

# Тепловые машины

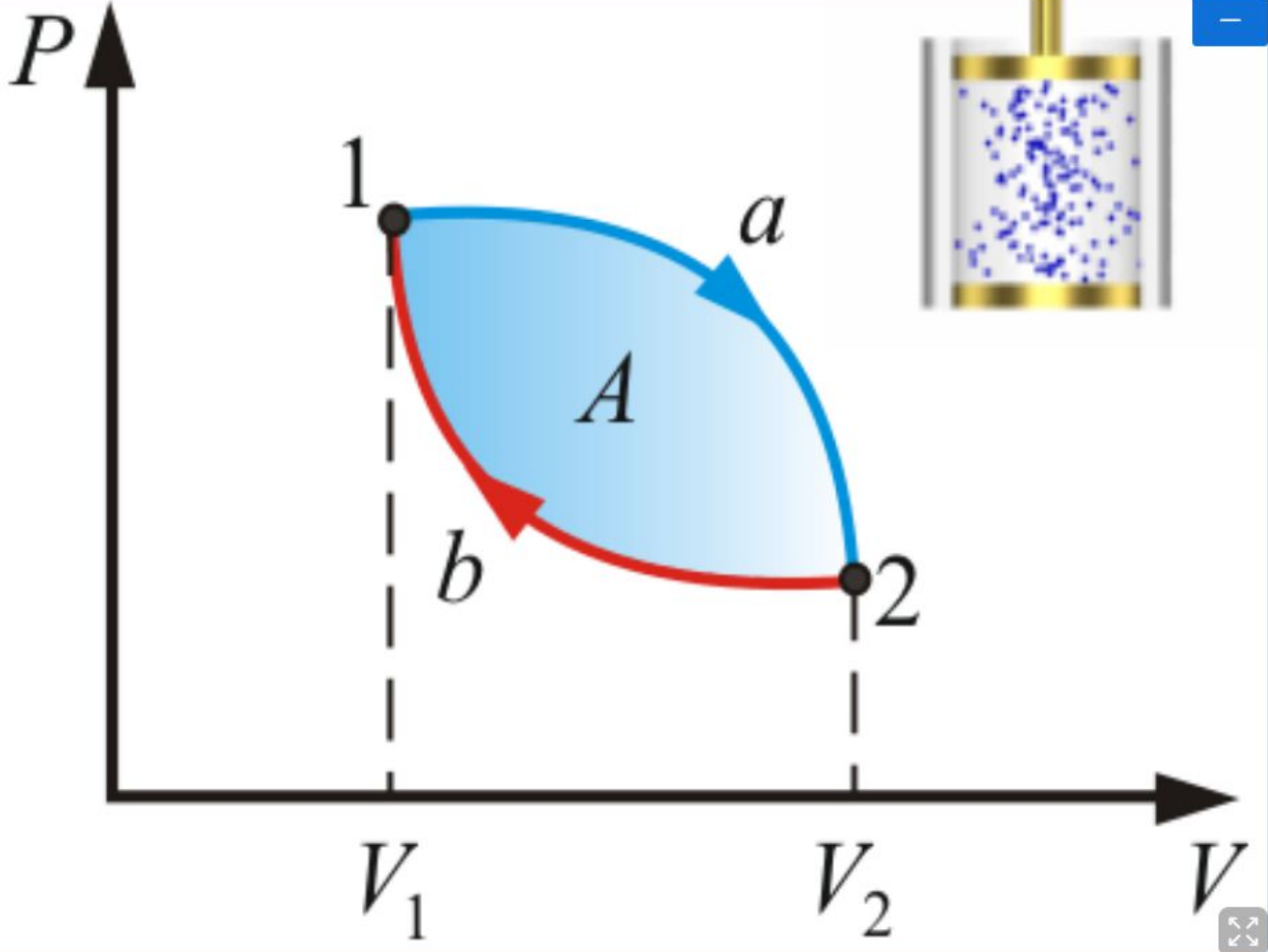


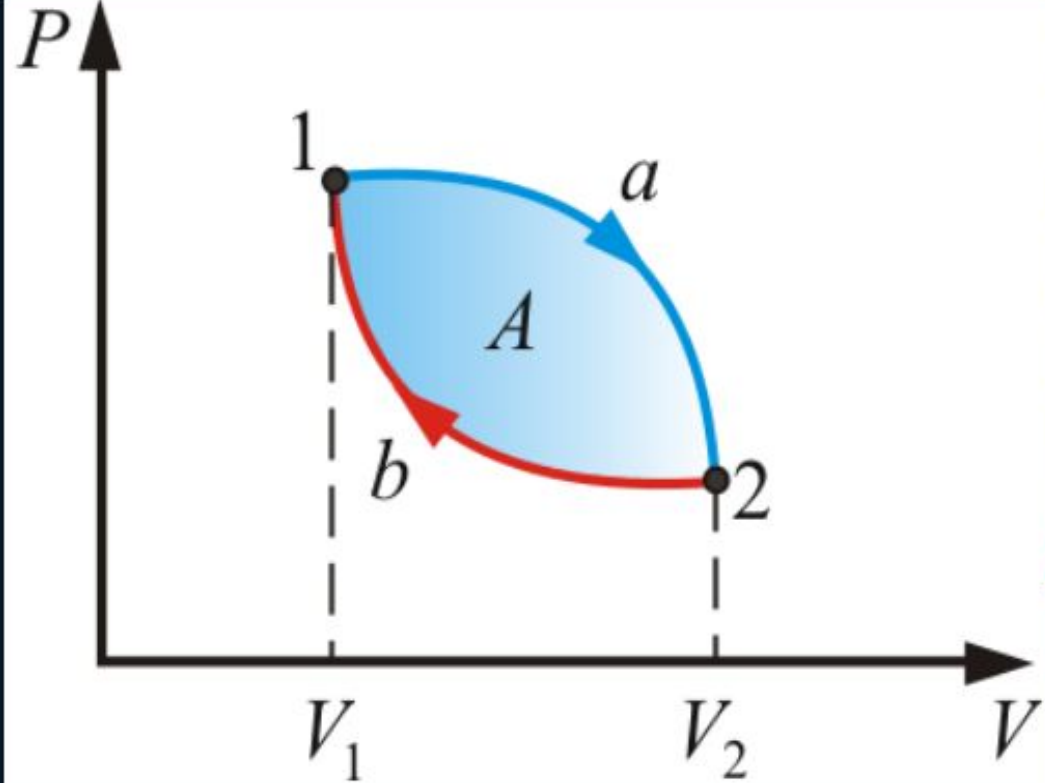
## 5.1. Круговые обратимые и необратимые процессы

