

Лекция № 13

ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Лекции Веретимус Н.К. и Веретимус Д.К.

Литература:

- Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н.Морозова.
- Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001

Квазистатические процессы
представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы.

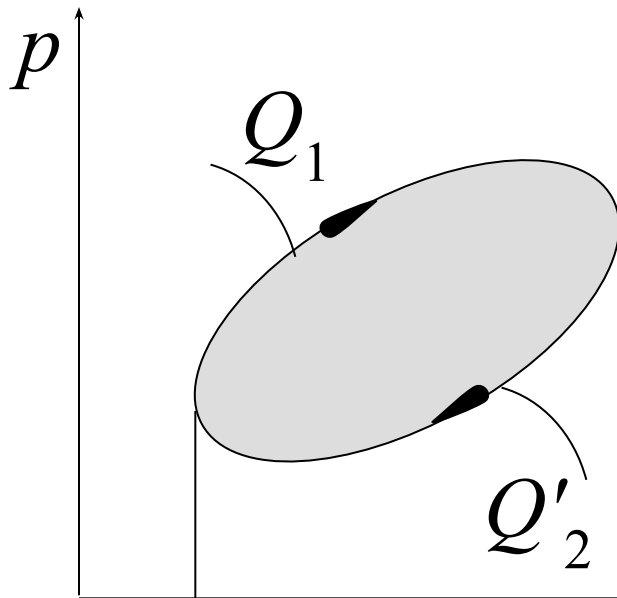
Квазистатические процессы обратимы.
Идеальные процессы: *адиабатный, изотермический, изохорный, изобарный – обратимы.*

Замкнутый процесс, круговой процесс или цикл – *такой процесс, по завершении которого система возвращается в исходное состояние.*

ТЕПЛОВЫЕ И ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Работа цикла. Тепловые машины

**Цикл теплового двигателя или прямой
цикл**



**Работа, совершаемая
системой за цикл, численно
равна площади внутри цикла.**

Если процесс совершается
по ч.с., то работа, произво-
димая двигателем (рабочим
телом) за цикл, $A > 0$; если
пр. ч.с., то $A < 0$.

Q_1 – поглощенное тепло, Q'_2 – отдаваемое рабочим телом холодильнику тепло ($Q'_2 > 0$).

Опыт показывает, что Q'_2 существует в любом тепловом двигателе.

Из I-го начала термодинамики: приращение внутренней энергии рабочего вещества за цикл $\Delta U = 0$, поэтому **работа за цикл**

$$A = Q_1 - Q'_2 \quad (13.1)$$

Коэффициент полезного действия (КПД)

Преобразование теплоты в механическую энергию в тепловом двигателе происходит в процессе расширения рабочего тела. После совершения процесса расширения запас энергии в рабочем теле уменьшается, а его объем увеличивается. Для непрерывного получения работы после каждого процесса расширения необходимо возвращать рабочее тело в исходное состояние (сжимать до начального объема и восстанавливать его энергию, подводя теплоту Q_1).

Процесс возвращения рабочего тела в исходное состояние нельзя совершить без отвода теплоты Q'_2 теплоприемнику, поэтому *в полезную работу превращается только часть подводимой теплоты.*

