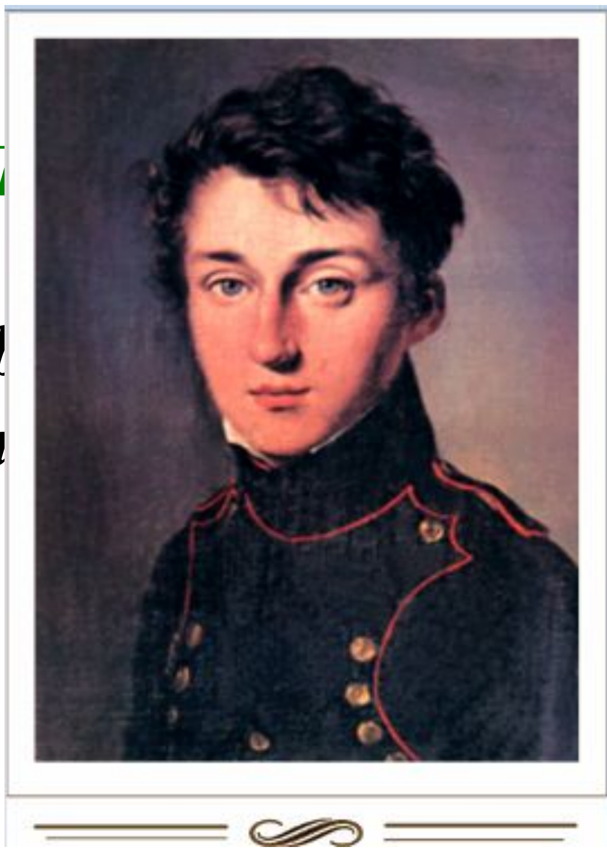
Лекция № 10.

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

Л

(1796 – 1832) –

ф к и инженер, один

и оздателей термодинамики

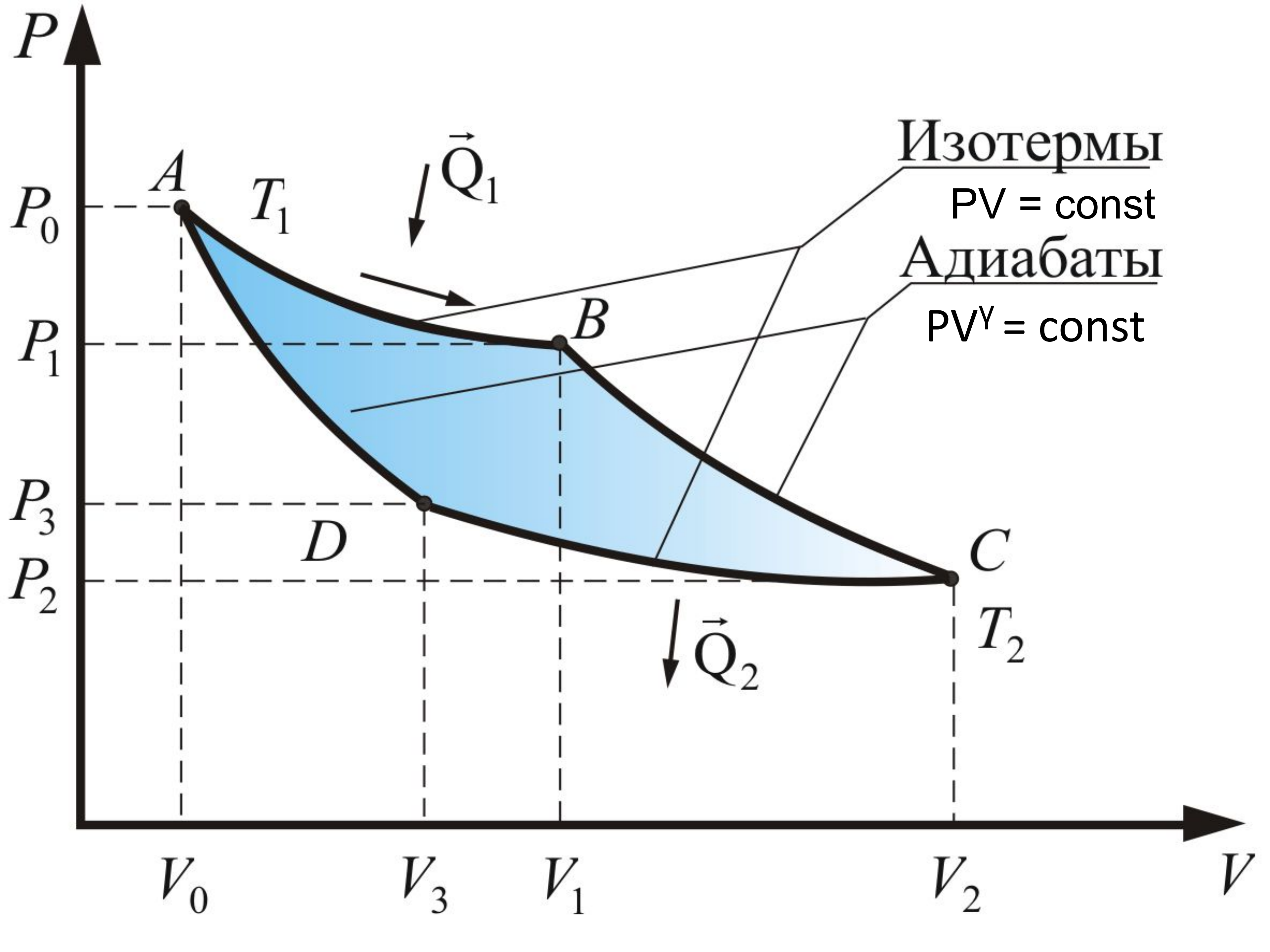
Тепловую машину, работающую по циклу Карно, называют идеальной, потому что в этом цикле отсутствуют необратимые процессы, связанные с теплопроводностью.

