способна обмениваться энергией как между собой, так и с внешними телами. Примером термодинамической системы может служить газ, заключенный в некоторый сосуд.

Любая термодинамическая система описывается **параметрами**, значения которых определяют **состояние** системы. Например, для идеального газа, заключенного в сосуд, такими параметрами являются плотность газа, его объем, давление, температура, внутренняя энергия и др.

Состояние системы называется **равновесным** (или **состоянием термодинамического равновесия**), если все параметры системы не изменяются во времени, и в системе отсутствуют какие либо потоки вещества и энергии.

Опыт показывает, что *любая система при фиксированных внешних условиях и вне зависимости от начального состояния, с течением времени перейдет в состояние термодинамического равновесия, при этом все части системы будут иметь одинаковую температуру.* Данное утверждение называется **нулевым началом термодинамики**.

При термодинамическом равновесии состояние простейшей термодинамической системы (идеального газа) описывается тремя параметрами: давлением, объемом и температурой, связанными между собой уравнением состояния системы. При этом все другие параметры выражаются через эти три параметра и называются параметрами состояния. К параметрам состояния относится, например, внутренняя энергия системы.

## 2. Внутренняя энергия, работа и теплота

**Энергия** – это количественная мера движения материи. Каждому виду движения материи соответствует свой вид энергии.

Всякая термодинамическая система в любом состоянии обладает некоторой энергией: кинетической энергией системы как целого, потенциальной энергией во внешнем поле сил и внутренней энергией. В термодинамике обычно рассчитывают макроскопически неподвижные системы, не подверженные действию внешних полей. Для таких систем значения полной и внутренней энергии совпадают. Поэтому понятие внутренней энергии является одним из основных в термодинамике.

**Внутренняя энергия** системы  $U$  равна сумме всех видов энергий движения и взаимодействия частиц, составляющих данную систему. Например, внутренняя энергия газообразной системы включает в себя:

- кинетическую энергию поступательного и вращательного движения молекул;
- кинетическую энергию колебательного движения атомов в молекуле;
- потенциальную энергию взаимодействия молекул и атомов внутри молекулы;
- энергию электронных оболочек атомов;
- энергию движения и взаимодействия нуклонов в ядрах атомов.

Внутренняя энергия – однозначная функция состояния системы, ее значение не зависит от того, каким образом система пришла в данное состояние, т.е. не зависит от вида процесса перехода.

Подобно потенциальной энергии в механике внутренняя энергия может быть количественно определена только с точностью до постоянного слагаемого  $U_0$ , зависящего от выбора «начала отсчета» внутренней энергии, т.е. от выбора состояния, в котором внутреннюю энергию системы принимают равной нулю. Однако значение  $U_0$  несущественно, так как в термодинамических расчетах приходится определять не абсолютное значение  $U$ , а не зависящее от  $U_0$  изменение этой энергии  $\Delta U$  в различных термодинамических процессах. По той же причине под внутренней энергией обычно понимают те ее составляющие, которые изменяются в рассматриваемых процессах. Так, например, в дальнейшем мы будем касаться процессов, не сопровождающихся изменением электронных оболочек атомов и внутриядерной энергии.

Под внутренней энергией газа будем понимать энергию теплового движения (поступательного и вращательного) молекул и потенциальную энергию их взаимодействия.

**В случае идеального газа** нет сил межмолекулярного взаимодействия и внутренняя энергия равна сумме энергий беспорядочного (теплового) движения всех молекул.

Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими ее телами может протекать в двух эквивалентных формах: макроскопической – в форме работы и микроскопической – в форме теплообмена.

**Работа  $A$**  – это количественная мера изменения энергии термодинамической системы при ее переходе из одного состояния в другое. Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел, воздействующих на систему. Например, при перемещении под действием внешней силы поршня,

закрывающего заключенный в сосуде газ, эта сила совершает работу  $A'$ . По третьему закону Ньютона газ при этом совершает над поршнем работу  $A = -A'$ . Таким образом, работа представляет собой процесс передачи энергии упорядоченного движения. Совершение работы над системой приводит к увеличению ее внутренней энергии.

**Теплота  $Q$**  – это тоже количественная мера изменения энергии термодинамической системы при переходе ее из одного состояния в другое. Однако теплообмен представляет собой процесс, не связанный с макроскопическим перемещением взаимодействующих тел. Этот процесс передачи энергии неупорядоченного движения от одних тел к другим осуществляется за счет обмена энергией непосредственно между хаотически движущимися частицами тел и называется **теплопередачей** или **передачей тепла**. Например, при соприкосновении «холодного» и «горячего» газов молекулы нагретого газа при случайных столкновениях передают энергию молекулам холодного газа.

Иногда теплопередача осуществляется путем обмена электромагнитным излучением. Например, вода в море прогревается днем за счет излучения, посылаемого Солнцем.

В реальных условиях оба способа передачи энергии термодинамической системе (в форме работы и теплоты) сопутствуют друг другу. Например, при нагревании тела расширяются и совершают работу над внешними телами. Количество тепла, как и работа, – функции процесса. Поэтому говорить о «запасе тепла» или о «запасе работы» в системе бессмысленно.

Все три величины – энергия, работа и теплота в системе СИ измеряются в джоулях (Дж).

### **3. Внутренняя энергия идеального газа. Степени свободы системы**

Для того чтобы подсчитать внутреннюю энергию идеального газа, необходимо выяснить ее зависимость от структуры молекулы газа и распределения ее между частицами газа. Для этого воспользуемся статистическим методом, определяющим распределение энергии по степеням свободы.

**Числом степеней свободы  $i$**  материального объекта (тела) называется число независимых координат, однозначно определяющих положение этого объекта (тела) в пространстве относительно рассматриваемой системы отсчета.

Положение материальной точки в пространстве определяется тремя координатами:  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рис. 1). Следовательно, материальная точка обладает тремя степенями свободы:  $i = 3$ . Изменению координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответствует поступательное движение материальной точки.

Молекулы одноатомного газа можно рассматривать как материальные точки, так как масса каждой молекулы сосредоточена в ядре, размеры которого очень малы. Поэтому молекула одноатомного газа имеет три степени свободы поступательного движения ( $i = 3$ ).

Молекулы, состоящие из двух, трех и большего числа атомов, не могут быть уподоблены материальным точкам.

