

# **Лекция № 10.**

## **Тепловая машина Карно.**

### **Второе начало термодинамики**

- 1. Идеальная тепловая машина. Цикл Карно.**
- 2. Холодильная машина.**
- 3. Второе начало термодинамики.**
- 4. Энтропия.**
- 5. Третье начало термодинамики. (Теорема Нернста).**

# Идеальная тепловая машина. Цикл Карно

Наибольшим КПД при заданных температурах нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  обладает тепловой двигатель, где рабочее тело расширяется и сжимается по циклу Карно, который состоит из двух изотерм и двух адиабат.



*Карно Никола*

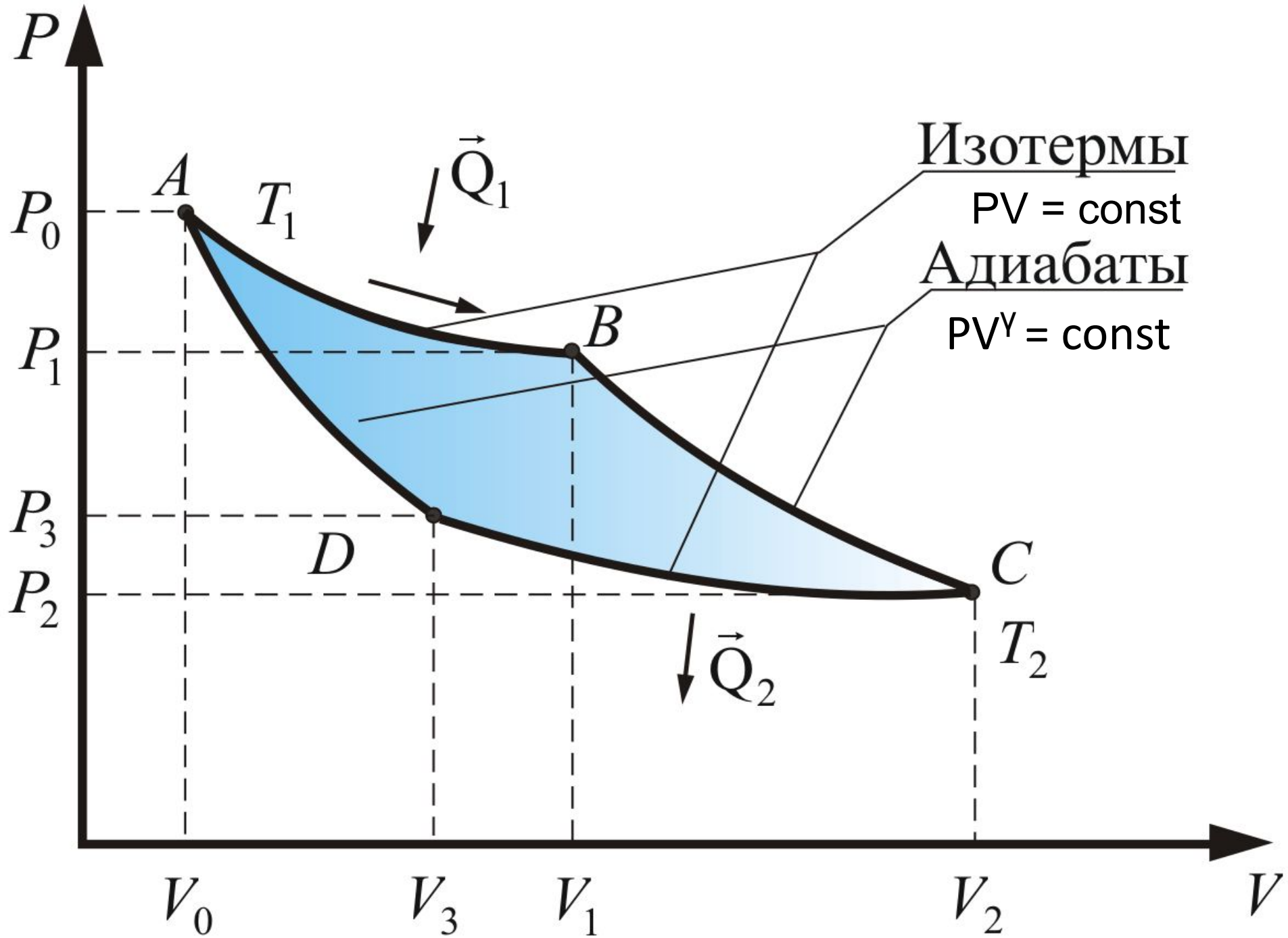
(1796 – 1832) –