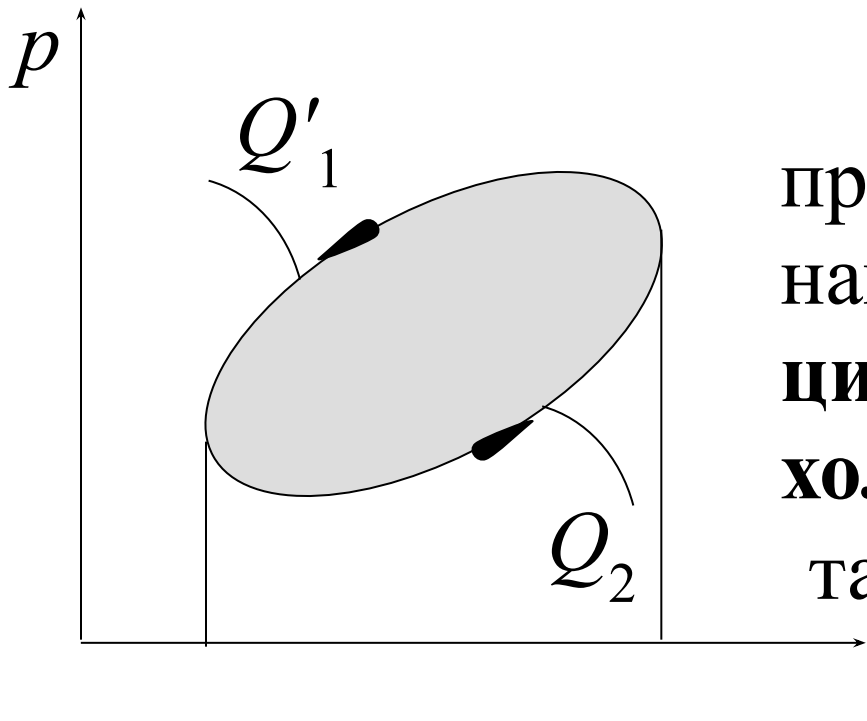
КПД теплового двигателя определяет его эффективность:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}, \quad (13.2)$$

Опыт показывает, что всегда $\eta < 1$. Значение $\eta=1$ *запрещено* **вторым началом термодинамики.**

Холодильные машины

Цикл, составленный из идеальных процессов, является обратимым (если его проводить бесконечно медленно).



Он может быть проведен в обратном направлении – **обратный цикл** или **цикл холодильной машины**, такие машины позволяют V охлаждать

различные тела за счет совершения работы.

В холодильной машине вследствие совершения внешними телами работы A' над рабочим телом происходит отвод теплоты Q_2 от охлаждаемого тела и передача теплоты Q'_1 тепловому резервуару (обычно – окружающей среде).

В цикле холодильной машины процессы с подводом теплоты проходят при низкой температуре, а процессы с отводом теплоты – при более высокой.

Основная характеристика цикла холодильной установки – КПД или **холодильный коэффициент** ε , представляющий собой отношение отведенного от охлаждаемого тела количества теплоты Q_2 к затраченной для этого механической работе A'

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2} \quad (13.3)$$

ε холодильной установки может быть как больше, так и меньше единицы.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ:

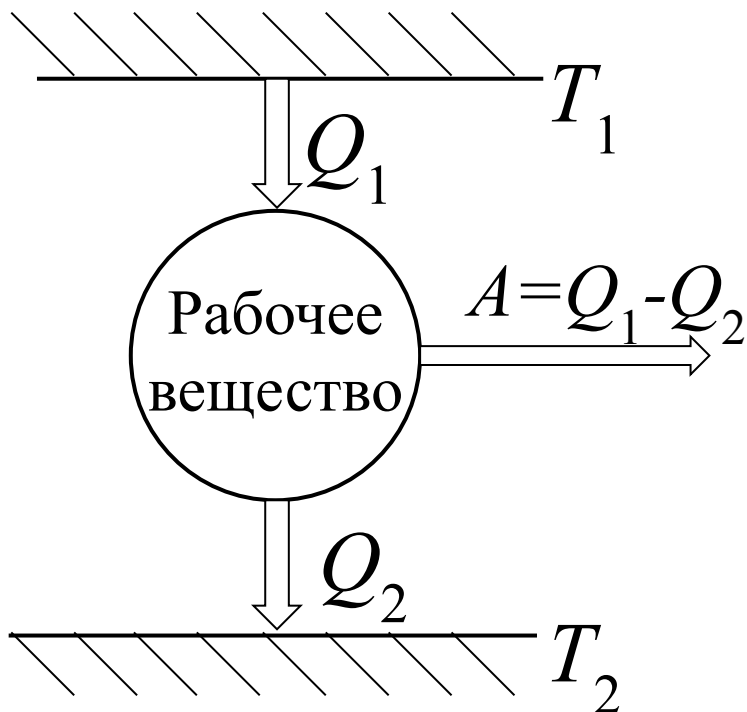
- 1. Р. Клаузиус (1850):** *невозможен самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому, или невозможны процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от менее к более нагретому телу.*
- 2. У. Томсон (1851):** *невозможны процессы, единственным конечным результатом которых было бы превращение тепла целиком в работу.*

II-е начало термодинамики определяет условия, при которых возможны превращения одних видов энергии в другие, а также возможные направления протекания процессов.