Прежде, чем переходить к изложению второго закона термодинамики, рассмотрим круговые процессы.

*Круговым процессом, или циклом, называется такой процесс, в результате которого термодинамическое тело возвращается в исходное состояние.*







Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы:

*расширения (1 – 2)*  
*сжатия (2 – 1) газа*

**Работа расширения (1a2V<sub>2</sub>V<sub>1</sub>1) -  
положительна (dV > 0)**

**Работа сжатия (2b1V<sub>1</sub>V<sub>2</sub>2) -  
отрицательна (dV < 0).**

Работа, совершаемая за цикл, определяется площадью, охватываемой кривой



Если за цикл совершается положительная работа (цикл протекает по часовой стрелке), то он называется **прямым**

$$A = \oint P dV > 0$$

Если за цикл совершается отрицательная работа

$$A = \oint P dV < 0 \quad (5.1.2)$$

(цикл протекает против часовой стрелки), то он называется **обратным** (рисунок 5.2).

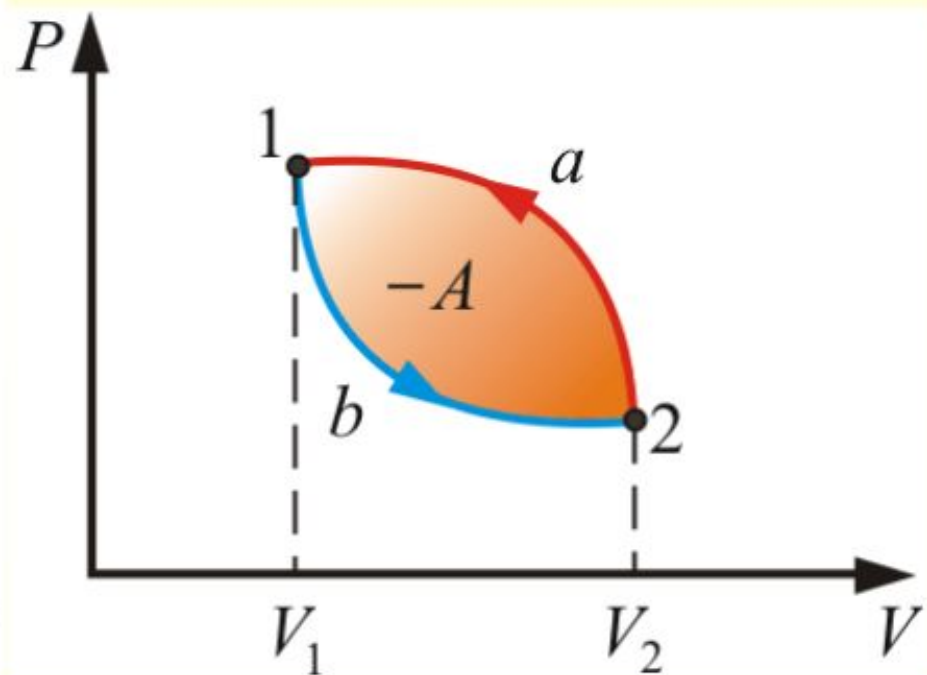
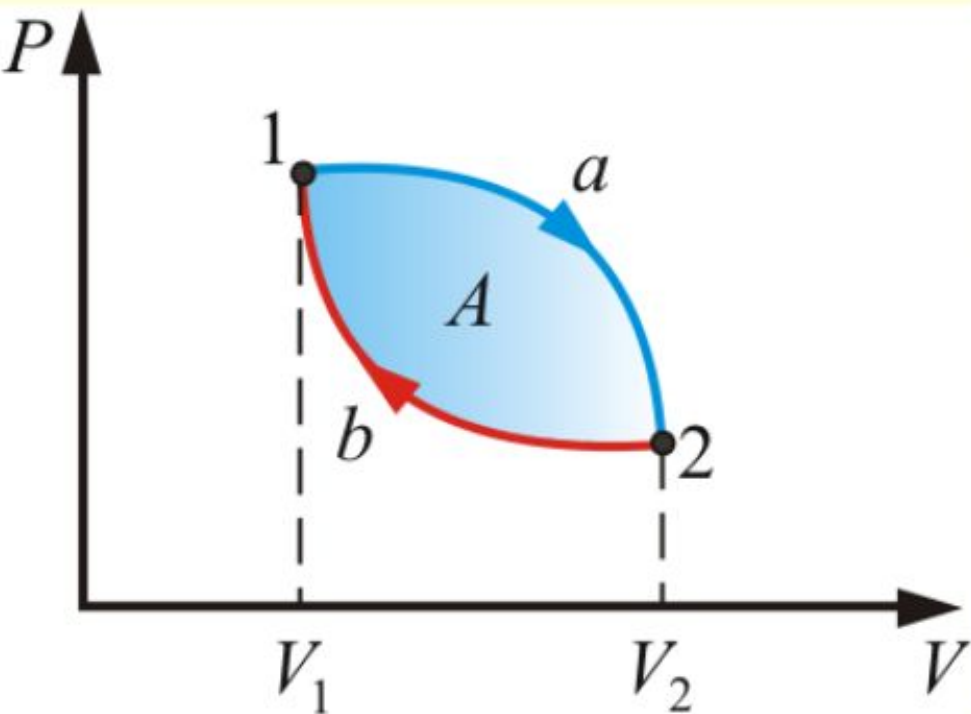