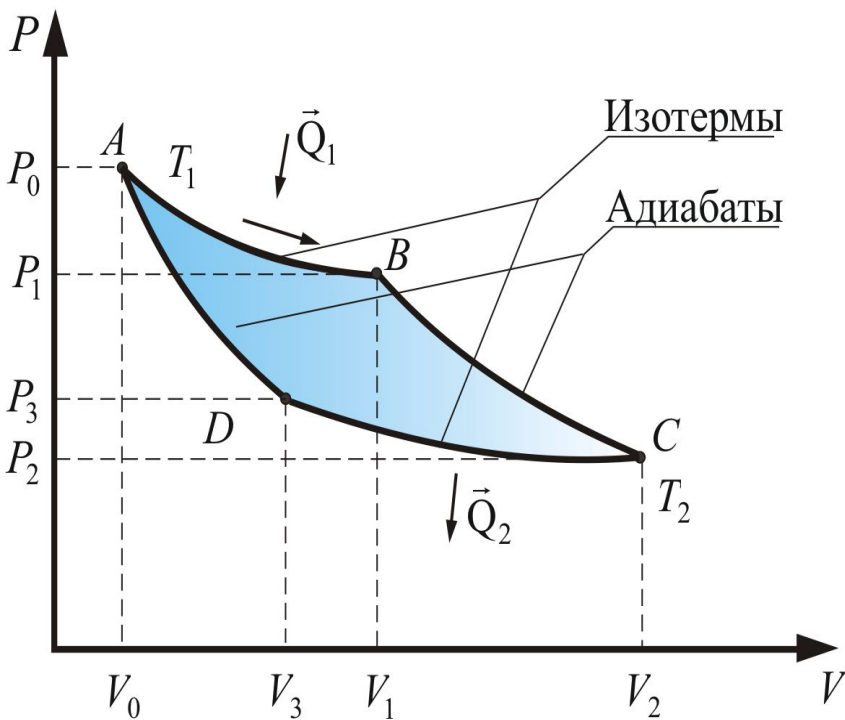
и инженер, один из создателей термодинамики

*Тепловую машину, работающую по циклу Карно, называют идеальной, потому что в этом цикле отсутствуют необратимые процессы, связанные с теплопроводностью.*

*Рассмотрим цикл Карно. Пусть в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.*

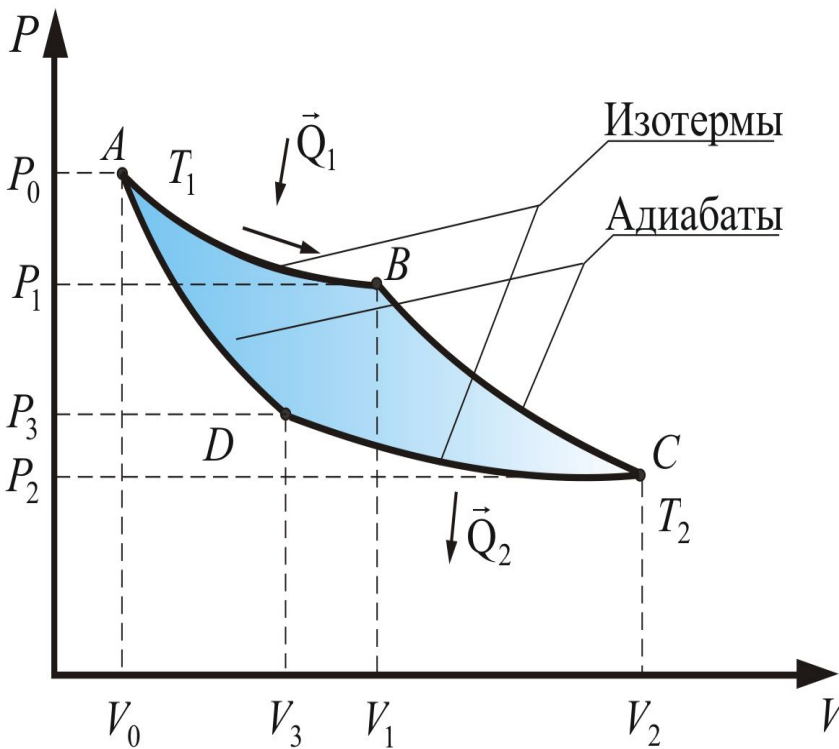
*Будем считать, что нагреватель и холодильник имеют бесконечную теплоемкость. Это означает, что их температуры остаются неизменными в процессе обмена теплом с рабочим телом. На диаграмме  $PV$  цикл Карно выглядит следующим образом.*