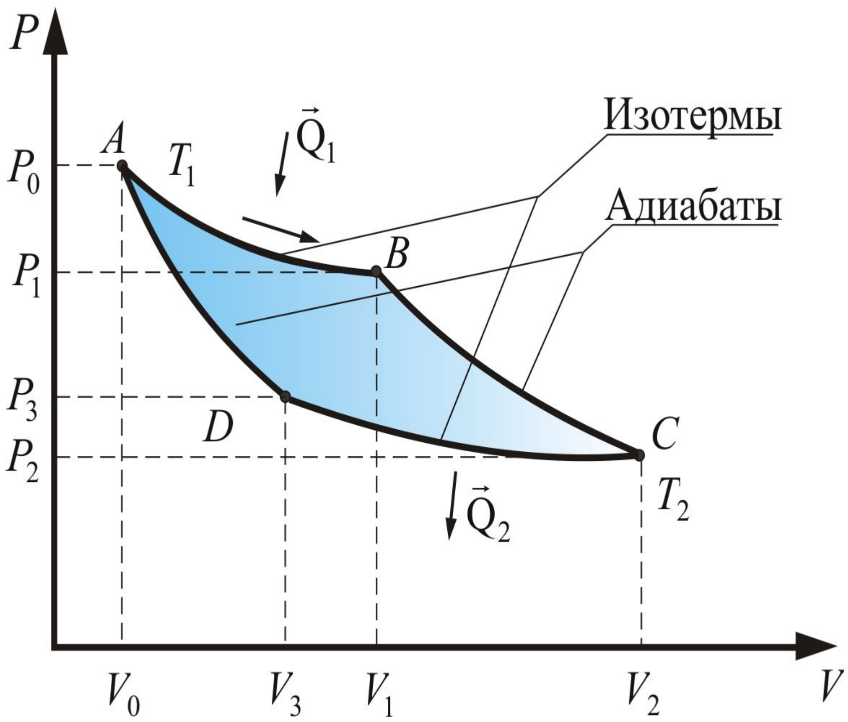
Рассмотрим цикл Карно.

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.

