

**Повна та внутрішня енергія системи тіл. Робота. Теплота. Теплоємність.
Перший закон термодинаміки. Зворотні та незворотні процеси. Кругові цикли.
Цикл Карно. Другий та третій закон термодинаміки.**

План викладення нового матеріалу

1. Повна та внутрішня енергія системи тіл.
2. Робота. Теплота. Теплоємність.
3. Перший закон термодинаміки.
4. Зворотні та незворотні процеси.
5. Кругові цикли.
6. Цикл Карно.
7. Другий та третій закон термодинаміки.

Теплові явища відрізняються від механічних і електромагнітних тим, що закони теплових явищ необоротні (тобто теплові процеси самі йдуть лише в одному напрямку) і що теплові процеси здійснюються лише в макроскопічних масштабах, а тому використовувані для опису теплових процесів поняття і розміри (температура, кількість теплоти і т.д.) також мають тільки макроскопічний зміст (про температуру, наприклад, можна говорити стосовно до макроскопічного тіла, але не до молекули або атому). Водночас знання будови речовини необхідно для розуміння законів теплових явищ. Тіло, аналізоване з термодинамічної позиції, є нерухомим, якщо не володіє механічною енергією. Але таке тіло має внутрішню енергію, що складається з енергій електронів, що рухаються, і т.д. Ця внутрішня енергія може збільшуватися або зменшуватися. **Передача енергії може здійснюватися шляхом передачі від одного тіла до іншого під час виконання над ними роботи і шляхом теплообміну.** В другому випадку внутрішня енергія переходить від більш нагрітого тіла до менше нагрітого без виконання роботи. **Передану енергію називають кількістю теплоти, а передачу енергії - теплопередачею.** У загальному випадку обидва процеси можуть здійснюватися одночасно, коли тіло втрачаючи внутрішню енергію може здійснювати роботу і передавати теплоту іншому тілу.

До розуміння цього вчені прийшли не відразу. У XVIII і першій половині XIX ст. було характерно розуміти теплоту як невагому рідину (речовину).

Уявлення про теплоту як форми руху дрібних часток матерії з'явилося ще в XVII столітті. Цих поглядів притримувалися Бекон, Декарт, Ньютон, Гук, Ломоносов. Проте й у XIX столітті концепція теплоруду розглядалася багатьма вченими. Наприкінці XVIII століття Б.Томпсон (граф Румфорд) виявив виділення великої кількості тепла під час висвердлюванні каналу в гарматному стовбурі, що вважав доказом того, що теплота є формою прямовання. Одержання теплоти за допомогою тертя підтвердили досліди Г.Деві. Б.Томпсон показав, що з обмеженої кількості матерії може бути отримана необмежена кількість теплоти.

Виникнення власне термодинаміки починається з роботи С.Карно (сам термін "термодинаміка" введений Б.Томпсоном). Досліджуючи практичну задачу одержання прямовання з тепла стосовно до парових машин, він зрозумів, що принцип одержання прямовання з тепла необхідно розглядати не тільки стосовно парових машин, але до будь-яких уявних теплових машин. Так був сформульований загальний метод розв'язку задачі - термодинамічний, що заклав основу термодинаміки. Визначаючи коефіцієнт корисної дії теплових машин, Карно увив свій знаменитий цикл, що складається з двох ізотермічних (які відбуваються при постійній температурі) і двох адіабатичних (без припливу і віддачі тепла) процесів. ККД циклу Карно не залежить від властивостей робочого тіла (пари, газу і т.д.) і визначається температурами тепловіддатчика і теплоприймача. ККД будь-якої теплової машини не може бути при тих же температурах тепловіддатчика і теплоприймача вище ККД циклу Карно.

Карно першим розкрив зв'язок теплоти з роботою. Але він виходив із концепції теплоруду, що визнавала теплість незмінної по кількості субстанцією. Водночас Карно вже зрозумів, що робота парової машини визначається загальним законом переходу тепла від більш високих до більш низьких температур, тобто що не може бути безмежного відтворення рушійної сили без витрат

теплороду. Таким чином, робота рекомендувалася як результат перепаду теплороду з вищого рівня на нижчі. Інакше кажучи, теплота може створювати роботу лише при наявності різниці температур. За своїм змістом це і складає основу другого початку термодинаміки. ККД теплової машини виявився залежним не від робочої речовини, а від температури тепловіддатчика і теплоприймача. Все це дозволило Карно прийти до визнання принципу неможливості створення вічного двигуна першого роду (тобто постійно працюючої машини, що, будучи якоюсь запущеною, виконувала б роботу без притоку енергії ззовні).

Усвідомлюючи хибність теорії теплороду, Карно зрештою відмовляється від визнання теплоти незмінної по кількості субстанцією і дає значення механічного еквівалента теплоти. Але публікація цього висновку була здійснена вже після винайдення закону збереження енергії, тому даний висновок не мав того значення, яке б мав, будучи опублікованим раніше. Але так чи інакше Карно заклав основи термодинаміки як поділу фізики, що вивчає найбільше загальні властивості макроскопічних систем, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами. Термодинаміка стала розвиватися на основі фундаментальних принципів або початків, що є узагальненням результатів численних спостережень і експериментів.