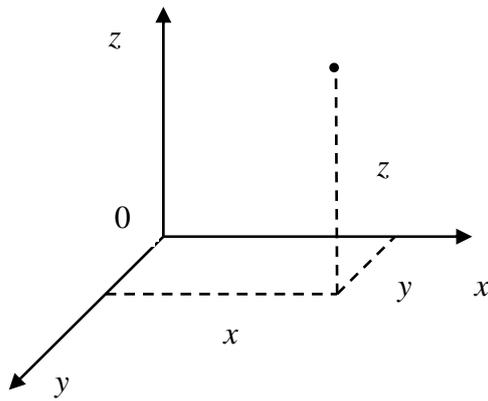


Рис. 1

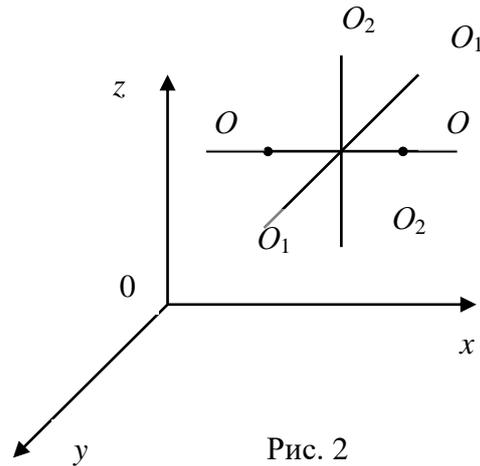


Рис. 2

Молекулы двухатомного газа в первом приближении представляют собой

два жестко связанных атома, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга (рис. 2).

Такая молекула, напоминающая гантель, помимо трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения вокруг осей  $O_1O_1$  и  $O_2O_2$ . Вращение вокруг третьей оси  $OO$  рассматривать не нужно, так как момент инерции молекулы относительно этой оси ничтожно мал. Таким образом, молекула двухатомного газа обладает пятью степенями свободы ( $i = 5$ ).

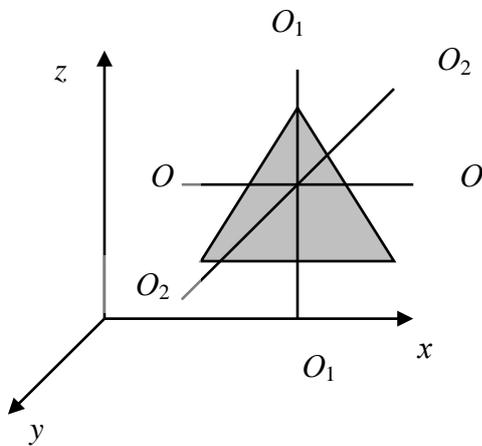


Рис. 3

Молекулы, состоящие из трех и более атомов (рис. 3), имеют, подобно абсолютно

твердому телу, 3 степени свободы поступательного движения и 3 степени свободы вращательного движения ( $i = 6$ ).

Одним из важнейших законов статистической физики является закон равномерного распределения энергии по степеням свободы: *энергия молекулы равномерно распределяется по степеням свободы, то есть на каждую степень свободы, независимо от конструкции молекулы, приходится одинаковая энергия, равная  $kT/2$ .*

Докажем этот закон приближенно для идеального газа. На основании уравнения Клаузиуса

$$pV = \frac{2}{3}n\langle E_k \rangle,$$

где  $\langle E_k \rangle$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы, и уравнения Менделеева – Клапейрона

$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$

находим среднюю кинетическую энергию одной молекулы идеального газа:

$$\frac{2}{3} n \langle E_k \rangle = \frac{M}{\mu} RT,$$

где  $n = MN_A/\mu$  – концентрация молекул;  $k = R/N_A$  – постоянная Больцмана,

$$\frac{2}{3} \frac{M}{\mu} N_A \langle E_k \rangle = \frac{M}{\mu} RT \quad \text{или} \quad \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (1)$$

Уравнение Клаузиуса было получено в предположении, что молекулы газа – материальные точки (одноатомные молекулы). Следовательно, они имеют 3 степени свободы поступательного движения. Так как молекулы движутся хаотически и все направления движения равновероятны, полная энергия молекулы (1) поровну распределяется между тремя степенями свободы и на каждую степень свободы приходится  $kT/2$  энергии

$$E_{\text{одна ст. своб.}} = \frac{1}{3} \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (2)$$

Этот закон хорошо согласуется с экспериментом при температурах, близких к комнатным.

Пользуясь законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, можно подсчитать энергию одной молекулы для любой массы идеального газа. Так, для одной молекулы средняя кинетическая энергия хаотического теплового движения

$$\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (3)$$

Молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом. Поэтому его внутренняя энергия складывается из кинетических энергий всех молекул, т.е. кинетическая энергия одного моля идеального газа равна произведению энергии одной молекулы  $\langle E_k \rangle$  на число молекул в моле  $N_A$ :

$$U_\mu = \langle E_k \rangle N_A = \frac{i}{2} kT N_A = \frac{i}{2} RT. \quad (4)$$

Внутренняя энергия произвольной массы  $M$  идеального газа равна

$$U = \frac{M}{\mu} U_\mu = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT, \quad (5)$$

где  $M$  – масса газа;  $\mu$  – масса одного моля газа.

Следует отметить, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, а изменение его внутренней энергии сопровождается изменением температуры:

$$dU = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} R dT. \quad (6)$$

## 4. Работа и теплота

Выражение для работы, совершаемой газом при изменении его объема, проще получить на примере расширения или сжатия газа, заключенного в цилиндр с подвижным невесомым поршнем площадью  $S$  (рис. 4), скользящим без трения.

Чтобы совершить работу против силы внешнего давления, газ должен действовать на поршень с силой  $F$ , равной произведению давления газа на площадь поршня:

$$F = pS. \quad (8)$$

Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок  $dh$ ,

$$dA = Fdh = pSdh = pdV, \quad (8)$$

где  $dV = Sdh$  – изменение объема газа. Работа, совершаемая при конечном изменении объема газа от  $V_1$  до  $V_2$ ,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (9)$$

Приращение объема системы может быть как положительным, так и отрицательным. Если  $dV > 0$ , то  $dA > 0$ : система совершает работу над внешними телами – отдает им часть своей энергии. Если  $dV < 0$ , то  $dA < 0$ : внешние тела совершают над системой работу – система получает энергию извне.