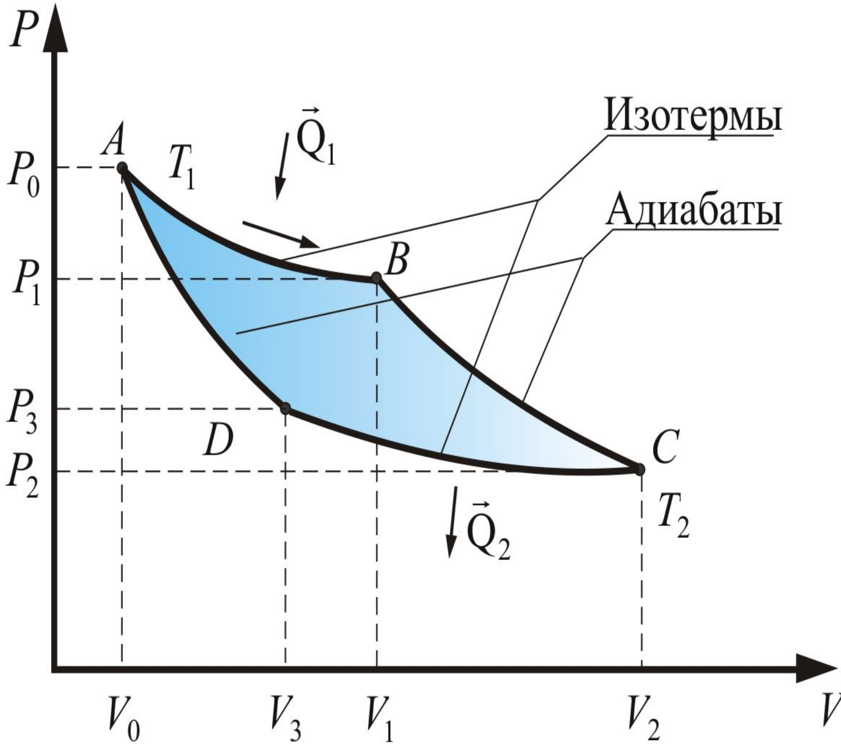
На диаграмме PV цикл Карно выглядит следующим образом.


P
V
P_0
P_1
P_3
P_2
V_0
V_3
V_1
V_2
A
B
C
D
T_1
T_2
$\vec{Q}_1$
$\vec{Q}_2$
Изотермы
PV = const
Адиабаты
PV^γ = const



На участке АВ 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.

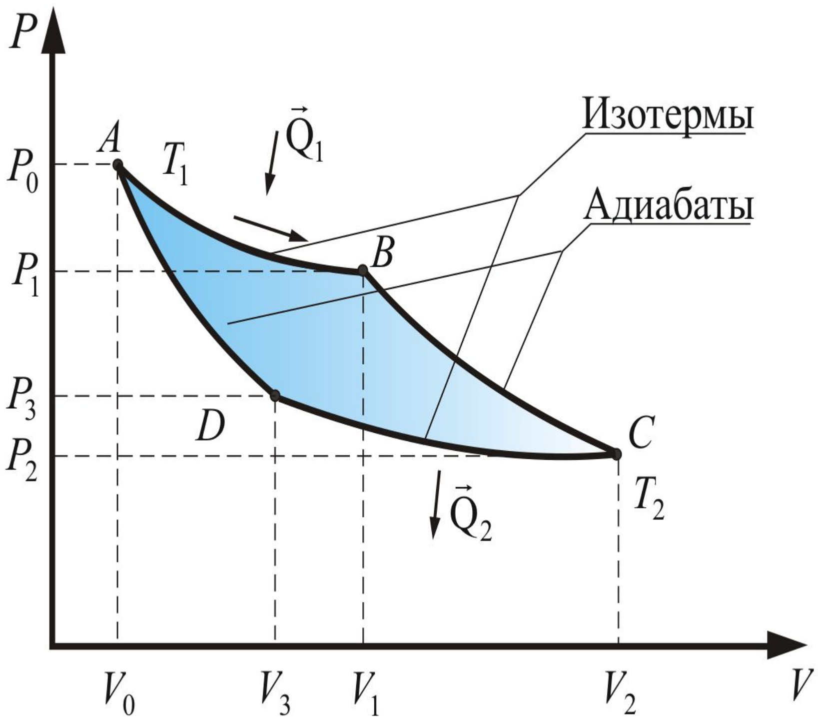
Как отмечалось выше, в тепловой машине в ходе расширения газа температура должна быть более высокой, чем при его обратном сжатии, поэтому перед сжатием газа его температуру предварительно понижают от T_1 до T_2.