Тепловий рух. Внутрішня енергія тіла і способи її зміни. Кількість теплоти.

Термодинаміка - розділ молекулярної фізики, який вивчає теплові процеси без вивчення внутрішніх чинників структури речовини.

Термодинаміка була створена в середині XIX століття. Після відкриття закону збереження енергії. В її основі лежить поняття внутрішньої енергії U . У середині XIX століття. було доведено, що поряд з механічною енергією макроскопічні тіла мають ще й енергію всередині цих тіл. Ця внутрішня енергія входить до балансу енергетичних перетворень у природі. Після відкриття внутрішньої енергії був сформульований закон збереження і перетворення енергії в теплових процесах, у результаті якого внутрішня енергія може переходити в механічну і навпаки. **З погляду МКТ речовини внутрішня енергія макроскопічного тіла термодинамічної системи дорівнює сумі кінетичних енергій неперервного теплового руху всіх молекул (атомів) відносно центра мас тіла і потенціальних енергій взаємодії всіх молекул одна з одною.** Обчислити U , враховуючи мікропараметри майже неможливо, тому для її вираження використовують макропараметри термодинамічної системи.

Найбільш простий за властивостями - одноатомний газ. До одноатомних можна віднести інертні гази: гелій, неон, аргон та ін. Обчислимо внутрішню енергію одноатомного ідеального газу. Оскільки молекули цього газу одна з одною не взаємодіють, то потенціальна енергія $E_p = 0$. Уся внутрішня енергія складається із кінетичної енергії руху E_k . За формулою Больцмана для одного атома

Якщо газ не одноатомний, то його молекули рухаються не тільки поступально, а й обертаються. Внутрішня енергія таких газів дорівнює сумі енергій поступального і обертального рухів.

У реальних газах, рідинах і твердих тілах середня потенціальна енергія взаємодії молекул не дорівнює нулю, тому їх внутрішня енергія залежить від об'єму речовини поряд з температурою.

$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} kT$ - середня кінетична енергія поступального руху, яка приходить на одну степінь свободи молекули.

$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$ - середня енергія молекули, де i – сума поступального, обертального та подвоєного числа коливальних степенем свободи ($i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$)

$U = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$ - внутрішня енергія ідеального газу, де ν - кількість речовини, M – маса газу, μ - молярна маса газу, R – молярна газова стала.

$C_m = c\mu$ - зв'язь между молярной C_m и удельной c теплоемкостью газа, где μ – молярная масса газа.

$$C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R$$

- молярні теплоємності газу при постійному об'ємі і постійному тиску.

$$C_p = C_v + R$$

- рівняння Майєра.

$$dU = \frac{m}{M} C_v dT$$

- зміна внутрішньої енергії ідеального газу.

Внутрішню енергію термодинамічної системи можна змінити двома способами:

- 1) виконанням роботи;
- 2) теплопередачею.

Теплопередачею або теплообміном називають процес передачі енергії від одного тіла до іншого без виконання роботи. Теплопередача може відбуватися такими способами:

- 1) теплопровідність;
- 2) випромінювання;
- 3) конвекція (перемішування).

Кількісну міру зміни внутрішньої енергії тіла під час теплообміну називають кількістю теплоти Q . У процесі теплообміну на межі між тілами відбувається взаємодія "повільних" молекул холодного тіла і "швидких" гарячого. У результаті кінетичні енергії молекул вирівнюються і швидкість молекул холодного тіла підвищується, а гарячого - знижується. Кількістю теплоти також називають енергію, яку гаряче тіло передає холодному в результаті теплообміну.

Якщо теплота передана тілу в результаті нагрівання чи охолодження, то експериментально встановлено, що

$$Q = cm(T_2 - T_1),$$

де c - коефіцієнт пропорційності, скалярна фізична величина, що називається питомою теплоємністю і яка чисельно дорівнює кількості теплоти, що відбирається або надається 1 кг речовини у разі зміни її температури на 1 К:

$$c = Q, \text{ якщо } m = 1 \text{ кг, } T_2 - T_1 = \Delta T = 1 \text{ К.}$$

Внутрішня енергія тіла підвищується, коли воно отримує певну кількість теплоти від інших тіл, які його оточують ($T_2 > T_1$). У цьому разі $Q > 0$ і dU . Якщо ж тіло віддає певну кількість теплоти тілам (холоднішим від нього), які його оточують ($T_2 < T_1$), його внутрішня енергія зменшується: $Q = dU < 0$.

Одиниця кількості теплоти в СІ - джоуль: $[Q] = \text{Дж}$. Позасистемна одиниця кількості теплоти - калорія (кал). Калорію визначають як кількість теплоти, яку необхідно передати одному граму води, щоб збільшити його температуру на один градус Цельсія. $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$.

Питому теплоту в СІ вимірюють в джоулях на кілограм на кельвін: .