*На участке  $AB$  происходит изотермическое расширение при температуре  $T_1$ , газ совершает работу за счет теплоты  $Q_1$  получаемой от нагревателя при температуре  $T_1$ . Здесь не происходит необратимой передачи тепла от более нагретого тела к менее нагретому, передаваемое тепло сразу переходит в работу. Данный процесс обратим.*

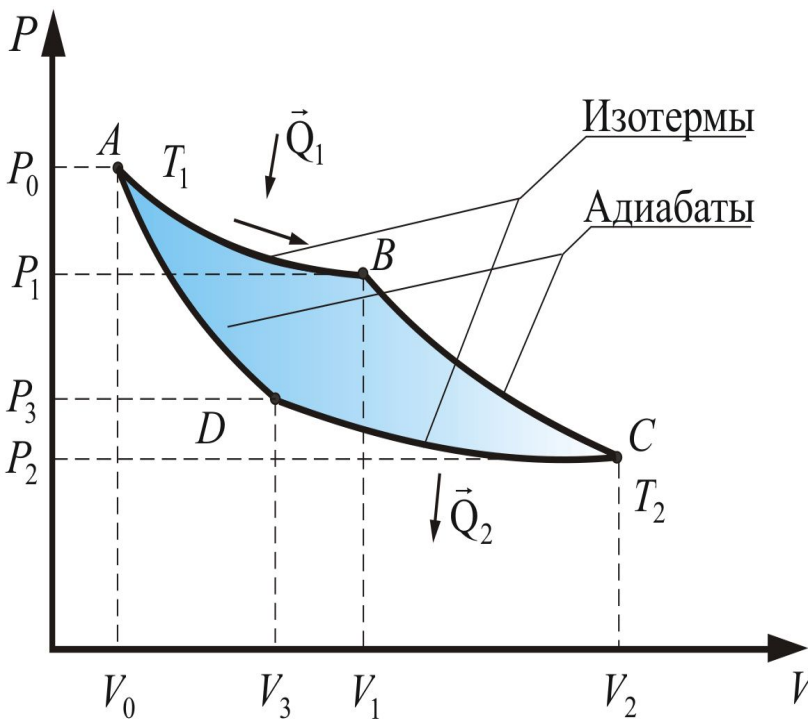
*Как отмечалось выше, в тепловой машине в ходе расширения газа температура должна быть более высокой, чем при его обратном сжатии, поэтому перед сжатием газа его температуру предварительно понижают от  $T_1$  до  $T_2$ .*



Для этого в точке  $B$  газ отключают от контакта с нагревателем и совершают процесс адиабатического расширения  $BC$ , в ходе которого газ продолжает совершать работу, но теперь уже за счет своей внутренней энергии, убыль которой и снижает его температуру до  $T_2$

На этом заканчивается первая половина цикла – совершение полезной работы.