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

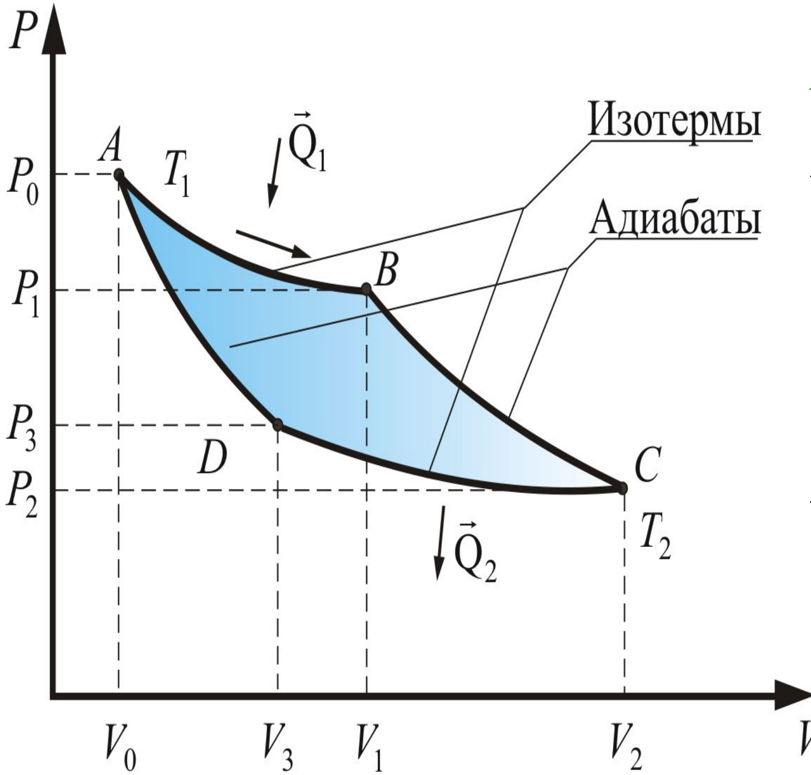
На этом заканчивается первая половина цикла – совершение полезной работы.

В точке С 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 А). 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 (ΔU=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 свершение работы. Часть тепла Q_2 безвозвратно отдается во внешнюю среду.

Исходя из этого за КПД машины Карно η 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 $\dfrac{Q_2}{Q_1} = \dfrac{T_2}{T_1}$, ***поэтому***