Для води . Це досить велике значення питомої теплоємності, тому змінити температуру певної маси води досить важко. З цієї причини воду використовують як теплоносію у системах опалення. Велика теплоємність води зумовлює зменшення різких перепадів температури біля поверхні Землі, яка на 2/3 покрита водою.

Розглянемо інший спосіб зміни внутрішньої енергії термодинамічної системи - виконанням роботи. Виконання роботи в термодинаміці пов'язане зі зміною об'єму термодинамічної системи. Розрахуємо роботу A , яку виконує ідеальний газ внаслідок його ізобарного нагрівання. Будемо вважати, що газ знаходиться під невагомим поршнем площею S , який рухається уздовж циліндра без тертя (рис.3.2.3).

$Q = \Delta U + A$ - перший закон термодинаміки, де Q - кількість теплоти, надане системі або віддане нею, ΔU - зміна її внутрішньої енергії, A - робота системи проти зовнішніх сил.

$\delta Q = dU + \delta A$ - перший закон термодинаміки для елементарного змінення стану системи.

$\delta A = p dV$ - робота, виконувана газом при елементарному зміні його об'єму.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

- полная работа при изменении объема газа, где V_1 и V_2 – начальный и конечный объемы газа соответственно.

$$A = p(V_2 - V_1), \quad A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

- работа газа при изобарном процессе.

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- работа газа при изотермическом процессе.

Із рівняння (3.2.4) при $DT = 1 \text{ K}$ $R = Am$. Таким чином можна сформулювати фізичний зміст **універсальної газової сталої: універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі ізобарного розширення одного моля ідеального газу під час нагрівання його на 1 K .**

Якщо процес ізобарного розширення газу зобразити в координатах p, V , то можна помітити, що для обчислення роботи газу достатньо визначити площу фігури під графіком в цих координатах (рис. 3.2.4). Робота дорівнює площі фігури під графіком і для інших процесів, якщо вони зображені в координатах p, V , оскільки можна замінити, наприклад, реальний ізотермічний процес уявним ізобарним процесом, усереднюючи тиск (рис.3.2.5).

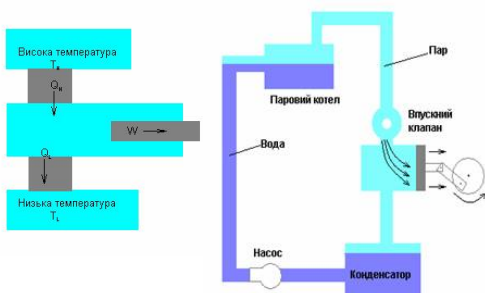
Під час ізохорного процесу $A = 0$. Розширюючись, газ виконує додатну роботу $A > 0$, оскільки напрям сили і напрям переміщення поршня збігаються.

У процесі розширення газ передає енергію оточуючим тілам. Якщо газ стискається, то формула для роботи газу така ж сама, але $V_2 < V_1$, тому $A < 0$.

Робота A , яка виконується зовнішніми тілами над газом, відрізняється від роботи газу тільки знаком, тобто $A = -A'$ (A - робота над газом, A' - робота, яку виконує газ). Це викликано різними напрямками сили F і переміщенням поршня. Отже, робота зовнішніх сил, що діють на газ $A' = -pDV$. Під час стиснення газу, коли $DV < 0$, $A' > 0$, зовнішні тіла, здійснюючи над газом додатну роботу, передають йому частину своєї енергії.

Таким чином, концепції класичної термодинаміки описують стани теплової рівноваги і рівноважні (які протікають нескінченно повільно, тому час в основні рівняння не входять) процеси.

Неважко одержати теплову енергію за рахунок здійснення роботи, наприклад досить сильно потерти одну долоню об іншу, цієї ж мети можна досягти в будь-якому процесі за участю тертя. Однак одержати механічну роботу за рахунок теплової енергії значно складніше, і практично корисний пристрій для цієї мети було винайдено лише близько 1700р. на основі парової машини.



Основна ідея, що лежить в основі будь-якого теплового двигуна, полягає в тому, що механічна енергія може бути отримана за рахунок теплової, тільки якщо дати можливість теплоті переходити з області з високою температурою в область з низькою температурою, причому в процесі цього переходу частина теплоти може бути перетворена в механічну роботу. Висока T_h і низька T_l температури називаються робочими температурами двигуна, і надалі для спрощення ми будемо вважати, що ці температури забезпечуються двома термостатами, що знаходяться при постійних температурах T_h і T_l . Нас будуть цікавити тільки теплові двигуни, що роблять періодичні робочі цикли (тобто вся система періодично повертається у вихідний стан) і в такий спосіб можуть діяти постійно.