Из II-го начала термодинамики вытекает *невозможность создания вечного двигателя второго рода*, принцип действия которого основан на полном преобразовании теплоты в работу.

Цикл Карно

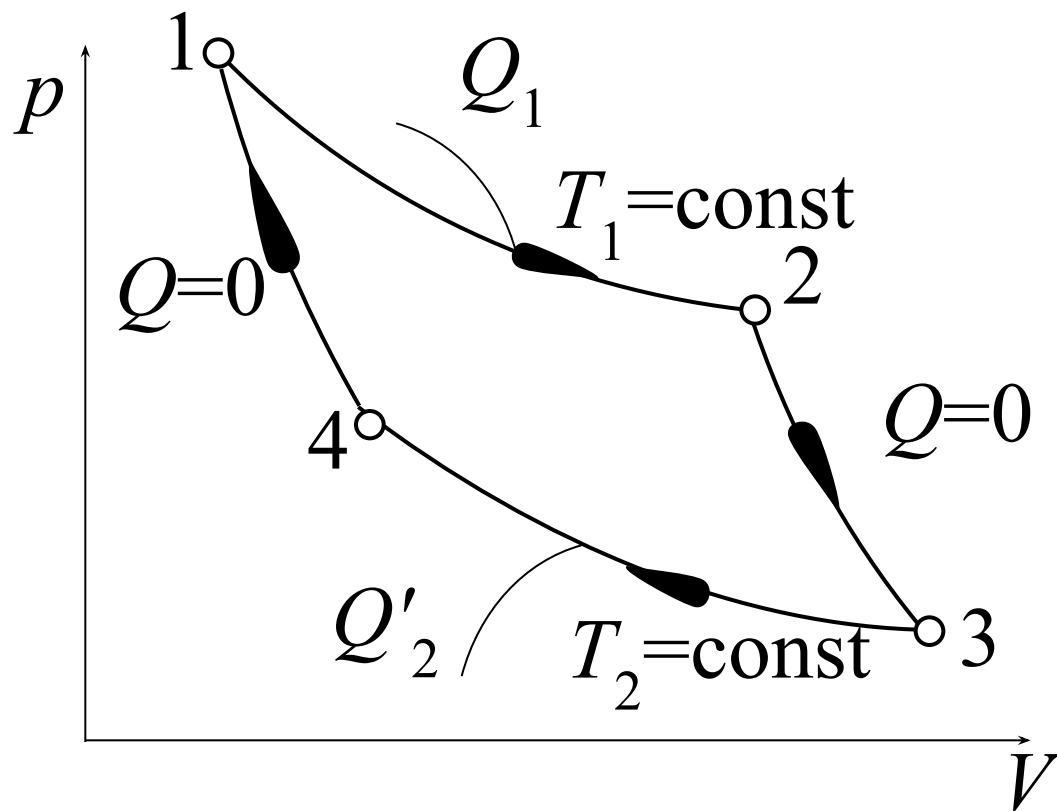
Рассмотренный французским инженером Сади Карно тепловой двигатель



состоял из нагревателя с температурой T_1 , холодильника с температурой T_2 и рабочего тела, то есть устройства, способного получать тепло и совершать работу.

Под рабочим телом будем понимать идеальный газ в цилиндре с поршнем.

Карно рассмотрел в 1824 году идеальный цикл, состоящий из двух отрезков изотерм и двух адиабат.



Из (13.2) определим КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Участки 2-3 и 4-1 – адиабаты. Из уравнения адиабаты (12.12):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

откуда
$$\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

КПД тепловой машины, работающей с идеальным газом по циклу Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (13.4)$$

Холодильный коэффициент холодильной машины, *совершающей обратный цикл Карно*, из (13.3):

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (13.5)$$

Теоремы Карно

Первая теорема Карно. *КПД любой тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, зависит только от температур нагревателя T_1 и холодильника T_2 , но не зависит от природы рабочего тела и устройства машины. КПД равен:*

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Вторая теорема Карно. *КПД любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше КПД тепловой машины с обратимым циклом Карно при равенстве температур их нагревателей и холодильников:*

$$\eta_{\text{н.}} < \eta_{\text{о.}}$$

Предположив, что утверждения первой теоремы неверны, приходим к противоречию со II-м началом термодинамики, т.к. в этом случае оказался бы возможным вечный двигатель второго рода.