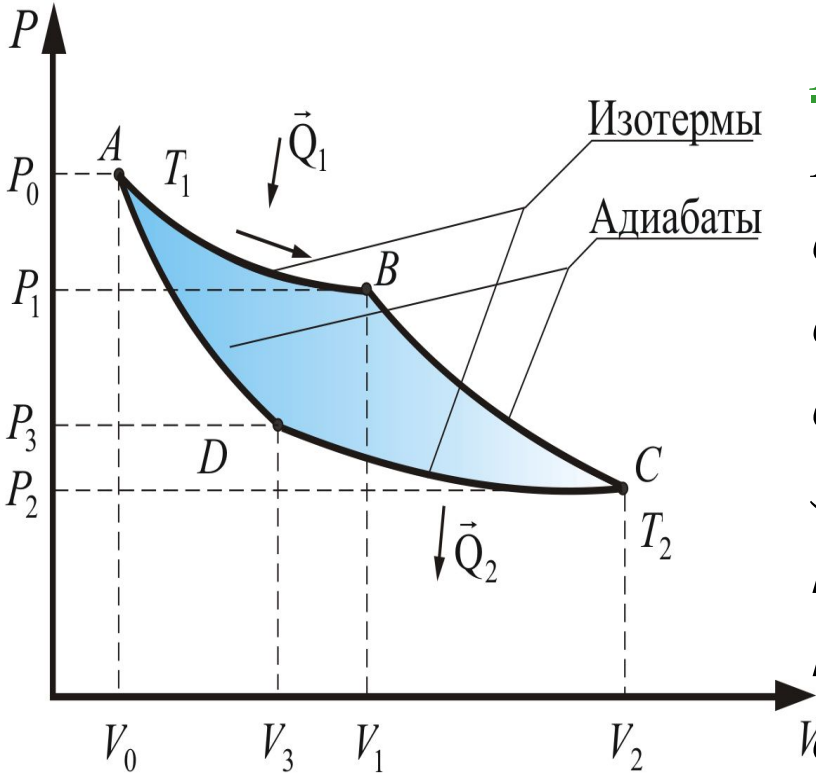
В точке  $C$  начинают изотермическое сжатие газа, предварительно приведя его в контакт с холодильником, имеющем температуру  $T_2$  (процесс  $CD$ ). Работа внешних сил по сжатию газа переходит в его внутреннюю энергию, которая при постоянной температуре сразу отдается холодильнику в виде теплоты  $Q_2$ ,



*В точке D изотермическое сжатие заканчивается. Теперь нужно вернуть газ в исходное состояние (точку A). Для этого его **изолируют от холодильника и адиабатически сжимают (DA), при этом температура его повышается от  $T_2$  до  $T_1$**  за счет того, что работа, внешних сил, совершенная над газом, переходит в его внутреннюю энергию и увеличивает ее.*

*На всех стадиях этого кругового процесса нигде не допускается соприкосновение тел с разной температурой, т.е. **нет необратимых процессов** теплопроводности. Весь цикл проводится обратимо (в идеале, бесконечно медленно).*

## Работа и КПД цикла Карно



*В результате цикла газ возвращается в исходное состояние, т.е. изменения его внутренней энергии нет ( $\Delta U=0$ ).*

*За цикл газ получил количество теплоты равное  $Q_1 - Q_2$ . Тогда из первого начала термодинамики*

*Вся эта теплота пошла на совершение газом полезной работы А.*

$$Q_1 - Q_2 = A$$

*Итак за цикл машина Карно совершает полезную работу равную  $Q_1 - Q_2$ . Видно, что не все тепло  $Q_1$ , полученное от нагревателя, идет на совершение работы. Часть тепла  $Q_2$  безвозвратно отдается во внешнюю среду.*



*Исходя из этого за КПД машины Карно  $\eta$  примем отношение полезной работы  $A$  к теплоте  $Q_1$ , полученной от нагревателя*

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

*Цикл Карно, рассмотренный нами, был на всех стадиях проведен так, что не было необратимых процессов, (не было соприкосновения тел с разными температурами). Поэтому здесь самый большой КПД. Больше получить в принципе невозможно.*

**Это сформулировано в 1-ой теореме Карно:**

**Тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь КПД больший, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях  $T_1$  и  $T_2$ .**

**2-ая теорема Карно:**

**КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от рода рабочего тела, а определяется только температурой нагревателя  $T_1$  и температурой холодильника  $T_2$ .**