Сучасні парові двигуни підрозділяються на два основних типи. У двигунах так званого оборотного типу нагріта пара проходить через впускний клапан і потім розширюється в просторі під поршнем, змушуючи його рухатися; після того як поршень повертається у своє вихідне положення, він

витісняє гази через випускний клапан. У паровій турбіні відбувається, власне кажучи, те ж саме; розходження лише в тому, що поршень який рухається обертально-поступально замінюється турбіною, яка обертається і нагадує колесо греблі з численними лопастями. За допомогою парових турбін^{1*} виробляється велика частина одержуваної в даний час електроенергії. Речовина, що нагрівається і охолоджується (у даному випадку пара), називається робочим тілом. У паровому двигуні висока температура досягається за рахунок спалювання вугілля, чи нафти, іншого палива; при цьому нагрівається пара. У двигуні внутрішнього згоряння висока температура досягається за рахунок згоряння робочої суміші (бензину з повітрям) всередині циліндру двигуна; запалення суміші відбувається за допомогою іскри.

Принцип дії холодильника чи іншого теплового насоса (наприклад, використовується для створення теплового потоку ззовні усередину будинку чи навпаки; в останньому випадку пристрій називається повітряним кондиціонером) складається в обертанні робочих стадій теплового двигуна. Використовуючи роботу W , можна відібрати деяку кількість теплоти з області із низькою температурою T_L (наприклад, із внутрішнього обсягу холодильника) і потім віддати більшу кількість теплоти в область із високою температурою T_H (наприклад, у кімнату).

Навіть на атомних електростанціях (АЕС) застосовуються парові турбіни; ядерне паливо (уран) необхідно лише для нагрівання пари

Ефективність теплових двигунів і другий закон термодинаміки

При вивченні роботи теплових двигунів у цьому і наступних розділах ми будемо цікавитися насамперед величинами потоків теплоти. Тому, щоб не задумуватися всякий раз про знак потоку теплоти, що визначає його напрямок (у систему чи з неї), ми будемо тут використовувати для теплоти лише абсолютні значення ($|Q|$) і необхідний за змістом знак плюс чи мінус. Ефективність будь-якого теплового двигуна визначається його коефіцієнтом корисної дії (ККД). Будемо позначати ККД буквою e і визначати як відношення роботи двигуна W до кількості підведеної теплоти $|Q_H|$ при високій температурі.

$$e = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

ККД двигуна буде більшим тоді, коли буде менша $|Q_L|$. Однак досвід роботи з дуже широким класом двигунів показав, що зменшити величину $|Q_L|$ до нуля неможливо. Якби це було здійснено, то ми одержали би двигун з ККД, рівним 100%. Такий ідеальний двигун, який безперервно виконує робочі цикли, неможливий. Саме це лежить в основі іншого формулювання другого початку термодинаміки:

Неможливий періодичний процес, єдиним результатом якого було би перетворення теплоти Q при незмінній температурі цілком у роботу W (так що $W = Q$).

Це твердження відоме як формулювання другого початку термодинаміки Кельвіна -

Планка. Якби заборона, що міститься в ньому, не виконувалася і можна було б побудувати ідеальний двигун, то могли б відбуватися дивні речі. Так, наприклад, якщо б двигуну на кораблі не потрібний був низькотемпературний резервуар (термостат), у який він міг би скидати частину теплоти після стадії випуску, то корабель міг би перепливти океан, користуючись тільки величезними запасами внутрішньої енергії океанських вод. Власне кажучи, відпала б взагалі проблема палива!

Однак усі спроби побудувати ідеальний двигун виявилися марними, і це вважається взагалі неможливим. Аналогічно неможливим виявилося побудувати оборотну систему - ідеальний холодильник, а саме пристрій, за допомогою якого теплоту можна було б переносити з низькотемпературної області у високотемпературну, причому для цього не було б потреби здійснювати будь-яку роботу. Це твердження можна сформулювати так:

Неможливо здійснити періодичний процес, єдиним результатом якого був би відбір теплоти в одній системі при даній температурі і передача в такій же кількості теплоти іншій системі при більш високій температурі.

Припустимо, що формулювання Клаузіуса помилкове, тобто ідеальний холодильник був би можливий. Можна було б відібрати кількість теплоти $|Q|$ від тіла з низькою температурою і передати її тілу з високою температурою, не виконуючи роботи. Розглянемо тепер звичайний двигун, що відбирає кількість теплоти $|Q'|$ від тіла з високою температурою, виконує роботу W і випускає кількість теплоти $|Q|$ у резервуар з низькою температурою. Результуюча дія цих двох пристроїв така, що від тіла з високою температурою відбирається кількість теплоти $|Q'| - |Q|$ і цілком перетворюється в роботу $W = |Q'| - |Q|$. Таким чином, ця система працює як ідеальний двигун, що суперечить формулюванню Кельвін-Планк

Ентропія

Теплота q не є функцією стану, кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в процесі залежить від самого процесу. Функцією стану є ентропія позначається S розмірність Дж/К

$$dS = dQ/T$$

де:

dS - диференціал ентропії; dQ - диференціал теплоти; T - абсолютна температура;

$$s = f(P, v, T) \text{ [Дж/кг} \cdot \text{К]}$$

Теплопередача мимоволі відбувається тільки в одному напрямку - від гарячого тіла до холодного. Виходить, щоб енергія теплового руху молекул води світового океану перетворилася в механічну енергію, необхідно мати робоче тіло, температура якого нижче температури води в океані.