Графически работа изображается в координатах  $p$  и  $V$  площадью, ограниченной кривой  $p = f(V)$  и двумя ординатами, соответствующими начально-

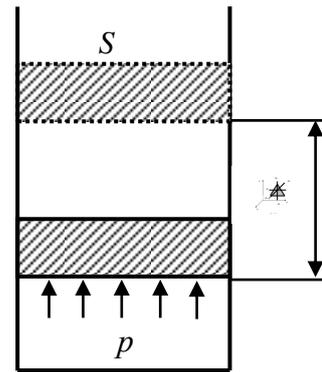


Рис. 4

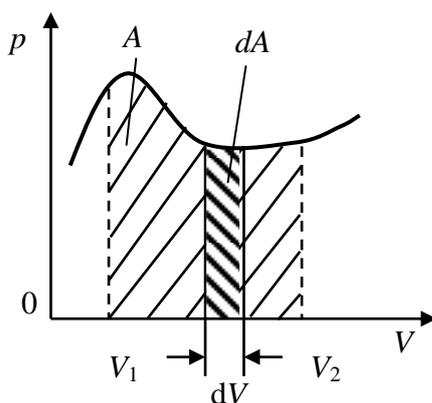


Рис. 5

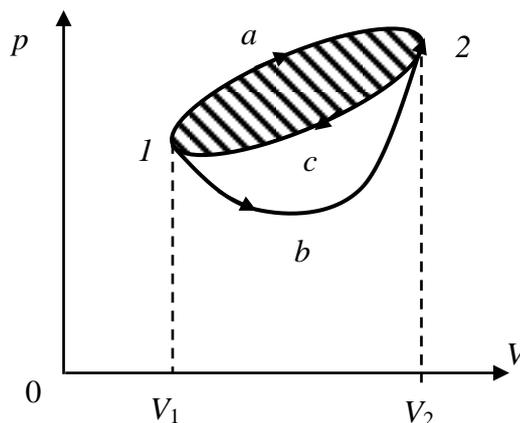


Рис. 6

му  $V_1$  и конечному  $V_2$  объемам (рис. 5). Элементарная работа системы  $dA$  численно равна площади узкой заштрихованной полоски, полная работа  $A$  – площади криволинейной трапеции.

Процесс, при котором система, пройдя некоторую последовательность состояний, снова возвращается в исходное состояние, называется **круговым процессом (циклом)**. Вместе с тем, численное значение работы зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Так, если система переходит из состояния 1 в состояние 2 один раз по пути (*a*), а другой раз по пути (*b*) (рис. 6), то  $A_{1a2} \neq A_{1b2}$ . Следовательно, работа, совершаемая при круговом процессе, отлична от нуля. Это означает, что силы давления являются неконсервативными силами.

Графически работа при круговом процессе изображается площадью, заключенной внутри кривой процесса (заштрихованная область на рис. 6). Работа за цикл положительна (система отдает энергию внешним телам), если цикл обходится по часовой стрелке, и отрицательна (система получает энергию извне), если цикл проходит против часовой стрелки. Действительно, работа, совершаемая системой за цикл  $1a2c1$ , равна сумме работ, совершаемых на участках  $1a2$  и  $2c1$ :

$$A = A_{1a2} + A_{2c1}$$

Работа на участке  $1a2$  положительна (система расширяется) и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции  $V_1aV_2$ . Работа на участке  $2c1$  отрицательна (объем системы уменьшается) и по абсолютной величине равна площади криволинейной трапеции  $V_1cV_2$ , которая меньше площади  $V_1aV_2$ . Следовательно,

$$A = A_{1a2} + A_{2c1} > 0$$

Пользуясь общим выражением работы в термодинамике (9), найдем работу в изо процессах.

**Изохорический процесс** осуществляется при нагревании или охлаждении газа при постоянном объеме сосуда. В этом процессе  $dV = 0$  и газ не совершает работы:

$$dA = pdV = 0 .$$

**Изобарический процесс** осуществляется при нагревании или охлаждении газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем. В изобарическом процессе

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) . \quad (10)$$

Графически работа  $A$  в изобарическом процессе изображается заштрихованной площадью прямоугольника, приведенного на рис. 7.

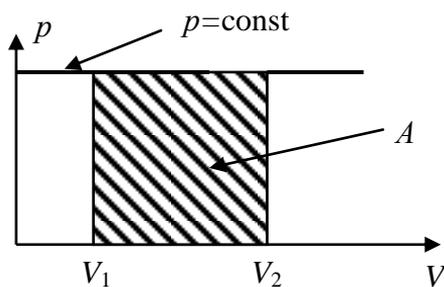


Рис. 7.

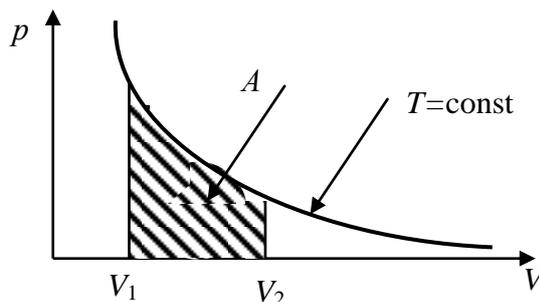


Рис. 8.

**Изотермический процесс** должен осуществляться настолько медленно, чтобы теплообмен между газом и окружающей средой не вызвал изменение температуры газа. Совершаемая газом в изотермическом процессе работа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (11)$$

где  $p$  находится из уравнения Менделеева – Клапейрона. Эта работа измеряется площадью, заштрихованной на рис. 8.

Передача тепловой энергии (теплоты) – энергии хаотического движения молекул – зависит от физических свойств системы, характера термодинамического процесса и выражается изменением температуры тела. Для характеристики способности тел повышать свою температуру за счет полученного извне тепла вводится понятие теплоемкость.

**Теплоемкость** – скалярная физическая величина, характеризующая связь между количеством сообщенного системе тепла и изменением ее температуры. Различают **полную, молярную и удельную** теплоемкости.

**Полная теплоемкость**  $C_{пол}$  численно равна количеству тепла, которое необходимо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на один градус

$$C_{пол} = \frac{dQ}{dT}. \quad (12)$$

**Молярная теплоемкость**  $C_{\mu}$  численно равна количеству тепла, которую нужно сообщить одному молю вещества, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$C_{\mu} = \frac{C_{пол}}{M/\mu} = \frac{\mu}{M} C_{пол} = \frac{\mu}{M} \frac{dQ}{dT}, \quad (13)$$

где  $M/\mu$  – число молей.