Рис. 5.1 Прямой цикл

$$A = \oint P dV > 0$$

Рис. 5.2 Обратный цикл

$$A = \oint P dV < 0$$





*В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние и, следовательно, полное изменение внутренней энергии газа равно нулю:  $dU = 0$*

*Тогда первое начало термодинамики для кругового процесса*

$$Q = \Delta U_{\bullet} + A = A$$





$$Q = A$$

Т.о. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты.

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

$Q_1$  – количество теплоты, полученное системой;

$Q_2$  – количество теплоты, отданное системой





# **Термический коэффициент полезного действия для кругового процесса**

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (5.1.5)$$

Все термодинамические процессы, в том числе и круговые, делят на две группы: обратимые и необратимые.



## *Но при сжатии и расширении газа*

Быстро вдвигая и выдвигая поршень, получают распространение изменения давления в одном и том же направлении: от поршня!!!

При медленном движении поршня процесс будет обратимым



***Свойством обратимости обладают только равновесные процессы.***

Каждое промежуточное состояние является состоянием термодинамического равновесия, нечувствительного к тому, идет ли процесс в прямом или обратном направлении.

Например, **обратимым можно считать процесс адиабатического расширения или сжатия газа.**



**Максимальным КПД обладают машины у которых только обратимые процессы.**

**Реальные процессы** сопровождаются **диссипацией энергии** (из-за трения, теплопроводности и т.д.), которая нами не рассматривается.



## 5.2. Тепловые машины

*Тепловой машиной называется периодический действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла.*

# Принцип действия тепловых двигателей



# КПД тепловых двигателей

$$\eta = \frac{A_{\text{полезн}}}{Q}$$

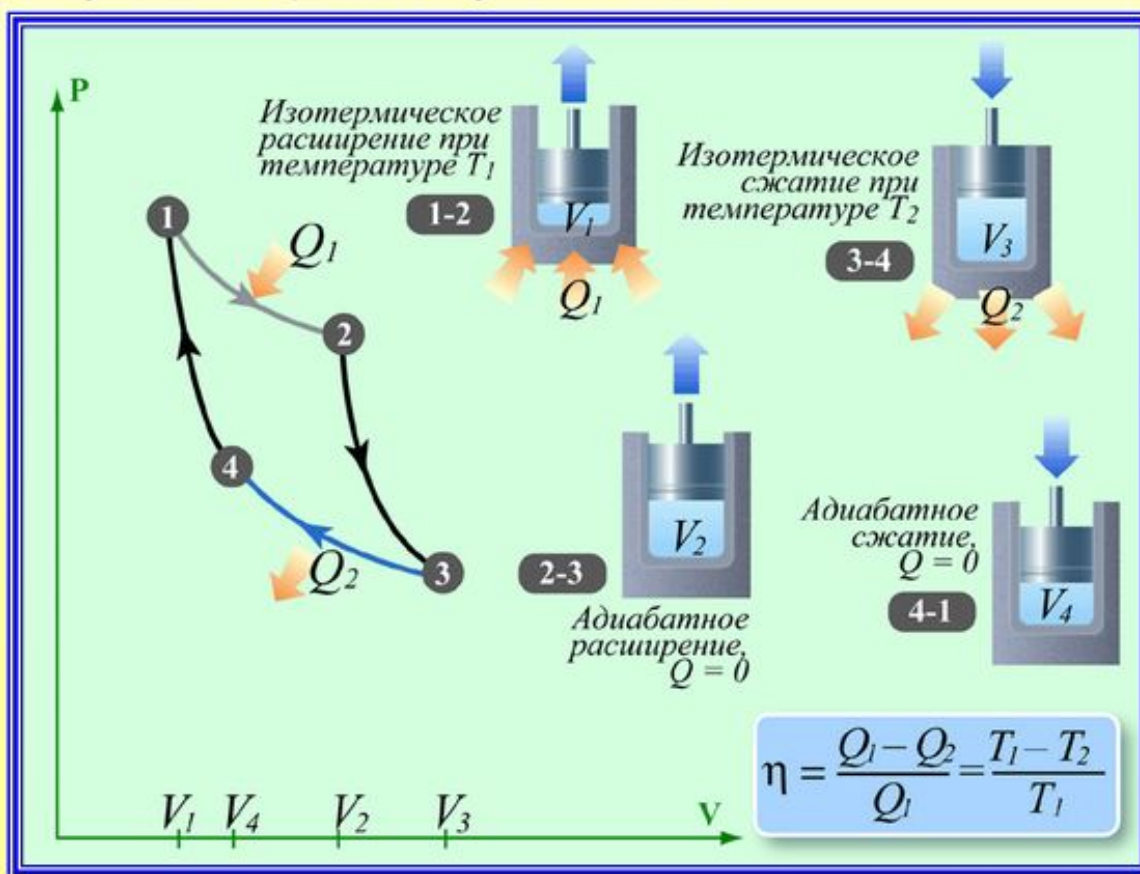
- $\eta$  – коэффициент полезного действия (КПД) теплового двигателя
- $A_{\text{полезн}}$  – полезная работа, совершенная двигателем, Дж
- $Q$  – общее количество теплоты, полученное двигателем, Дж