З цього випливає, що нездійснено термодинамічний процес, у результаті якого відбувалася би передача тепла від одного тіла до іншого, більш гарячому, без яких-небудь інших змін у природі. Інакше кажучи, неможливо побудувати періодично діючу машину, що безупинно перетворювала б теплоту в роботу тільки за рахунок охолодження одного тіла, без того щоб у навколишніх тілах не відбулося одночасно яких-небудь змін.

Фізичний зміст другого закону термодинаміки полягає в тому, що енергія теплового руху молекул речовини в одному відношенні якісно відрізняється від всіх інших видів енергії - механічної, електричної, хімічної, ядерної і т.д. Ця відмінність полягає в тому, що енергія будь-якого виду, крім енергії теплового руху молекул, може цілком перетворитися в будь-який вид енергії, у тому числі в енергію теплового руху. Енергія ж теплового руху молекул може перетворюватися в будь-який інший вид енергії лише частково. У результаті цього будь-який фізичний процес у якому відбувається перетворення якого-небудь виду енергії в енергію теплового руху молекул, є необоротним процесом, тобто він не може бути здійснений цілком у зворотному напрямку.

Суть у тому, що в замкнутій системі ентропія може тільки зростати або залишатися постійною. Інакше кажучи, у всякій ізольованій системі теплові процеси односпрямовані, що і призводить до збільшення ентропії. Варто ентропії досягти максимуму, як теплові процеси в такій системі припиняються, що означає прийняття всіма тілами системи однакової температури і перетворення усіх форм енергії в теплову. Настання стану термодинамічної рівноваги призводить до припинення всіх макропроцесів, що й означає стан "теплової смерті".

Для поширення другого початку термодинаміки на інші необоротні процеси було введено поняття **ентропії як міри безладдя**. Для ізольованих систем (не пропускаючих тепло) другий початок термодинаміки можна висловити такою уявою: ентропія системи ніколи не зменшується.

Система, що знаходиться в стані рівноваги, має максимальну ентропію.

Поняття ентропії зв'язують і з поняттям інформації. Система, що знаходиться в упорядкованому стані, містить багато інформації, а неупорядкована система містить мало інформації. Так, наприклад, текст книги містить багато інформації, а випадковий набір букв не несе інформації. Інформацію тому й ототожнюють із негативною ентропією. При зростанні ентропії інформація зменшується.

Серед множини висунутих проти цього висновку заперечень найбільше відомим було заперечення Максвелла. Він виходив із того, що другий початок має обмежену область застосування. Максвелл вважав другий початок термодинаміки справедливим, поки ми маємо справу з тілами, що володіють великою масою, коли немає можливості розрізняти в цих масах окремі молекули і працювати з ними. Він запропонував проробити уявний експеримент - уявити собі істоту, спроможне стежити за кожній молекулою у всіх її прямованнях, і розділити якийсь судину на дві частини перегородкою з маленьким отвором у ній. Ця істота (назване "демоном Максвелла"),

спроможне розрізняти окремі молекули, буде поперемінно те відчиняти, те закривати отвір таким чином, щоб молекули, що швидко рухаються, могли переходити в іншу половину. У цьому випадку "демон Максвелла" без витрати роботи зміг би підвищити температуру в першій половині судини і понизити в другій у супереччю другому початку термодинаміки.

Даний процес асиметричний у часу - без зовнішнього утручання він не може стати оборотним. Тобто, безтямно очікувати в цьому випадку, що гази повернуться в початкове положення. Можна сказати, що в природі порядок ринеться поступитися місцем безладдя. Проте можна привести приклади, що начебто б суперечать даному принципу зростання ентропії. Проте повна ентропія системи разом із навколишнім середовищем зростає, тому що біологічні процеси здійснюються за рахунок ентропії сонячного випромінювання і т.д.

Л.Больцман, що почав спробу пояснити, чому порядок поступається місцем безладдя, формулював Н-теорему, що є результатом з'єднання двох підходів до наближення газу до стану рівноваги - макроскопічного (законів ньютонівської механіки, що описують прямуювання молекул) і мікроскопічного (вихідного з уявлення газу як прагнучого до безладного перерозподілу). З теореми випливав висновок про те, що ентропія може тільки зростати - таке поведіння термодинамічних систем у часу.

При висновку Н-теореми Больцман крім механіки Ньютона спирався на припущення про молекулярний хаос, що, проте, не завжди вірно. По теорії імовірності, можливість того, що молекули газу в згаданому раніше судині будуть рухатися не хаотично, а кинуться в якусь одну його половину, не є нульовий, хоча і дуже мала. Тому можна сказати, що в принципі можуть бути випадки, коли ентропія убуває, а хаотичне прямуювання молекул буде упорядковуватися. Таким чином, Н-теорема Больцмана описує механізм переходу газу зі стану з низькою ентропією в рівноважне, але не пояснює, чому це відбувається в тому самому напрямку в часу, як-от із минулого в майбутнє. А разом це так, то больцманівська модель позбавляється тимчасової асиметрії.