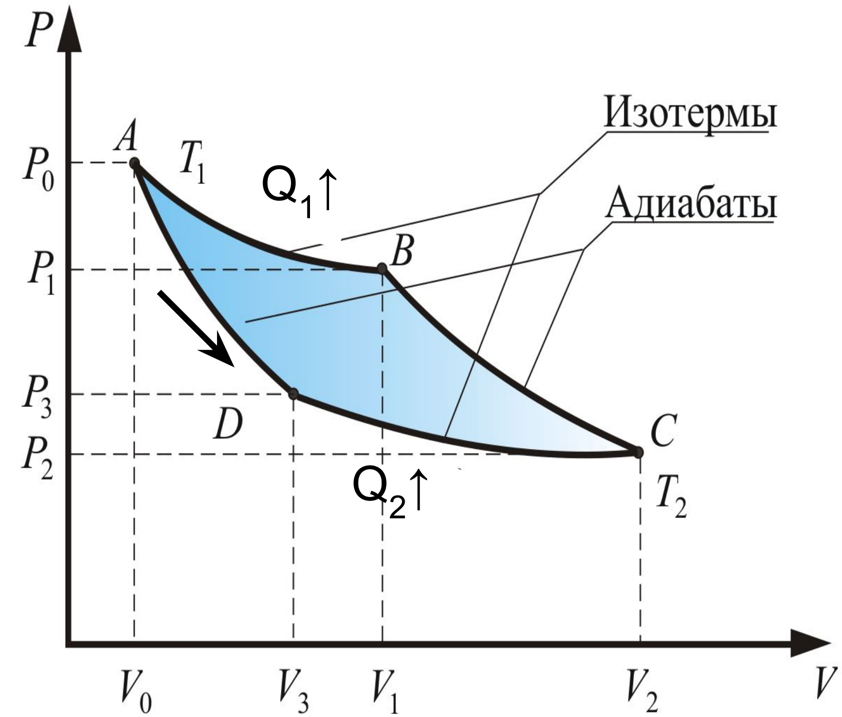
КПД машины Карно

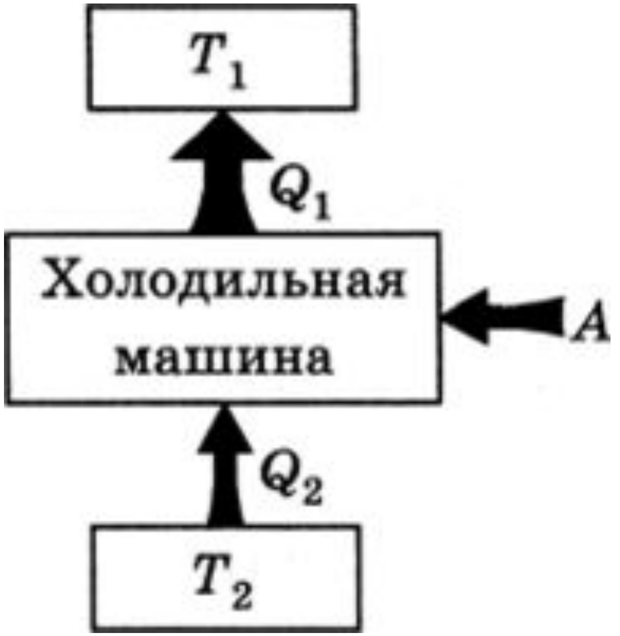
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Холодильная машина

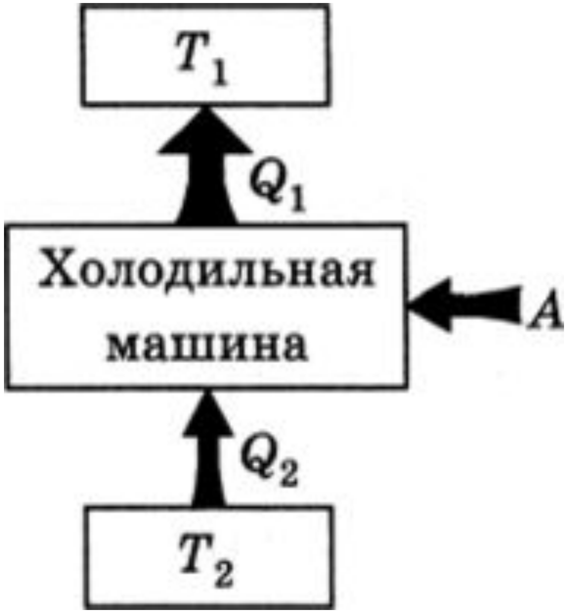
***Эта машина** работает по обратному циклу Карно.*

***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.

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

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»

<u>Формулировка У.Томсона</u>: «Невозможны такие процессы, <u>единственным результатом</u> 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 = 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 <u>приведенной теплотой</u>. 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