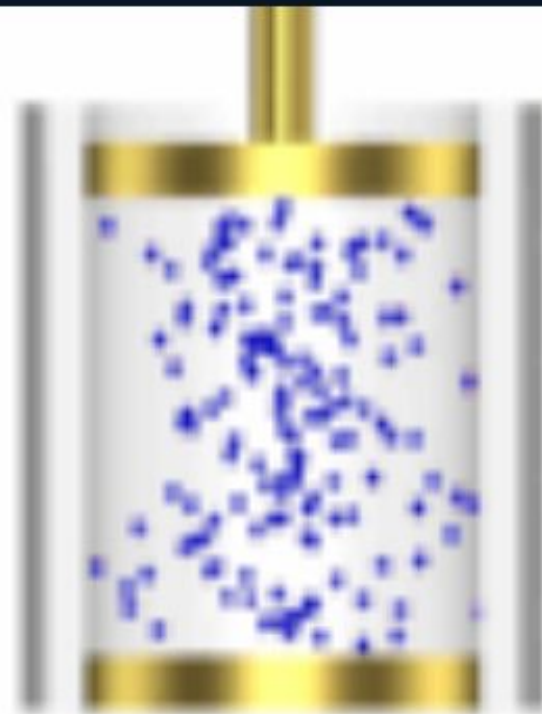
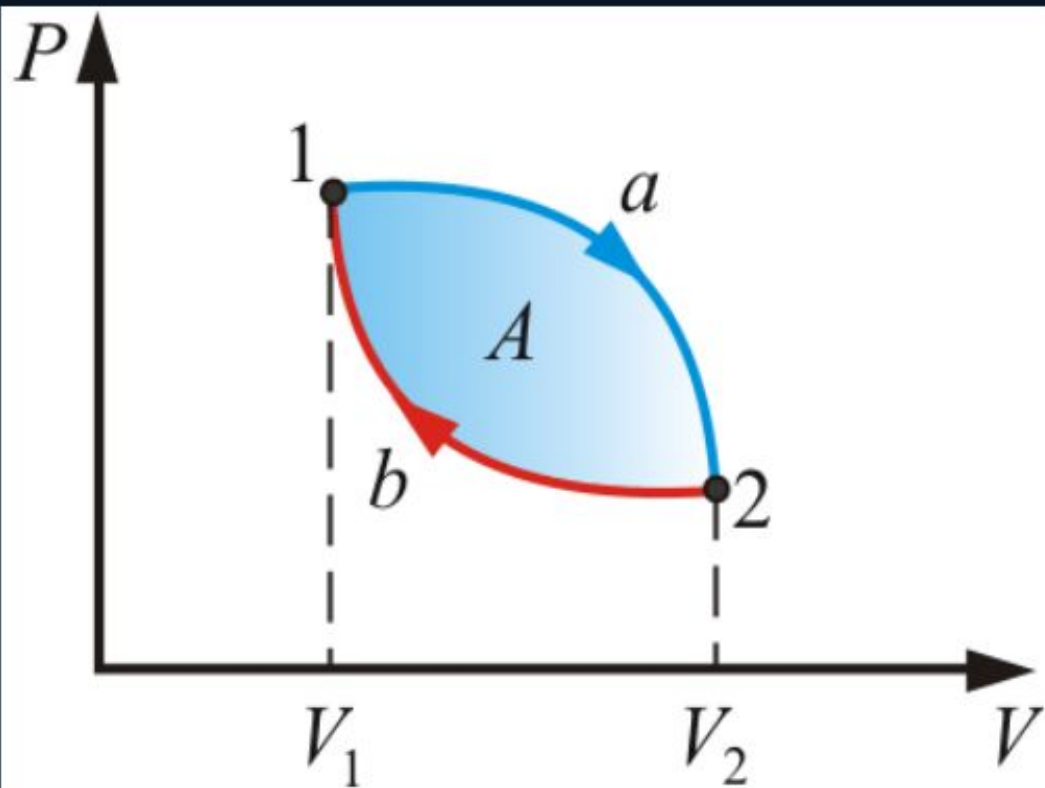


# Идеальная тепловая машина

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







Любая тепловая машина работает по принципу кругового (циклического) процесса, т.е. возвращается в исходное состояние.