Але тимчасова асиметрія - це реальний факт. Упорядкованість реальних систем може виникати за рахунок зовнішніх впливів, а не за рахунок внутрішніх безладних флуктуацій (будинки, наприклад, споруджується будівельниками, а не в результаті внутрішніх хаотичних прямуювань). У реальності всі системи формуються під впливом навколишнього середовища. Для розрізнення реальних систем, що, відокремлюючись від навколишнього Всесвітом, приходять у стан із низькою ентропією, і больцманівських постійно ізольованих від навколишнього середовища систем, Г.Рейхенбах назвав перші структурами, що гілкуються - у їх ієрархії упорядкованість кожної залежить від попередньої. Структура, що гілкується, поводить асиметрично в часу через схований вплив ззовні. При цьому причина асиметрії - не в самій системі, а у впливі. У реальному світі больцманівських систем немає.

Асиметричні в часу процеси існують і у галузях за межами термодинаміки. Прикладом таких процесів можуть служити хвилі (у тому числі радіохвилі). Так, радіохвилі поширюються від передавача в навколишній простір, але не навпаки. Аналогічно існує справа з поширенням хвиль від кинутого в ставок каменю. Хвилі, що біжать від джерела (припустимо, кинутого в ставок каменю) у різні сторони, називають запізнілими. У принципі можливі і хвилі, що випереджають, що можуть виникнути тоді, коли обурення спочатку проходять через віддалену точку, а потім сходяться в місці поширення джерела хвилі. Ізольований ставок є симетричною в часу системою, як і больцманівська судина з газом. Кинутий у нього камінь створює гілкуючу структуру. Радіохвиля ж обернено не повернеться, тому що поширюється в безмежному просторі. Тут ми маємо справу з необмеженою дисипацією (розсіюванням) хвиль і часток, що являє собою ще один тип необоротної тимчасової асиметрії. Виходить, утворення структур, що гілкуються, і необоротна асиметрія безкінечного хвилястого прямуювання роблять необхідним урахування великомасштабних властивостей Всесвітом.

Для того, щоб пояснити відсутність оборотності процесів, учені в другій половині минулого століття прийшли до формулювання нового закону, відомого за назвою другий початок термодинаміки. Теплота в природних умовах переходить від гарячого тіла до холодного, у той час як від холодного тіла до гарячого теплота сама по собі не переходить. **Другий початок термодинаміки - закон зростання ентропії: у замкнутої (тобто ізольованої в тепловому і механічному відношенні) системі ентропія або залишається незмінною (якщо в системі**

протікають зворотні, рівноважні процеси), або зростає (при нерівних процесах) і в стані рівноваги досягає максимуму. Суть у тому, що в замкнутій системі ентропія може тільки зростати або залишатися сталою. Інакше кажучи, у всякій ізольованій системі теплові процеси односпрямовані, що і приводить до збільшення ентропії. Варто ентропії досягти максимуму, як теплові процеси в такій системі припиняються, що означає прийняття всіма тілами системи однакової температури і перетворення усіх форм енергії в теплову. Виникнення стану термодинамічної рівноваги приводить до припинення всіх макропроцесів, що й означає стан "теплової смерті". Нemoжливий періодичний процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти Q при незмінній температурі цілком у роботу W (так що $W = Q$). Нemoжливо здійснити періодичний процес, єдиним результатом якого був би добір теплоти в однієї системи при даній температурі і передача в точності тієї ж кількості теплоти іншій системі при більш високій температурі.

Фізичний зміст другого закону термодинаміки полягає в тому, що енергія теплового руху молекул речовини в одному відношенні якісно відрізняється від всіх інших видів енергії - механічної, електричної, хімічної, ядерної і т.д. Ця відмінність полягає в тому, що енергія будь-якого виду, крім енергії теплового руху молекул, може цілком перетворитися в будь-який вид енергії, у тому числі в енергію теплового руху. Енергія ж теплового руху молекул може зазнавати перетворення в будь-який інший вид енергії лише частково. У результаті цього будь-який фізичний процес, у якому відбувається перетворення якого-небудь виду енергії в енергію теплового руху молекул, є необоротним процесом, тобто він не може бути здійснений цілком у зворотному напрямку.