**Удельная теплоемкость**  $c$  численно равна количеству тепла, которую нужно сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$c = \frac{C_{пол}}{M} = \frac{1}{M} \cdot \frac{dQ}{dT}, \quad (14)$$

где  $M$  – масса вещества.

Из сопоставления формул (13) и (14) следует, что

$$C_{\mu} = \mu c \quad (15)$$

В зависимости от характера процесса различают теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  и при постоянном давлении  $C_p$ .

## 5. Первое начало термодинамики

Подобно тому, как в основе механики лежат законы Ньютона, и все задачи могут быть решены с их помощью, так в основе термодинамики лежат законы – **начала термодинамики**.

**Первое начало термодинамики** утверждает тот факт, что в любых процессах должен соблюдаться закон сохранения и превращения энергии, т.е. первое начало представляет собой формулировку закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым процессам. **Второе начало термодинамики** уточняет первое и показывает направление протекания всех процессов – стремление любой системы к минимуму потенциальной энергии.

Рассмотрим термодинамическую систему, для которой механическая энергия остается постоянной, а изменяется лишь внутренняя энергия. Указанное изменение происходит в результате различных процессов, например совершения над системой работы и сообщения ей теплоты. Так, вдвигая поршень в цилиндр, в котором находится газ, мы сжимаем этот газ, в результате чего его температура повышается, т.е. изменяется внутренняя энергия газа. Кроме того, температуру газа и его внутреннюю энергию можно повысить за счет сообщения ему некоторого количества теплоты – энергии, переданной системе внешними телами путем теплообмена.

**Таким образом, можно говорить о двух формах передачи энергии от одних тел к другим: работе и теплоте.** Энергия механического движения может превращаться в энергию теплового движения и наоборот. При этом соблюдается закон сохранения и превращения энергии; применительно к термодинамическим процессам этим законом и является первое начало термодинамики.

Пусть некоторая система (например, газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладающая внутренней энергией  $U_1$ , получила количество теплоты  $Q$  и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией  $U_2$ , совершила работу против внешних сил. Условимся считать количество теплоты положительным, когда она подводится к системе, а работу положительной, когда система совершает ее против внешних сил. Опыт показывает, что при любом способе перехода системы из первого состояния во второе изменение внутренней энергии системы  $\Delta U = U_2 - U_1$  будет одинаковым и равным разности между

количеством теплоты  $Q$ , полученным системой, и работой  $A$ , совершенной системой:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A . \quad (16)$$

Формула (16) и есть математическое выражение **первого начала термодинамики: количество теплоты, подведенное к системе, затрачивается на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.**

Выражение (16) в дифференциальной форме (для бесконечно малого изменения состояния) будет иметь вид:

$$\delta Q = dU + \delta A , \quad (17)$$

где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты;  $dU$  – изменение внутренней энергии системы;  $\delta A$  – элементарная работа.

Такая форма записи (17) обусловлена тем, что в отличие от внутренней энергии  $U$ , которая является однозначной функцией состояния системы и является полным дифференциалом, количество теплоты  $Q$  и работа  $A$  не являются функциями состояния системы и поэтому не могут быть полными дифференциалами.

Так как внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы, то *при совершении системой любого процесса, в результате которого она возвращается в исходное состояние, полное изменение ее внутренней энергии равно нулю:*

$$\Delta U = \oint dU = 0 . \quad (18)$$

Тогда на основании первого начала термодинамики (16)  $Q = A$ . Это означает, что *невозможно создать действующий механизм, который совершал бы работу, превышающую получаемую им энергию ( $A > Q$ ).* Воображаемый механизм, совершающий работу, большую получаемой энергии, называется **вечным двигателем первого рода**. Тогда можно сформулировать первое начало термодинамики следующим образом: *вечный двигатель первого рода невозможен.*

## **6. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе**

**Изохорический процесс ( $V = \text{const}$ ).** Так как  $dV = 0$ , то  $\delta A = pdV = 0$ , газ не совершает работы. Поэтому из первого начала термодинамики следует, что в изохорическом процессе все количество теплоты, сообщаемое газу, идет на изменение его внутренней энергии:

$$\delta Q = dU . \quad (19)$$

Это позволяет определить молярную теплоемкость газа при постоянном объеме  $C_V$  (см. формулы (6), (13) и (19)):

$$dU = \frac{i}{2} \cdot \frac{M}{\mu} R dT, \quad C_V = \frac{\mu}{M} \frac{dQ}{dT} = \frac{\mu}{M} \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R, \quad C_V = \frac{i}{2} R. \quad (20)$$

Следовательно, молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме зависит только от числа степеней свободы, т.е. от конструкции молекулы.

**Изобарический процесс ( $p = \text{const}$ ).** В этом изопроцессе обмен энергией происходит в форме и работы, и теплоты (см. формулу (17))

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV.$$

Подводимое к газу тепло затрачивается на изменение внутренней энергии газа и на совершение им работы.

Вводя молярную теплоемкость при постоянном давлении (см. формулу (13)), находим

$$C_p = \frac{\mu}{M} \frac{dQ}{dT} = \frac{\mu}{M} \frac{dU}{dT} + \frac{\mu}{M} \frac{p dV}{dT}. \quad (21)$$

Здесь первое слагаемое равно  $C_V$  (см. формулу (20)), а во втором заменим  $p dV$  правой частью уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT, \quad p dV = \frac{M}{\mu} R dT.$$

В итоге получаем

$$C_p = C_V + R. \quad (22)$$

Соотношение (22) называется **уравнением Майера**. Оно показывает, что молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении больше его молярной теплоемкости при постоянном объеме на величину  $R$ . Следовательно,  $C_p$  всегда больше  $C_V$ , так как в изобарическом процессе в отличие от изохорического теплота, сообщаемая газу, расходуется не только на изменение его внутренней энергии, но также и на совершение газом работы. Сопоставляя (22) с первым началом термодинамики, получаем физическое содержание универсальной газовой постоянной  $R$ : это физическая величина, численно равная работе расширения одного киломоля идеального газа в изобарическом процессе при нагревании его на один градус.

Подставляя формулу (20) в выражение (22), находим

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (23)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  также зависит лишь от числа степеней свободы молекулы.

**Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ).**  $dT = 0$ . Следовательно, в изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

$$dU = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} R dT = 0,$$

и первое начало термодинамики запишется в виде

$$\delta Q = \delta A = p dV, \quad (24)$$

т.е. вся теплота, сообщаемая газу, расходуется только на совершение им работы против внешних сил (изотермический процесс осуществляется с КПД, равным единице).