**Из теоремы Карно следует, что  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ , поэтому**

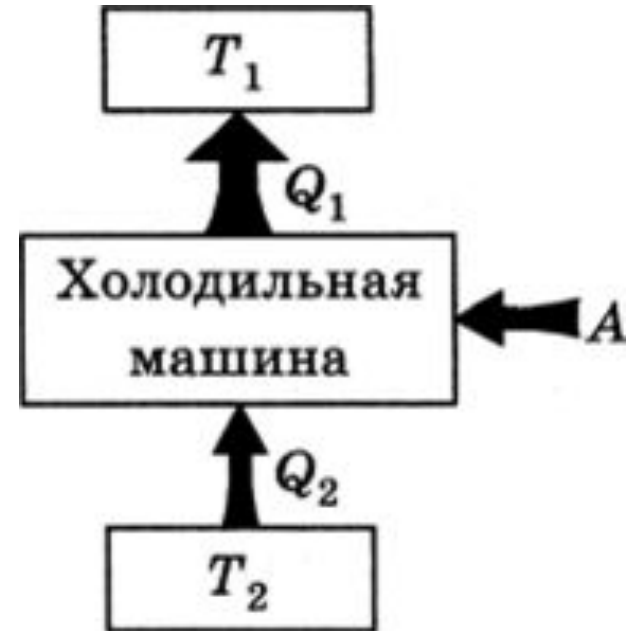
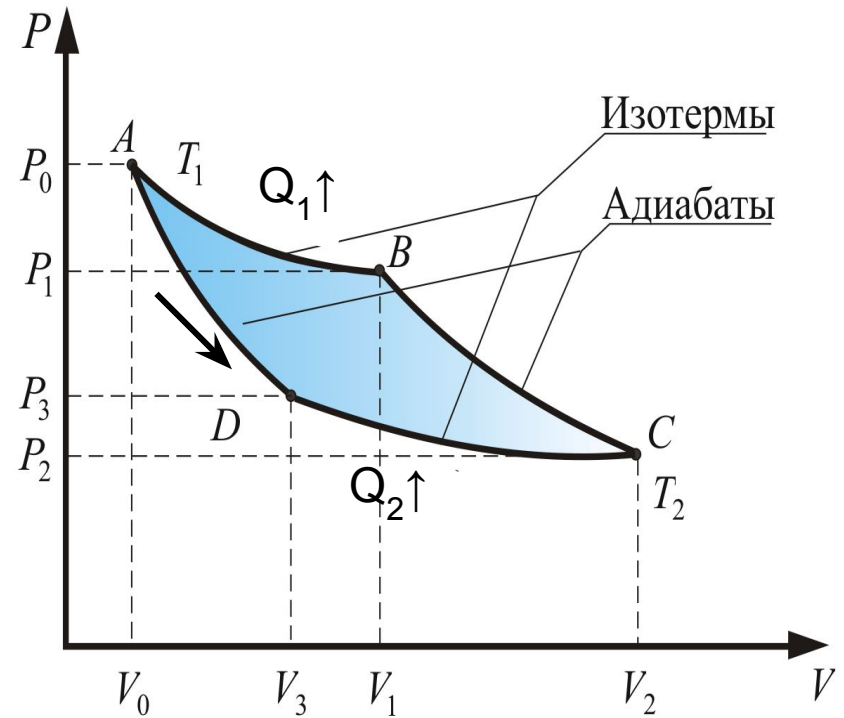
**КПД машины Карно**

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

# Холодильная машина

Эта машина работает по обратному циклу Карно.

Если проводить цикл в обратном направлении, против часовой стрелки, тепло будет забираться у «холодильника» и передаваться «нагревателю» (за счет работы внешних сил).



*Холодильная машина отбирает за цикл от холодного резервуара с температурой  $T_2$  количество теплоты  $Q_2$ , добавляет к ней работу  $A$ , превращенную в тепло, и отдает резервуару с более высокой температурой  $T_1$  большее количество теплоты  $Q_1$ .*



*Эффективность холодильной машины характеризуется ее холодильным коэффициентом, который определяется как отношение отнятой от охлаждаемого тела теплоты  $Q_2$  к работе  $A$ , которая затрачивается на приведение машины в действие.*

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A}; \quad \varepsilon = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1}. \quad \varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta}{\eta}$$

# Второе начало термодинамики

*Тепловой двигатель и даже идеальная машина*

*Карно показали невозможность превращения всего  
тепла, полученного от нагревателя, в механическую  
работу.*

*Теплота обусловлена случайным хаотическим  
движением молекул, а механическая работа — их  
согласованным направленным движением. Таким  
образом указанное свойство термодинамических  
систем можно трактовать как **невозможность**  
**превращения всей энергии теплового (хаотического)***

*Первое начало термодинамики не позволяет установить направление протекания т/д процессов.*

*Появление **второго начала** термодинамики связано с необходимостью дать ответ на вопрос, **какие процессы в природе возможны, а какие нет.***

*Второе начало термодинамики дает ответ на этот вопрос. Оно определяет направление протекания термодинамических процессов.*

*Существует несколько формулировок второго начала.*

*Формулировки Р. Клаузиуса: «**Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому**» или:*

*«**Невозможны такие процессы, единственным результатом которых был бы переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому**»*

Формулировка У.Томсона: «**Невозможны такие процессы, единственным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу»** .