Двигун Карно

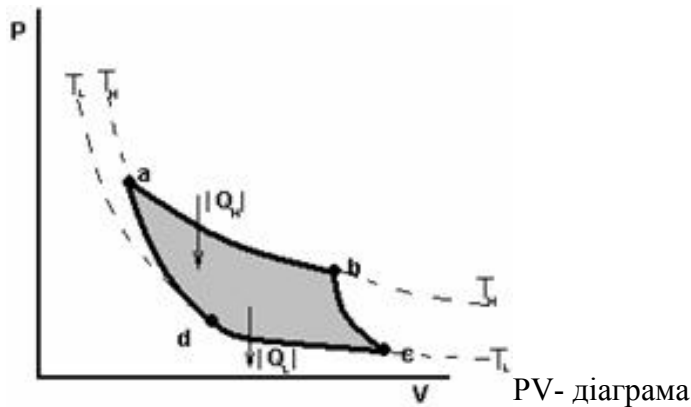
Процес перетворення теплоти в механічну енергію розширено вивчав на самому початку дев'ятого століття французький учений Н. Л. Саді Карно (1796-1832). Він мав намір визначити способи підвищення ККД теплових двигунів, однак дослідження незабаром привели його до вивчення основ самої термодинаміки.

Як допоміжний засіб для своїх досліджень Карно в 1824 р. винайшов (на папері) ідеалізований тип двигуна, що ми називаємо тепер двигуном Карно. Важливе значення двигуна Карно полягає не тільки в його можливому практичному застосуванні, але й у тім, що він дозволяє пояснити принципи дії теплових двигунів взагалі; не менш важливо і те, що Карно за допомогою свого двигуна вдалося внести вагомий вклад в обґрунтування і осмислення другого початку термодинаміки.

В двигуні Карно відбуваються оборотні процеси; тому насамперед необхідно з'ясувати, що ми маємо на увазі під оборотними і необоротними процесами. Оборотний процес - це такий процес, що протікає надзвичайно повільно, так що його можна розглядати як послідовний перехід від одного зрівноваженого стану до іншого і т.д., причому весь цей процес можна провести в зворотному напрямку без зміни виконаної роботи і переданої кількості теплоти. Наприклад, газ, що знаходиться в циліндрі з щільно притиснутим до його стінок рухливим поршнем, (тертя зі стінками відсутнє), можна стиснути ізотермічно зворотним шляхом, якщо проводити стиснення дуже і дуже повільно. Однак не всі навіть дуже повільні процеси є оборотними. Наприклад, якщо в процесі бере участь тертя (в описаному вище прикладі це може бути тертя між поршнем і стінками циліндра), то робота, зроблена під час руху в одному напрямку (наприклад, від стану А до стану В), не буде дорівнювати (із протилежним знаком) роботі, виконаної під час руху в зворотному напрямку (від стану В до стану А). Такий процес не можна було б розглядати як оборотний. Зрозуміло, що ідеальний оборотний процес у дійсності нemoжливий, оскільки для нього потрібно нескінченно великий час; однак оборотні процеси можна моделювати з високою точністю, і ці процеси мають дуже важливе значення для теорії. Усі реальні процеси є необоротними і відбуваються з кінцевою швидкістю. У газі можуть виникати збурення (аж до турбулентності), може бути присутнім тертя, можуть бути й інші причини необоротності. При таких умовах жоден процес не може бути чітко оборотним, оскільки втрати теплоти на тертя вже самі по собі є необоротними, турбулентність стане іншою і т.д. Для будь-якого виділеного об'єму не буде існувати одного добре визначеного значення тиску P і температури T , оскільки система не завжди буде знаходитися в стані рівноваги. Таким чином, реальний необоротний процес не може бути зображений на PV -діаграмі (за винятком випадків, коли такий процес у деякому наближенні можна розглядати як ідеальний оборотний процес). Оборотний процес завжди можна зобразити на

PV-діаграмі, причому, коли він протікає в зворотному напрямку по тому ж шляху. Незважаючи на те що всі реальні процеси необоротні, поняття оборотного процесу відіграє важливе пізнавальне значення так само, як і поняття ідеального газу.

Повернемося тепер до розгляду ідеального двигуна Карно. Він заснований на представленні оборотного циклу. Оборотний цикл-це послідовність оборотних процесів, за допомогою яких дана речовина (робоче тіло) переводиться з початкового зрівноваженого стану через багато інших зрівноважених станів і повертається знову в той же початковий стан. Зокрема, у двигуні Карно використовується цикл Карно, причому як робоче тіло розглядається ідеальний газ. (Для реального газу PV-діаграма циклу трохи зміниться.) Виберемо крапку а як початковий стан.



Газ спочатку розширюється ізотермічно й оборотно по шляху ab при температурі T_H ; для цього можна уявити собі, що газ приводиться в контакт із гарячим термостатом при температурі T_H , що повідомляє кількість теплоти $|Q_H|$ робочому тілу. Потім газ розширюється адіабатично й оборотно по шляху bc; на цій ділянці передача теплоти (теплообміну) взагалі не відбувається і температура газу знижується до значення T_L . На третій стадії циклу відбувається ізотермічний оборотний стиск газу по шляху cd тут необхідний контакт із холодним термостатом при температурі T_L , якому робоче тіло передає кількість теплоти $|Q_L|$. Нарешті, газ адіабатично стискається по шляху da, повертаючи знову у вихідний стан. Таким чином, цикл Карно складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних оборотних процесів.