Теплоемкость газа в изотермическом процессе бесконечна, так как

$$\delta Q \neq 0, \quad dT = 0: \quad C_T = \frac{dQ}{dT} = \pm\infty. \quad (25)$$

**Адиабатический процесс.** Изучая применение первого начала термодинамики к изопроцессам в идеальном газе, мы рассмотрели случаи:  $\delta A = 0$  (изохорический процесс),  $dU = 0$  (изотермический процесс),  $\delta Q \neq 0$ ,  $\delta A \neq 0$ ,  $dU \neq 0$  (изобарический процесс). Очевидно, возможен процесс, при котором  $\delta Q = 0$ . Такой процесс называется адиабатическим.

**Адиабатическим называется процесс, при котором отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой.** К адиабатическим можно отнести все быстропротекающие процессы.

Выведем уравнение адиабатического процесса. Из первого начала термодинамики ( $\delta Q = dU + \delta A$ ) для адиабатического процесса следует, что

$$\delta A = -dU, \quad (26)$$

т.е. работа совершается системой за счет уменьшения ее внутренней энергии.

Так как  $\delta A = p dV$ , а  $dU = M/\mu C_V dT$ , то при адиабатическом расширении  $dT < 0$  (так как  $dV > 0$ ,  $p > 0$ ,  $C_V > 0$ ) происходит охлаждение газа. При адиабатическом сжатии  $dV < 0$  и соответственно  $dT > 0$  – происходит нагревание газа.

Уравнение адиабатического процесса получим из первого начала термодинамики (26), в котором заменим  $\delta A$  и  $dU$  их выражениями (8) и (20):

$$p dV = -\frac{M}{\mu} C_V dT. \quad (27)$$

Величину  $\frac{M}{\mu} dT$  найдем из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$M/\mu R dT = d(pV) = p dV + V dp.$$

Таким образом,

$$p dV = -\frac{C_V}{R} (p dV + V dp);$$

учитывая, что для идеального газа  $C_V + R = C_p$ , получаем

$$C_p p dV + C_V V dp = 0.$$

Разделив обе части уравнения на  $C_V pV$  и введя обозначение

$$\gamma = C_p / C_V, \quad (28)$$

(безразмерная величина (28), называется **показателем адиабаты**), запишем его в виде:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0,$$

который можно представить с помощью формул  $df(x) = f'(x)dx$  ( $d \ln V = \frac{dV}{V}$  и

$$d \ln p = \frac{dp}{p}$$
) как

$$d \ln V^\gamma + d \ln p = 0 \quad \text{или} \quad d \ln (pV^\gamma) = 0.$$

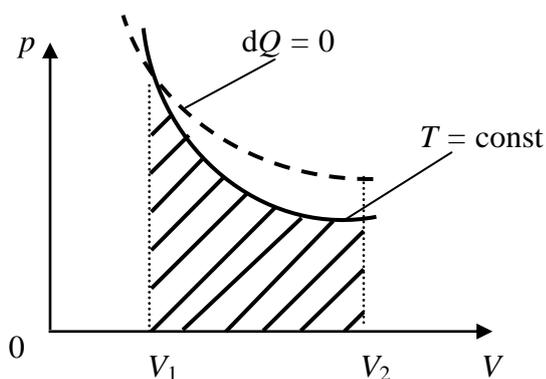


Рис. 9

Следовательно, в адиабатическом процессе уравнение состояния имеет вид

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (29)$$

Уравнение (29) есть **уравнение адиабатического процесса**, которое называется **уравнением Пуассона**.

Пользуясь уравнением Менделеева – Клапейрона, можно переписать формулу (28) в координатах  $pT$  и  $VT$ :

$$pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const} \quad \text{и} \quad VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}. \quad (30)$$

Линию, изображающую адиабатический процесс, называют **адиабатой**. На рис. 9 приведена адиабата в координатах  $pV$ . Графически адиабатический процесс изображается кривой, падающей круче, чем кривая изотермического процесса, так как  $\gamma > 1$ . Объясняется это тем, что при адиабатическом сжатии увеличение давления обусловлено не только уменьшением объема газа, как при изотермическом сжатии, но и увеличением температуры. При адиабатическом расширении температура газа уменьшается, поэтому давление газа падает быстрее, чем при изотермическом расширении.

Определим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе. Из формулы (27) элементарная работа, совершаемая системой в адиабатическом процессе,

$$dA = -\frac{M}{\mu} C_V dT,$$

а работа на конечном интервале изменения температуры

$$A = \frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2). \quad (31)$$

Из формул (20) и (22)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} \quad \text{или} \quad C_V = \frac{R}{\gamma - 1},$$

$$\frac{M}{\mu} RT_1 = p_1 V_1, \quad \frac{M}{\mu} RT_2 = p_2 V_2, \quad (32)$$

$$A = \frac{M}{\mu} R (T_1 - T_2) \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2).$$

Так как в адиабатическом процессе  $dQ = 0$ , а  $dT \neq 0$ , теплоемкость этого процесса

$$C_{\text{ад}} = \frac{dQ}{dT} = 0.$$

## 7. Политропические процессы

Обобщением рассмотренных четырех изо процессов является политропический процесс.

**Политропическим (политропным) процессом** называют термодинамический процесс в идеальном газе с постоянной теплоемкостью, описываемый уравнением

$$pV^n = \text{const}, \quad (33)$$

где  $n$  – безразмерная постоянная величина, называемая **показателем политропы**. Различным значениям  $n$  соответствуют всевозможные разновидности политропического процесса. Так,  $n = 0$  соответствует изобарическому процессу ( $p = \text{const}$ );  $n = 1$  ( $pV = \text{const}$ ) – изотермическому процессу;  $n = \gamma$  ( $pV^\gamma = \text{const}$ ) – адиабатическому;  $n = \pm \infty$  ( $V = \text{const}$ ) – изохорическому.

Выражение для работы в политропическом процессе записывается аналогично выражению (32)

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}. \quad (34)$$

Воспользовавшись первым началом термодинамики, определением молярной теплоемкости  $C$  идеального газа и уравнением Менделеева – Клапейрона, можно получить формулу для молярной теплоемкости политропического процесса:

$$C = \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)} R, \quad (35)$$

которая является общей для всех изо процессов. Из (35), в частности, при  $n = 0$  получаем для изобарического процесса

$$C = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = \gamma C_V = C_p,$$

при  $n = 1$  (изотермический процесс)  $|C| = \infty$ , при  $n = \gamma$  (адиабатический процесс)  $C = 0$ , при  $n \rightarrow \pm\infty$  (изохорический процесс)

$$C = \frac{R}{\gamma - 1} = C_V .$$

## 8. Круговые процессы (циклы). Обратимые процессы

**Круговым процессом** или **циклом** называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На диаграмме процессов (рис. 10) цикл изображается замкнутой кривой.

Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы расширения ( $1 - 2$ ) и сжатия ( $2 - 1$ ) газа. Работа расширения (определяется площадью фигуры  $1a2V_2V_1$ ) положительна ( $dV > 0$ ), работа сжатия определяется площадью фигуры  $2b1V_1V_2$ ) отрицательна ( $dV < 0$ ). Следовательно, работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой

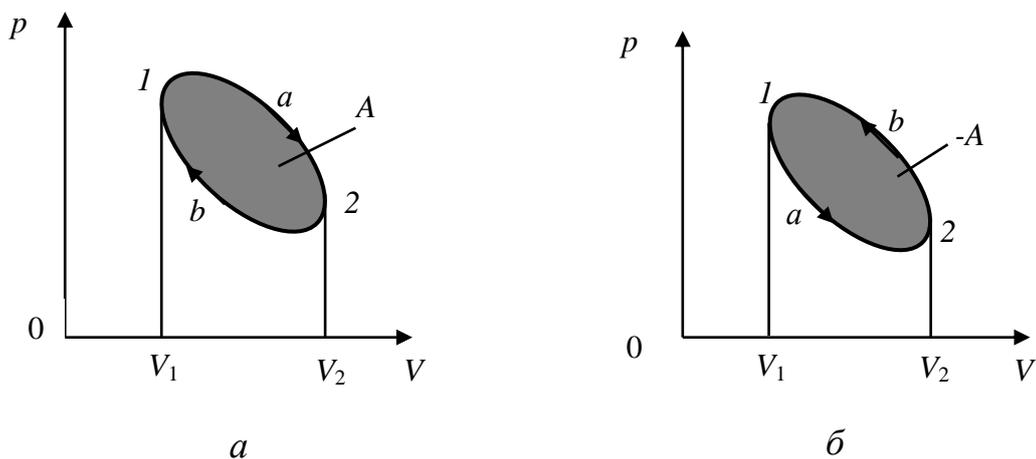


Рис. 10

кривой. Если за цикл совершается положительная работа  $A = \oint pdV > 0$  (цикл протекает по часовой стрелке), то он называется **прямым** (см. рис. 10 а), если за цикл совершается отрицательная работа  $A = \oint pdV < 0$  (цикл протекает против часовой стрелки), то он называется **обратным** (см. рис. 10 б).

Прямой цикл используется в тепловых двигателях. **Тепловым двигателем** называется термодинамическая система, которая совершает положительную работу в результате многократного циклического процесса. Обратный цикл используется в **холодильных машинах** – термодинамических системах, которые совершают отрицательную работу в результате многократного циклического процесса и в которых за счет этой работы теплота переносится от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Рассмотрим тепловой двигатель. В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, и, следовательно, полное изменение внутренней энергии газа равно нулю. Поэтому первое начало термодинамики для кругового процесса запишется в виде

$$Q = \Delta U + A = A, \quad (36)$$

т.е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты. Однако в результате кругового процесса система может как получить теплоту, так и отдать ее, поэтому

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

где  $Q_1$  – количество теплоты, полученное системой;  $Q_2$  – количество теплоты, отданное системой. Поэтому **термический коэффициент полезного действия** для кругового процесса определяется как

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (37)$$

Термодинамический процесс называется **обратимым**, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, причем если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является **необратимым**.

Термодинамический процесс называется **равновесным**, если в течении такого процесса любой момент времени система находится в состоянии термодинамического равновесия. Любой процесс, протекающий достаточно медленно, можно приближенно считать равновесным. **Любой равновесный процесс является обратимым**. Обратимость равновесного процесса следует из того, что его любое промежуточное состояние есть состояние термодинамического равновесия; для него «безразлично», идет процесс в прямом или обратном направлении. Реальные процессы сопровождаются диссипацией энергии (из-за трения, теплопроводности и т. д.), которая нами не обсуждается.

Обратимые процессы – это идеализация реальных процессов. Их рассмотрение важно по двум причинам:

1) многие процессы в природе и технике с достаточной степенью точности можно считать обратимыми;

2) обратимые процессы являются наиболее экономичными: они имеют максимальный термический коэффициент полезного действия, что позволяет указать пути повышения КПД реальных тепловых двигателей.

## **9. Исторические формулировки второго начала термодинамики. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его КПД**

Исторически существует несколько формулировок второго начала термодинамики.

В наиболее очевидной формулировке второе начало гласит, что невозможен самопроизвольный переход тепла от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому. Более строго, **невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу** (формулировка Клаузиуса).

Не следует представлять дело так, что второе начало вообще запрещает переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу. Можно придумать процессы, приводящие к такому переходу. Однако этот при этом переход не будет единственным результатом процесса, а будет сопровождаться изменениями в окружающих телах, связанными с совершением над системой некоторой работы  $A$ .

Второе начало может быть также сформулировано также следующим образом (формулировка Томсона): **невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества тепла и превращение этого тепла полностью в работу.**

Легко убедиться в том, что утверждение, содержащееся во второй формулировке, логически вытекает из утверждения, заключенного в первой формулировке. Пусть вторая формулировка неверна. Тогда мы можем найти процесс, в котором тепло, отнятое от какого-нибудь тела, превращается полностью в работу. С другой стороны мы знаем, что работа может быть полностью превращена в тепло, например, при посредстве трения. Таким образом, возможно превратить тепло, отнятое у тела в работу, а затем эту работу при посредстве трения превратить в тепло, сообщаемое другому телу с более высокой температурой. Таким образом, мы приходим к возможности процесса, который невозможен в соответствии с первой формулировкой. Таким образом, из первой формулировки следует вторая.

Аналогично, можно показать, что из второй формулировки следует первая.

Исторически второе начало термодинамики и возникло из анализа тепловых двигателей, обменивающихся теплотой с двумя тепловыми резервуарами. Рассмотрим работу такого теплового двигателя более детально.