Вторую теорему можно обосновать тем, что при необратимом круговом процессе неизбежно произойдет преобразование части работы в теплоту вследствие проходящих внутри машины диссипативных процессов, связанных с выравниванием параметров состояния (температуры, давления и др.) внутри рабочего тела или трением движущихся частей.

Это приведет к уменьшению механической работы и, согласно (13.2), к снижению КПД тепловой машины в сравнении с идеальной машиной Карно.

Термодинамическая шкала температур

Цикл Карно позволяет построить термодинамическую шкалу температур и предложить *термодинамический термометр*.

Принцип действия такого термометра заключается в организации цикла Карно между телом с неизвестной температурой T_x и телом с известной температурой T (например, с тающим льдом или кипящей водой) и измерении соответствующего количества теплоты Q_x и Q .

Применение формулы
$$T_x = \frac{Q_x}{Q} T$$
 позволяет вычислить температуру тела T_x .

Неравенство Клаузиуса

Совместно применяя первую и вторую теоремы Карно, получаем:

$$\frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Знак « \Rightarrow » соответствует описанию обратимой машины, знак « $<$ » – необратимой тепловой машины. Откуда

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q'_2}{Q_1}, \quad \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q'_2}{T_2}.$$

Тогда

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0$$

Запишем это выражение через количество теплоты, подводимое к рабочему телу от нагревателя Q_1 и от холодильника $Q_2 = -Q'_2$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Это частный случай *неравенства Клаузиуса*.

Если рассмотреть тепловую машину с большим числом нагревателей и холодильников, то

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Величина $\frac{Q}{T}$ – **приведенное количество теплоты** и численно равна полученному системой при абсолютной температуре T количеству теплоты, деленному на эту температуру.

При переходе к ∞ числу нагревателей и холодильников, суммирование можно заменить интегрированием по замкнутому термодинамическому циклу.

Для любого *кругового процесса* (цикла), совершенного системой, выполняется **неравенство Клаузиуса**:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (13.6)$$

где δQ – количество теплоты, поглощенной или отданной системой на бесконечно малом участке кругового процесса при температуре T . *Необратимому циклу, т.е. циклу, включающему хотя бы один необратимый процесс, соответствует знак неравенства. Циклу, состоящему из обратимых процессов (в частности, циклу Карно) отвечает знак равенства.*

Термодинамическая энтропия

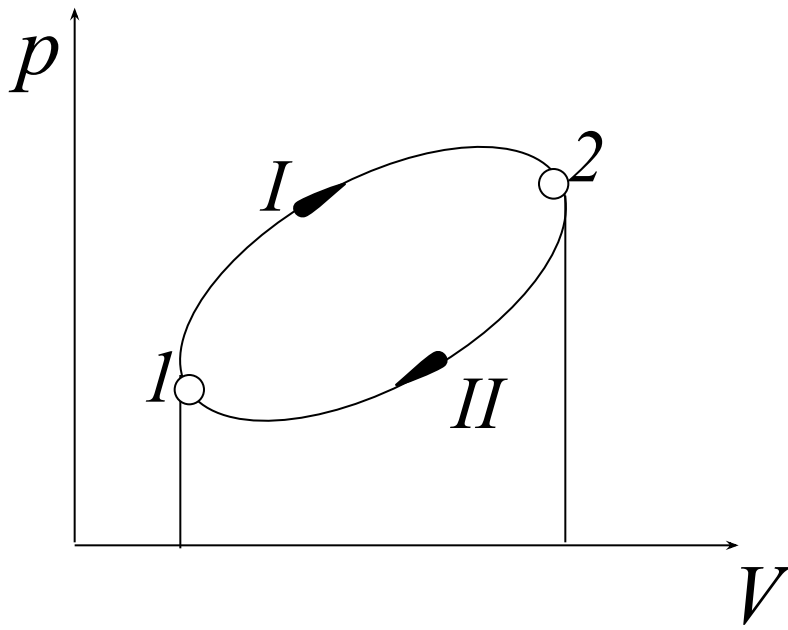
Термодинамическая энтропия вводится через ее элементарное приращение (1865 г., Р. Клаузиус)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (13.7)$$