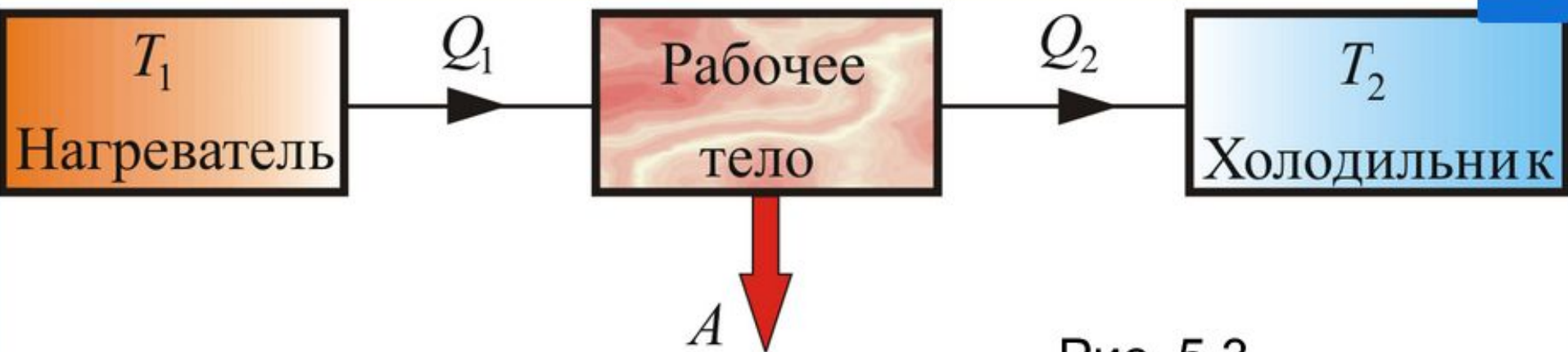


Рис. 5.3

**Прямой цикл** используется в тепловом двигателе – периодически действующей тепловой машине, совершающей работу за счет полученной извне теплоты.

$$A = Q_1 - Q_2$$

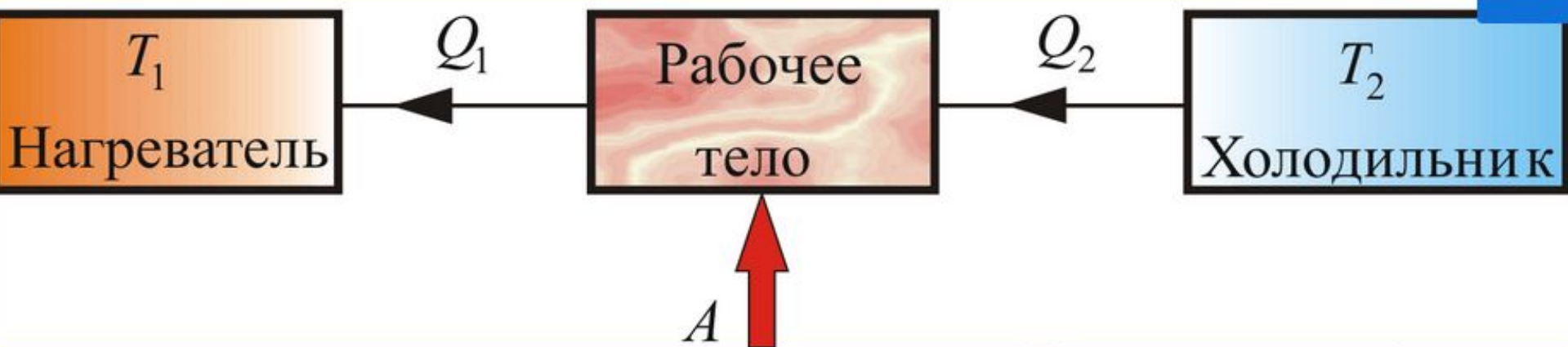
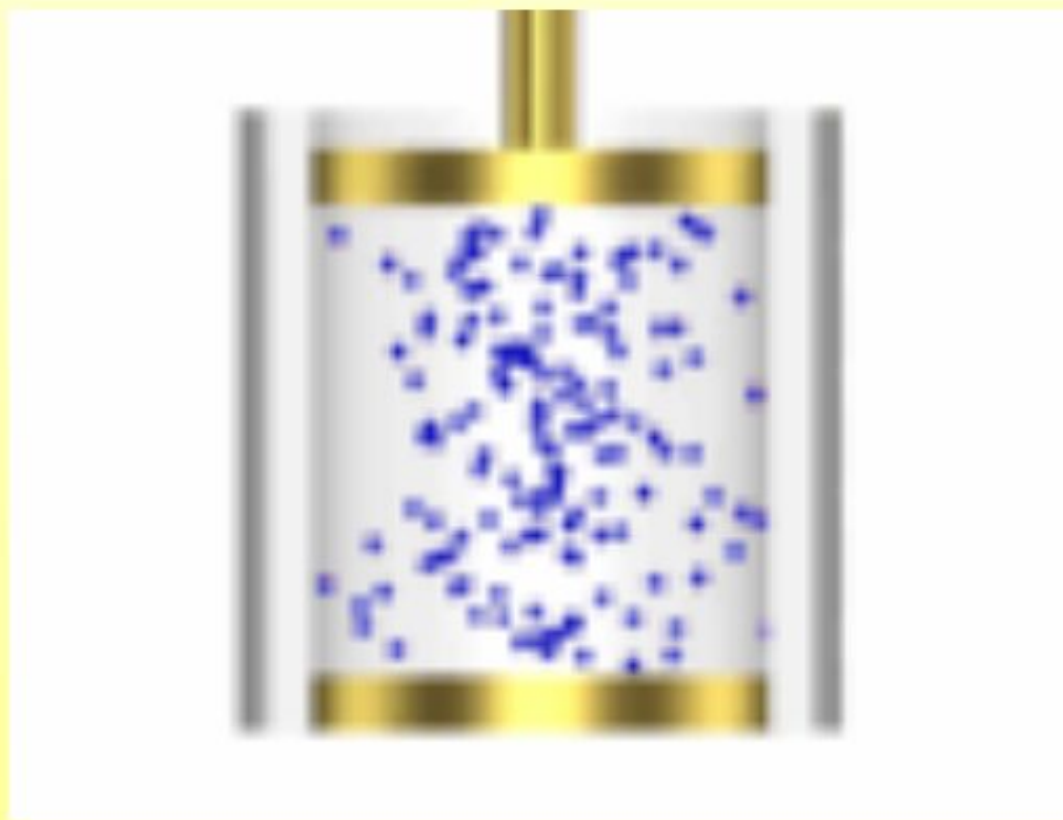