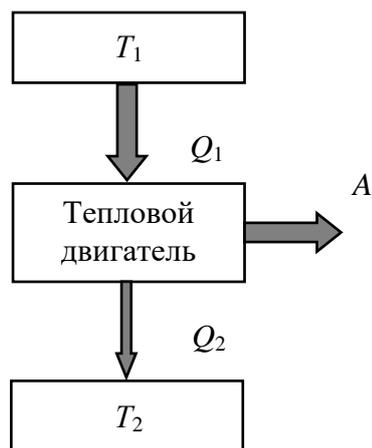


Рис. 11

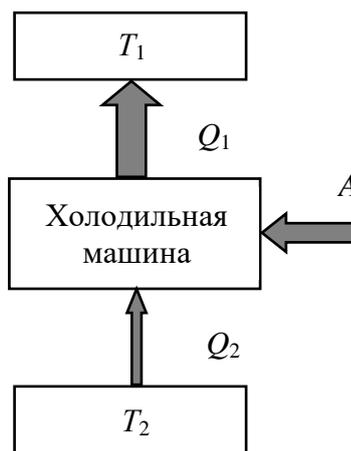


Рис. 12

Принцип действия теплового двигателя приведен на рис. 11. От **термостата** (термодинамическая система, которая может обмениваться теплотой с телами без изменения температуры) с более высокой температурой  $T_1$ , называемого **нагревателем**, за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$ , называемому **холодильником**, за цикл передается количество теплоты  $Q_2$ , при этом совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .

Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, используется в холодильной машине, принцип действия которой представлен на рис. 12. Системой за цикл от термостата с более низкой температурой  $T_2$  отнимается количество теплоты  $Q_2$  и отдается термостату с более высокой температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ . Для кругового процесса, согласно (36),  $Q = A$ , но по условию  $Q = Q_2 - Q_1 < 0$ , поэтому  $A < 0$  и  $Q_2 - Q_1 = -A$ , или  $Q_1 = Q_2 + A$ , т.е. количество теплоты  $Q_1$ , отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре  $T_1$ , больше количества теплоты  $Q_2$ , полученного от источника теплоты при более низкой температуре  $T_2$ , на величину работы, совершенной над системой.

Предположим, что какое-то тело 1 может вступать в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами, имеющими температуры  $T_1$  и  $T_2$  и обладающими бесконечно большой теплоемкостью. Это означает, что получение или отдача этими резервуарами конечного количества тепла не изменяет их температуры. Выясним, какой обратимый цикл может совершать тело в этих условиях.

Рассматриваемый цикл, очевидно, может состоять как из процессов, в ходе которых тело обменивается теплом с резервуарами, так и из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т. е. адиабатических процессов. Можно показать (доказательство мы опускаем), что процесс, сопровождающийся обменом тепла с резервуарами, может быть обратимым только в том случае, если в ходе этого процесса температура тела будет равна температуре соответствующего резервуара. Следовательно, единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром,

температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара. Таким образом, мы приходим к выводу, что обратимый цикл, совершаемый телом (или системой), вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами бесконечно большой емкости, может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат. Такой цикл был впервые введен в рассмотрение французским инженером Сади Карно и носит название **цикла Карно**. Отметим, что цикл Карно по определению обратимый.

Таким образом, процесс, сопровождающийся теплообменом, может быть обратимым только в том случае, если, получая тепло и возвращая его при обратном ходе резервуару, тело имеет одну и ту же температуру, равную температуре резервуара. Строго говоря, при получении тепла температура тела должна быть на бесконечно малую величину меньше температуры резервуара (иначе тепло не потечет от резервуара к телу), а при отдаче тепла температура тела должна быть на бесконечно малую величину выше температуры резервуара.

Основываясь на втором начале термодинамики, Карно доказал теорему, которая называется **теоремой Карно**: *из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей ( $T_1$ ) и холодильников ( $T_2$ ), наибольшим КПД обладают обратимые машины работающие по циклу Карно; при этом КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела (тела, совершающего круговой процесс и обменивающегося энергией с другими телами).*

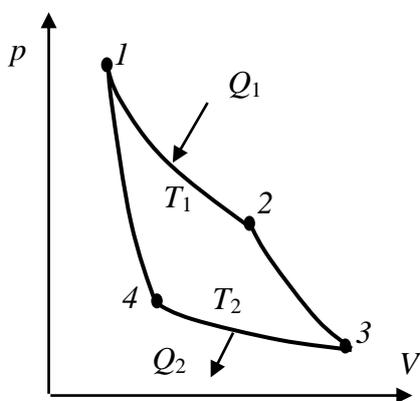


Рис. 13

Цикл Карно изображен на рис. 13, где изотермические расширение и сжатие заданы соответственно кривыми 1-2 и 3-4, а адиабатические расширение и сжатие – кривыми 2-3 и 4-1.

При изотермическом процессе  $U = \text{const}$ , поэтому, согласно (11), количество теплоты  $Q_1$ , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$A_{12} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1. \quad (38)$$

При адиабатическом расширении 2-3 теплообмен с окружающей средой отсутствует, и работа расширения  $A_{23}$  совершается за счет изменения внутренней энергии (см.(26) и (31)):

$$A_{23} = -\frac{M}{\mu} C_V (T_2 - T_1).$$

Количество теплоты  $Q_2$ , отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия  $A_{34}$ :

$$A_{34} = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2. \quad (39)$$

Работа адиабатического сжатия

$$A_{41} = -\frac{M}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса,

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2,$$

И определяется площадью фигуры, показанной на рис. 13.

Термический КПД цикла Карно, согласно (37),

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (40)$$

Применив уравнение (30) для адиабат 2-3 и 4-1, получим

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad \text{откуда} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (41)$$

Подставляя (38) и (39) в формулу для КПД (40), получим

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{M}{\mu} R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (42)$$

т.е. для цикла Карно КПД действительно определяется только температурами нагревателя и холодильника. Для его повышения необходимо увеличивать разность температур нагревателя и холодильника.

Обратный цикл Карно лежит в основе действия тепловых насосов. В отличие от холодильных машин тепловые насосы должны как можно больше тепловой энергии отдавать горячему телу, например системе отопления.

## 10. Энтропия, ее статистическое толкование и связь с термодинамической вероятностью

Для определения понятия энтропии рассматривают отношение теплоты  $Q$ , полученной телом в изотермическом процессе, к температуре  $T$  теплоотдающего тела, называемое **приведенным количеством теплоты**.