Отметим, что δQ не есть приращение какой-то функции, но после деления на температуру T получается приращение некоторой функции (энтропии). Используя теоремы Карно, можно доказать, что **энтропия – функция состояния.**

Приращение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ не зависит от процесса, а только от начального и конечного состояний. Интегральная форма (13.7):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (13.8)$$



Важно, чтобы состояния 1 и 2 были равновесными. Расчет по (13.8) может проводиться по любому обратимому процессу между 1 и 2.

Термодинамическую энтропию определяют с точностью до произвольной постоянной.

(13.8) позволяет определить только разность энтропий для двух равновесных состояний как суммарное приведенное количество теплоты в обратимом термодинамическом процессе, переводящем систему из одного состояния в другое.

Свойство аддитивности энтропии:
*термодинамическая энтропия
макроскопической системы, состоящей из
находящихся в равновесии подсистем равна
сумме энтропий этих подсистем*

$$S = \sum_{i=1}^N S_i,$$

где S_i – энтропия i -й подсистемы, N – число подсистем.

Уравнения основных термодинамических процессов в системе координат $T - S$.

Изотермический процесс:

$$T = \text{const} \quad (13.9)$$

Изобарический процесс из (13.8) и (10.2):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \quad (13.10)$$

$$= \int_1^2 \frac{C_p dT}{T} = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Изохорный процесс из (13.8) и (10.2):

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} = \\ &= C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (13.11)$$

Адиабатный процесс из (13.8) и (10.2):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad S = \text{const} \quad (13.12)$$

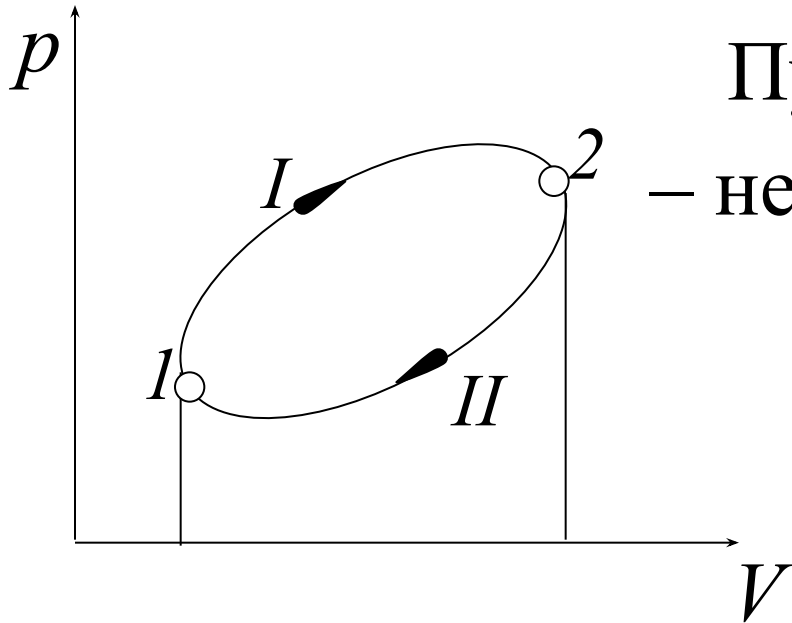
Изменение энтропии в элементарном процессе в соответствии с (13.7)

$$dS = \delta Q/T.$$

Учитывая, что абсолютная температура T всегда положительна, *знак приращения энтропии соответствует знаку теплоты δQ .*

Закон возрастания энтропии

Рассмотрим необратимый круговой термодинамический процесс



Пусть процесс $1 \xrightarrow{I} 2$ – необратимый, а $2 \xrightarrow{II} 1$ – обратимый.