Эта формулировка позволяет утверждать, что **невозможен вечный двигатель второго рода: такое превращение означало бы, что хаотическое тепловое движение молекул можно полностью превратить в упорядоченное движение макротел (работу).**

**II-е начало констатирует неуничтожимость хаотического теплового движения в изолированной системе**

Для количественной характеристики степени хаотичности т/д состояния вводят специальную функцию.

## Энтропия

(греческая *entropia* – поворот, превращение)

**Энтропия  $S$**  – мера хаотичности т/д системы.

Требования к новой функции:

1) Энтропия  $S$  - функция состояния, т.е.  $dS$  - полный дифференциал

2) Энтропия  $S = \text{const}$  в изолированной системе с обратимыми процессами.

Понятие **энтропии** было впервые введено

Клаузиусом в 1865 г.

При рассмотрении цикла Карно, он обратил внимание на отношение теплот к температурам, при которых они были получены или отданы в **изотермических процессах:**



$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

*Отношение теплоты  $Q$  к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется приведенной теплотой. Для квазистатического процесса элементарная приведенная теплота равна*

$$\frac{\delta Q}{T}$$

*Это выражение является полным дифференциалом, т.е. сумма приведенных количеств теплоты для обратимого цикла*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

**Убедимся, к примеру, что это справедливо для обратимого цикла Карно.**

**Напомним, что для цикла Карно имеем**

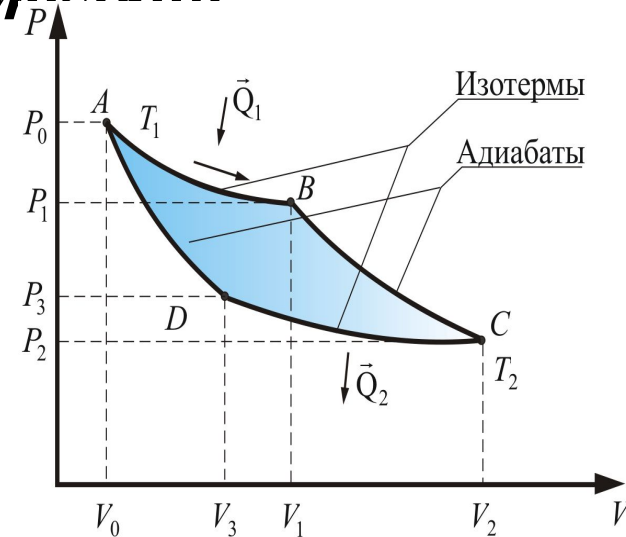
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

**Учтем, что получаемая газом теплота  $Q_1$  - положительна, а отдаваемая  $Q_2$  - отрицательна**

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

**Суммируя приведенную теплоту на всех участках цикла Карно, получим:**

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T_1} + \int_B^C \frac{\delta Q}{T} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T_2} + \int_D^A \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$



*Можно показать, что и для любого другого обратимого кругового процесса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

*Полученное выражение называется:  
**равенство Клаузиуса***

*Напомним, если в круговом процессе интеграл от полного дифференциала какой-либо функции равен нулю, то эта функция определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние, то есть она является функцией состояния (пример из механики — потенциальная энергия).*

*Функция состояния, дифференциалом которой является величина*

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

*называется **энтропией** и обозначается  **$S$***

Из равенства Клаузиуса  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  вытекает, что для замкнутых обратимых процессов изменение энтропии равно нулю

Для незамкнутых обратимых процессов изменение энтропии вычисляют интегрированием:

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

За нулевое значение ( $S = 0$ ) выбирается состояние с абсолютной температурой  $T=0$ .