Приведенное количество теплоты, сообщаемое телу на бесконечно малом участке процесса, равно  $\frac{\delta Q}{T}$ . Основываясь на втором начале термодинамике можно показать, что **приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (43)$$

В математике, в теории функций многих переменных доказывается, что из равенства нулю интеграла (43), следует, что подинтегральное выражение  $\frac{\delta Q}{T}$  есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Таким образом,

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (44)$$

**Функция состояния, дифференциалом которой является  $\frac{\delta Q}{T}$ , называется энтропией и обозначается через  $S$ .**

Из формулы (43) следует, что для обратимых циклических процессов изменение энтропии равно нулю:

$$\Delta S = 0. \quad (45)$$

В более полных курсах термодинамики доказывается, что энтропия системы, совершающей необратимый цикл, всегда возрастает, т.е.:

$$\Delta S > 0. \quad (46)$$

Выражения (45) и (46) относятся только к замкнутым системам, если система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя произвольным образом. Соотношения (45) и (46) можно представить в виде **неравенства Клаузиуса**

$$\Delta S \geq 0, \quad (47)$$

**т.е. энтропия замкнутой системы может либо возрасть (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов). Это является одной из формулировок второго начала термодинамики.**

Каждое состояние системы характеризуется определенным значением энтропии  $S$ , подобно тому, как оно характеризуется значением внутренней энергии  $U$ .

Так как энтропия возрастает только в неравновесном процессе, то ее увеличение происходит только до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. Следовательно, **равновесное состояние соответствует максимуму энтропии**. С этой точки зрения энтропия является мерой близости системы к состоянию равновесия, то есть к состоянию с минимальной потенциальной энергией.

Необходимо подчеркнуть, что формулировка второго закона термодинамики с точки зрения энтропии относится только к самопроизвольным процессам, протекающим в замкнутых системах.

Энтропия обладает свойством **аддитивности**: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

Свойством аддитивности обладают также внутренняя энергия, масса, объем (температура и давление таким свойством не обладают). Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике. Энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы.

**Термодинамическая вероятность  $W$  состояния системы** – это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние (по определению,  $W \geq 1$ , т.е. термодинамическая вероятность не является вероятностью в математическом смысле, так как математическая вероятность  $\omega \leq 1$ )

Согласно Больцману, энтропия  $S$  системы и термодинамическая вероятность связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W, \quad (48)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Таким образом, **энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние.** Следовательно, энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния термодинамической системы. Формула Больцмана (48) позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: **энтропия является мерой неупорядоченности системы.**

В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия – наиболее вероятном состоянии системы – число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии – принцип возрастания энтропии. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной.

Необходимо отметить, что эти утверждения имеют место для систем, состоящих из очень большого числа частиц, но могут нарушаться в системах с малым числом частиц. Для «малых» систем могут наблюдаться флуктуации, т.е. энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы на определенном отрезке времени могут убывать, а не возрастать, или оставаться постоянным.

## 11. Общая формулировка второго начала термодинамики

Первое начало термодинамики позволяет определить, возможен ли с энергетической точки зрения тот или иной процесс в замкнутой системе. Но при этом не говорится о возможных направлениях протекания процессов (в частности, самопроизвольных). Так, первое начало термодинамики не запрещает самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Но, как известно, в природе такие процессы не наблюдаются. Второе начало термодинамики (его появление вызвано необходимостью дать ответ на вопрос, какие процессы в природе возможны, а какие нет) определяет направление развития процессов.

Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса, второе начало термодинамики можно сформулировать как закон возрастания энтропии

замкнутой системы при необратимых процессах: **любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.**

Можно дать более краткую формулировку второго начала термодинамики: **в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает.** Здесь существенно, что речь идет о замкнутых системах, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя произвольным образом.

Формула Больцмана (43) позволяет объяснить постулируемое вторым началом термодинамики возрастание энтропии в замкнутой системе при необратимых процессах: **возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных состояний в более вероятные состояния.** Таким образом, формула Больцмана позволяет дать статистическое толкование второго начала. Это начало, являясь статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему.

## 12. Применение второго начала термодинамики для определения изменения энтропии в процессах с идеальным газом

Второе начало не отрицает, а дополняет первое начало термодинамики, и поэтому должно содержать его в своем определении. Действительно, в определение энтропии входит величина  $\delta Q$ , определяемая первым началом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (49)$$

Формула (49) позволяет определять изменение энтропии в различных процессах идеального газа.

**Адиабатический процесс.** При адиабатическом процессе  $\delta Q = 0$ . Поэтому изменение энтропии

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Таким образом, в адиабатическом процессе энтропия системы не изменяется. Следовательно, адиабатические процессы – изоэнтропические.

**Изотермический процесс.** Используя первое начало термодинамики (17), формулы (24) и (11), находим приращение энтропии в изотермическом процессе:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta A}{T} = \frac{1}{T} \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (50)$$

Так как  $V_2 > V_1$ , то  $\Delta S > 0$ , т.е. в изотермическом процессе энтропия возрастает.

**Изохорический процесс.** Исходя из первого начала термодинамики (17) и формул (19) и (20), находим приращение энтропии:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \frac{M}{\mu} C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (51)$$

Следовательно, при изохорическом нагревании ( $T_2 > T_1$ ) энтропия идеального газа возрастает.

**Изобарический процесс.** Согласно первому началу термодинамики (17) и формуле (21) приращение энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \frac{M}{\mu} \int_1^2 \frac{C_V dT + R dT}{T} = \frac{M}{\mu} C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (52)$$

т.е. в изобарическом процессе ( $T_2 > T_1$ ) энтропия идеального газа увеличивается.

В середине XIX века возникла проблема так называемой тепловой смерти Вселенной. Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума. Это означает, что со временем все формы движения должны перейти в тепловую. Переход же теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т.е. наступит полное тепловое равновесие, и все процессы во Вселенной прекратятся – наступит тепловая смерть Вселенной.

Ошибочность вывода о тепловой смерти заключается в том, что бессмысленно применять второе начало термодинамики к незамкнутым системам, например к такой безграничной и бесконечно развивающейся системе, как Вселенная.

### 13. Третье начало термодинамики (теорема Нернста-Планка)

Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле по шкале Кельвина. Они дополняются **третьим началом термодинамики**, или **теоремой Нернста-Планка**: *энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина*:

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

Так как энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, то эту постоянную удобно взять равной нулю. Из теоремы Нернста-Планка следует, что теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  при  $T = 0$  К равны нулю.