Рисунок 5.4

**Обратный цикл используется в холодильных машинах — периодически действующих установках, в которых за счет работы внешних сил теплота  $Q_2$  от холодного тела переносится к телу с более высокой температурой.**



## 5.3. Цикл Карно (обратимый)





Основываясь на втором  
начале термодинамики, **Карно**  
вывел **теорему**, носящую теперь  
его имя:

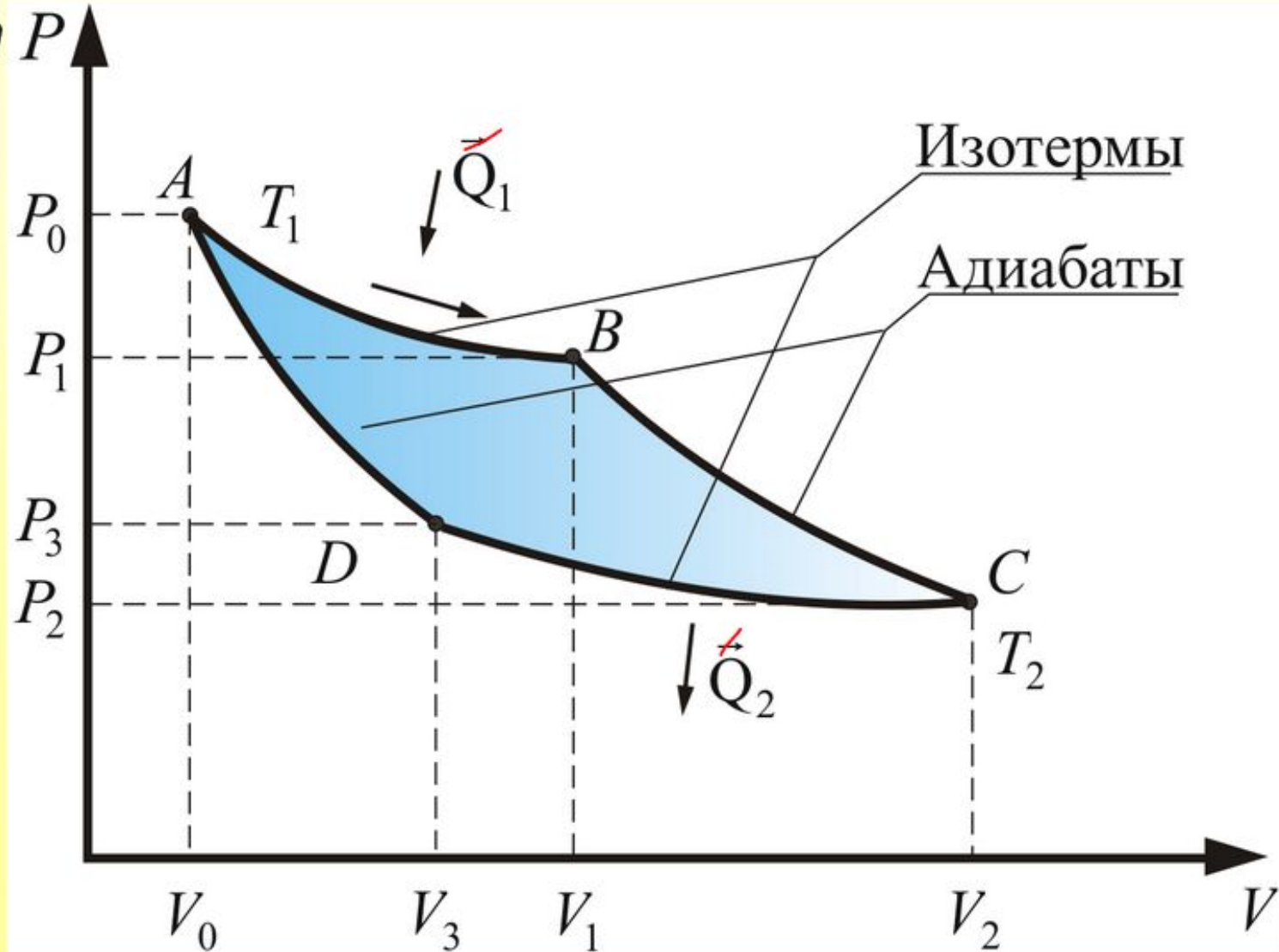
## ТЕОРЕМА КАРНО

**Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим КПД обладают обратимые машины.**

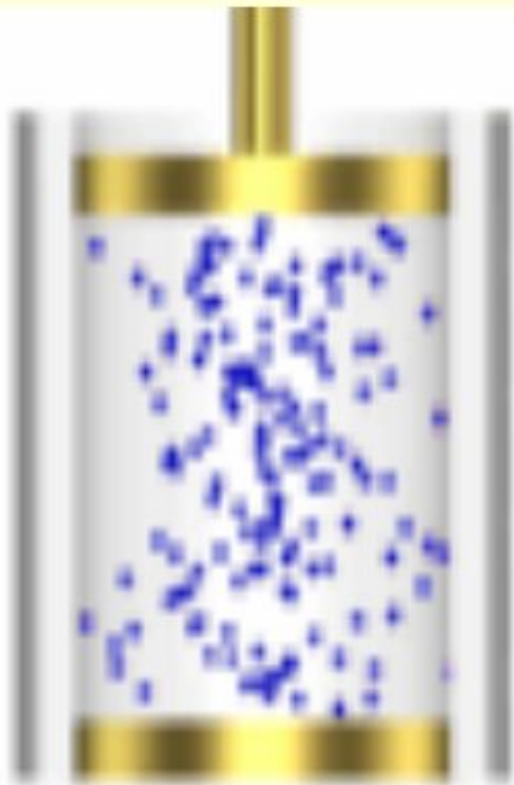