Неважко показати, що результуюча робота, виконана в одному циклі двигуном Карно (чи взагалі будь-яким двигуном, що використовує оборотний цикл), чисельно дорівнює площі, обмеженої **криволінійними відрізками, що утворюють цикл на PV-діаграмі крива abcd.**

Вічні двигуни звичайно конструюють на основі використання наступних чи прийомів їхніх комбінацій :

- 1) підйом води за допомогою архімедового гвинта;
- 2) підйом води за допомогою капілярів;
- 3) використання колеса з вантажами, що не можуть зрівноважитись;
- 4) природні магніти;
- 5) електромагнетизм;
- 6) пара або стиснене повітря.

Вічний двигун другого роду не протирічить закону збереження енергії і тому цікавить багатьох вчених. Подібні машини змогли б перетворювати теплову енергію в механічну. При цьому передача механічної енергії назовні супроводжувалася б поступовим охолодженням джерела теплової енергії. Якби вдалося сконструювати такий двигун, то його можна було б використати для отримання механічної енергії з теплової енергії океану.

На основі підрахунків встановлено, що при охолодженні світового океану тільки на один градус можна одержати енергію 1026 Дж, якої вистачило б для забезпечення всіх потреб людства при сучасному рівні її споживання на 14000 років.

Дійсно, від океану можна отримати деяку кількість теплоти, врахувавши, що температура поблизу поверхні вища, ніж на глибині. Оскільки різниця температур становить $T_1 - T_2 \sim 10$ К або навіть менша, то максимально можливий ККД в даному випадку $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$ тобто порядку 1/30.

Можливість створення такої машини, названої вічним двигуном другого роду, не суперечить першому закону термодинаміки. Однак усі відомі на сьогодні результати дослідів свідчать про те, що створення вічного двигуна другого роду, є настільки ж нерозв'язним завданням, як і виготовлення вічного двигуна першого роду. Цей досвідчений факт прийнятий у термодинаміку в якості другого основного постулату - другого закону термодинаміки.

г) Третій початок термодинаміки (теорема Нернста) : ентропія фізичної системи при прагненні температури до абсолютного нуля не залежить від параметрів системи і залишається незмінної. Інші формулювання теореми: **при прагненні температури до абсолютного нуля всі зміни стану системи не змінюють її ентропії; за допомогою кінцевої послідовності термодинамічних процесів не можна досягти температури абсолютного нуля.** М.Планк доповнив теорему гіпотезою, відповідно до якої ентропія всіх тіл при абсолютному нулі температури дорівнює нулю. *З теореми випливають важливі слідства про властивості речовин при температурах, близьких до абсолютного нуля: набувають нульового значення питомі теплоємності при постійних обсязі і тиску, термічний коефіцієнт розширення і тиску. Крім того, із теореми випливає недосяжність абсолютного нуля температури при кінцевій послідовності термодинамічних процесів.*

Якщо перший початок термодинаміки підтверджує, що теплота є форма енергії, що вимірюється механічною мірою, і неможливість вічного двигуна першого роду, то другий початок термодинаміки повідомляє неможливість створення вічного двигуна другого роду. Перший початок увів функцію стану - енергію, другий початок увів функцію стану - ентропію. Якщо енергія закритої системи залишається незмінної, то ентропія цієї системи, що складає з ентропій її частин, при кожній зміні збільшується - зменшення ентропії рахується суперечним законам природи. Співіснування таких незалежних друг від друга функцій стану, як енергія й ентропія, дає можливість робити висловлення про теплове поведіння тіл на основі математичного аналізу. Оскільки обидві функції стану обчислювалися лише стосовно довільно обраного початкового стану, визначення енергії й ентропії не були зробленими. Третій початок термодинаміки дозволило усунути цю хибу. Важливе значення для розвитку термодинаміки мали встановлені Ж.Л.Гей-Люсаком закони - закон теплового розширення і закон об'ємних відношень. Б.Клапейрон установив залежність між фізичними величинами, що визначають стан ідеального газу (тиском, обсягом і температурою), узагальнене Д.И.Менделєєвим.

Таким чином, концепції класичної Термодинаміки описують стани теплової рівноваги і рівноважні (які протікають нескінченно повільно, тому час в основні рівняння не входять) процеси.

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const} \quad \text{— уравнение адиабатического процесса (уравнение}$$

Пуассона), где $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = (i+2)/i$ — показатель адиабаты.

$$A = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2), \quad A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \frac{m}{M} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad \text{— работа газа при адиабатическом}$$

процессе, T_1, T_2 и V_1, V_2 - начальные и конечные температура и объем газа соответственно.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{— термический коэффициент полезного действия для кругового процесса}$$

(цикла), где Q_1 - количество теплоты, полученное системой, Q_2 - количество теплоты, отданное системой, A — работа, совершаемая за цикл.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{— термический коэффициент полезного действия цикла Карно, где } T_1 \text{ — температура}$$

нагревателя, T_2 - температура холодильника.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{dt} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T} \quad - \text{изменение энтропии } S, \text{ при равновесном переходе из}$$

состояния 1 в состояние 2.