Для этого случая неравенство Клаузиуса

примет вид

$$\int_{1 \xrightarrow{I} 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \xrightarrow{II} 1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (13.13)$$

Т.к. процесс $2 \xrightarrow{II} 1$ – обратимый,
для него, согласно (13.8)

$$\int_{2 \xrightarrow{II} 1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

Подставив это выражение в (13.13), получаем
для необратимого процесса

$$S_2 - S_1 > \int_{1 \xrightarrow{I} 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (13.14)$$

Сопоставив (13.8) и (13.14), приходим к неравенству

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad (13.15)$$

дифференциальная форма которого

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (13.16)$$

В (13.15) и (13.16) в случае обратимых процессов ставится знак «=», в случае необратимых процессов он заменяется на «>».

В адиабатически изолированной ($\delta Q=0$) т/динамической системе (13.16) имеет вид

$$dS \geq 0, \quad (13.17)$$

в интегральной форме $S_2 \geq S_1$ (13.18)

(13.17) и (13.18) – математическая форма записи **закона возрастания энтропии**: *в адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать – она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс.*

Это еще одна *формулировка* **второго начала термодинамики**.

Отметим, что *если система не является изолированной, то в ней возможно уменьшение энтропии*.

Примером может служить **обычный холодильник**.

Для таких **открытых систем** локальное понижение энтропии всегда компенсируется **возрастанием энтропии в окружающей среде, которое превосходит это уменьшение**.

С законом возрастания энтропии непосредственно связан парадокс, сформулированный в 1852 г. У.Томсоном и названный им гипотезой тепловой смерти Вселенной.

Подробный анализ этой гипотезы был выполнен Р.Клаузиусом, который считал правомерным распространение на всю Вселенную закона возрастания энтропии.

Действительно, если рассмотреть Вселенную как адиабатически изолированную термодинамическую систему, то, учитывая ее бесконечный возраст, на основании закона возрастания энтропии,

можно сделать вывод о достижении ею максимума энтропии, т.е. состояния термодинамического равновесия. Но в реально окружающей нас Вселенной этого не наблюдается.

Попытка объяснить это была предпринята Л.Больцманом, который показал, что в состоянии термодинамического равновесия имеют место флуктуации термодинамических параметров. Если считать, что наблюдаемая Вселенная является следствием такой флуктуации, то указанное противоречие снимается.

В отличие от I-го начала термодинамики, выполняющегося абсолютно, II-е начало носит статистический характер и выполняется с точностью до флуктуаций.

Если, например, в сосуде 2 молекулы, то II-е начало требует их равномерного распределения по объему, но не исключено, что обе молекулы окажутся в одной половине сосуда. При очень большом числе молекул вероятность того, что все они окажутся в одной половине сосуда, мала. Итак, чем значительнее отступления от II-ого начала термодинамики, тем менее они вероятны.

Свойства энтропии:

1. *Энтропия – функция состояния.*
2. *Энтропия – величина аддитивная (энтропия макросистемы равна сумме энтропий ее отдельных частей).*
3. *Энтропия замкнутой (то есть теплоизолированной) макросистемы не уменьшается – она либо возрастает, либо остается постоянной.*

Получим КПД идеальной тепловой машины (формулу Карно) через энтропию:

$$Q_1 = T_1 \Delta S, \quad Q_2 = T_2 \Delta S.$$

Здесь ΔS – конечное изменение энтропии во всем процессе. ΔS – так как $T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$. Тогда КПД идеальной тепловой машины

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Теорема Нернста. В 1906 г. Вальтер Нернст сформулировал **третье начало термодинамики:** *при стремлении температуры любой равновесной термодинамической системы к абсолютному нулю ее энтропия стремится к некоторой универсальной постоянной величине, значение которой не зависит от каких либо термодинамических параметров системы и может быть принято равным нулю:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (13.19)$$

Теорема Нернста применима только для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и не справедлива для неравновесных систем.

Следствия из третьего начала термодинамики:

1. невозможность достижения температуры, равной абсолютному нулю;
2. невозможность использования уравнения Клапейрона-Менделеева для описания идеального газа при температурах, близких к абсолютному нулю.