**Причем КПД обратимых машин, равны друг другу и не зависят от конструкции машины и от природы рабочего вещества.**

**При этом КПД меньше единицы.**

**Цикл, изученный Карно, является самым экономичным и представляет собой круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат**





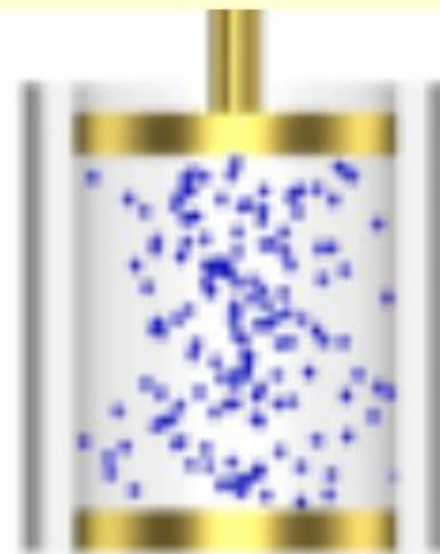
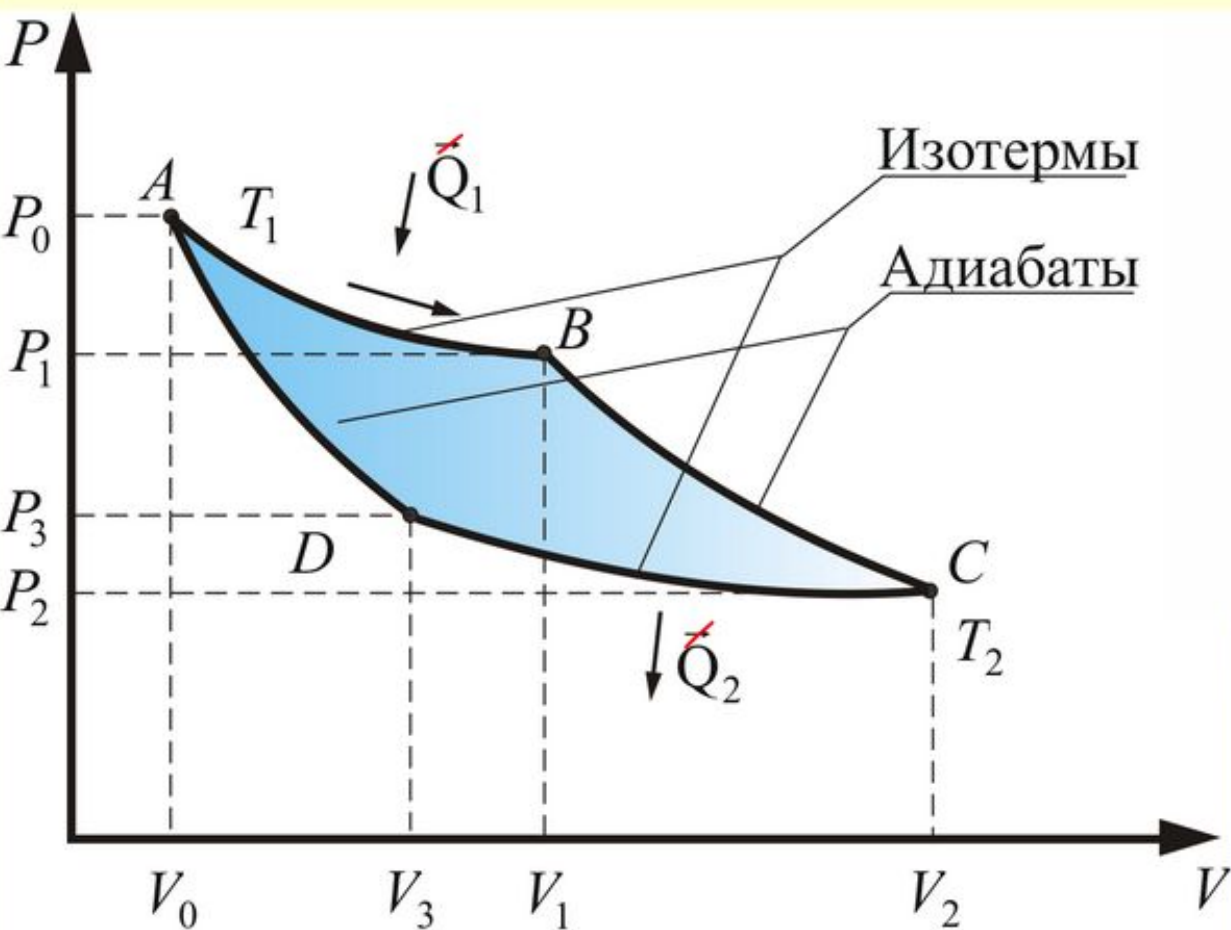


Рассмотрим *прямой цикл Карно, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.* Определим его КПД.