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

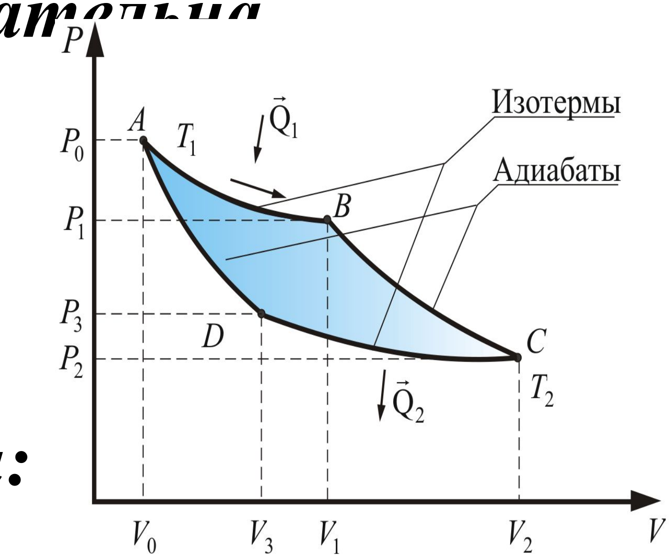
Убедимся, к примеру, что это справедливо для обратимого цикла Карно.

Напомним , что для цикла Карно имеем

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

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 ***<u>для любого другого обратимого кругового процесса</u>***

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

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**

$$\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}U + \delta A}{T}$$

Так как $$\mathrm{d}U = \frac{m}{\mu} C_V \mathrm{d}T, \quad \delta A = p\mathrm{d}V = \frac{m}{\mu}\frac{RT}{V}\mathrm{d}V,$$

то

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

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 ($p_1 = p_2$) :

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

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

<u>Изохорический</u> ***(*** $V_1 = V_2$***)***

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

<u>Адиабатический</u> ***(*** $\delta Q = 0$ ***):***

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

Адиабатический процесс называют <u>изоэнтропийным</u> процессом.

Энтропия в изолированной системе при необратимых процессах.

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

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

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

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

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

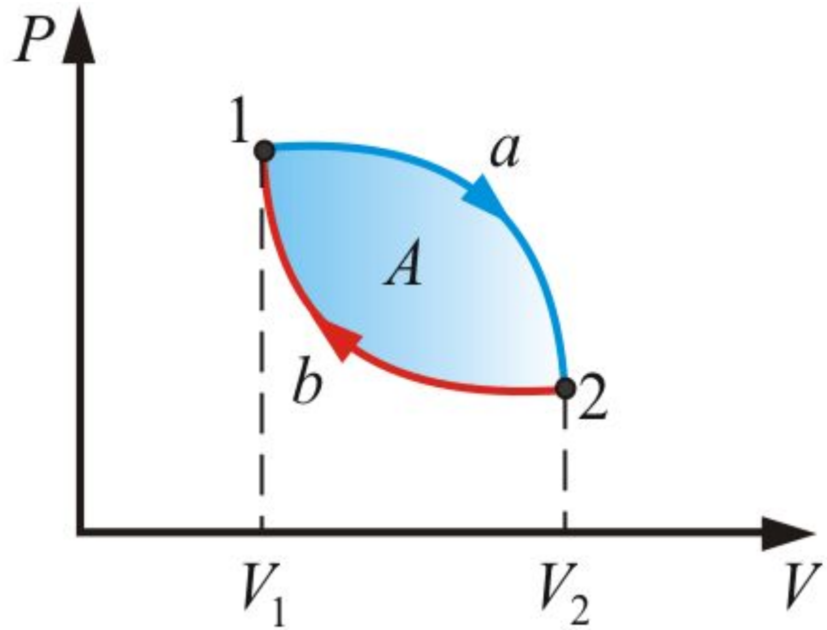
Это означает, что для квазистатических цикличес-ких процессов при наличии необратимых процессов:

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

(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: $\delta Q = 0$ *и* $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$

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:

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + \delta A.$$

Здесь использовано

$$\delta Q = TdS$$

Третье начало термодинамики.

Первое и второе начала термодинамики не указывают на поведение энтропии при абсолютном нуле $T = 0^o$ К.

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 $T \to 0$ 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.