Энтропия – величина аддитивная, т.е.  $S = \Sigma S_i$

Рассчитаем изменение энтропии в изопроцессах

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

Так как  $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$ ,  $\delta A = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV$ ,

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$

После интегрирования

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

*Каждый из изопроцессов идеального газа характеризуется своим изменением энтропии, а именно:*

**Изотермический** ( $T_1 = T_2$ ):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

**Изобарический** ( $P_1 = P_2$ ):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Изохорический** ( $V_1 = V_2$ )

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**Адиабатический** ( $\delta Q = 0$ ):

$$\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$$

**Адиабатический процесс называют изоэнтропийным процессом.**



## Энтропия в изолированной системе при необратимых процессах.

*Из 1-ой теоремы Карно: для любой тепловой машины, использующей любые, в том числе необратимые процессы*

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

*Учтем, что отдаваемое газом тепло  $Q_2$  отрицательно, Тогда 1-ая теорема Карно принимает вид:*

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

*т.е. сумма приведенных количеств теплоты в любом замкнутом цикле  $\leq 0$  ( $= 0$  для обратимых циклов)*

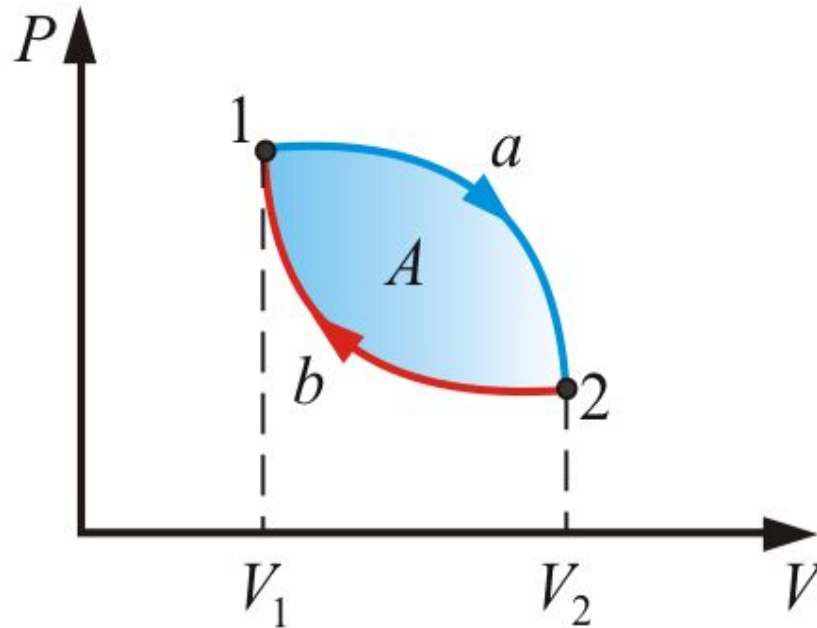
*Это означает, что для квазистатических циклических процессов при наличии необратимых процессов:*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

*(Неравенство Клаузиуса)*

*На примере можно показать, что из этого вытекает возрастание энтропии в необратимом процессе, протекающем в изолированной системе.*

**Пример:**



*Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2 (1a2) в результате необратимого процесса, а возвращается из 2 в 1 (2b1) – в результате обратимого процесса. Для всего цикла справедливо неравенство Клаузиуса.*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

*Распишем цикл поэтапно:*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0$$

*Для обратимого процесса*

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

*Тогда*

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

*Если система изолирована:*

$$\delta Q = 0 \quad \text{и} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

*следовательно*

$$S_2 - S_1 > 0 \Rightarrow S_2 > S_1$$

***Т. е. энтропия изолированной системы  
возрастает***

## Основные итоги рассмотренного.

При любом необратимом процессе в изолированной системе энтропия возрастает ( $dS > 0$ ).

Энтропия достигает своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия.

Для произвольного процесса

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где, знак равенства – для обратимого процесса; знак больше  $>$  для необратимого.

$dS \geq 0$  – математическая запись второго начала термодинамики.

*Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид:*

$$TdS \geq dU + \delta A.$$

*Здесь использовано*

$$\delta Q = TdS$$

## Третье начало термодинамики.

Первое и второе начала термодинамики **не указывают** на поведение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0^\circ \text{K}$ .

На основании обобщения экспериментальных исследований различных веществ при сверхнизких температурах было сформулировано, что

1. При приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу;
2. Все равновесные процессы при абсолютном нуле происходят без изменения энтропии.

Эти утверждения называют теоремой Нернста или Третьим началом термодинамики.

*На их основании можно считать, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия также стремится к нулю. (такую формулировку третьего начала термодинамики предложил М. Планк) Энтропия с таким нулем отсчета называется абсолютной энтропией.*

*Нулевое значение энтропии соответствует отсутствию хаотического теплового движения при абсолютном нуле.*