Рассмотрим круговой процесс, при котором тепло можно превратить в работу, притом, наилучшим образом, т.е. чтобы работа была максимальна.



## 5.4. Работа и КПД цикла Карно



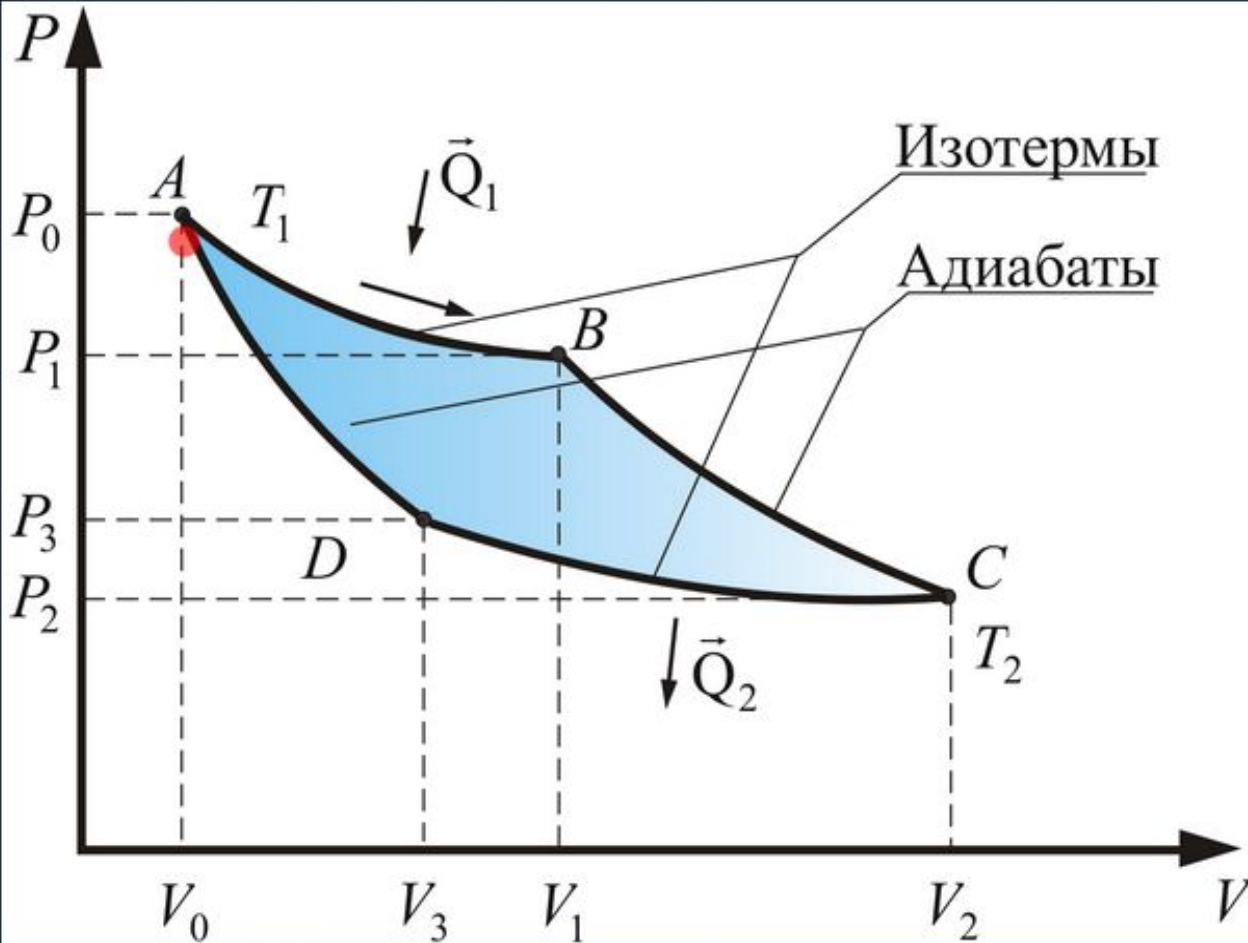


В изотермическом процессе  $dU = 0$ ,  
значит *все тепло перейдет в работу:*

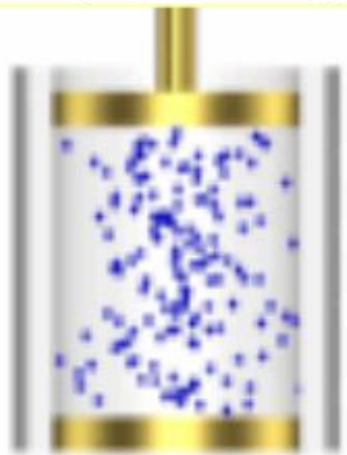
$$dQ = dA \quad (5.3.2)$$

Итак, на участке ***AB – изотермическое расширение при температуре  $T_1$***   
(процесс теплопередачи не происходит, т.к. нет разности температур, не происходит и передача тепла без совершения работы, т.е. процесс обратимый)



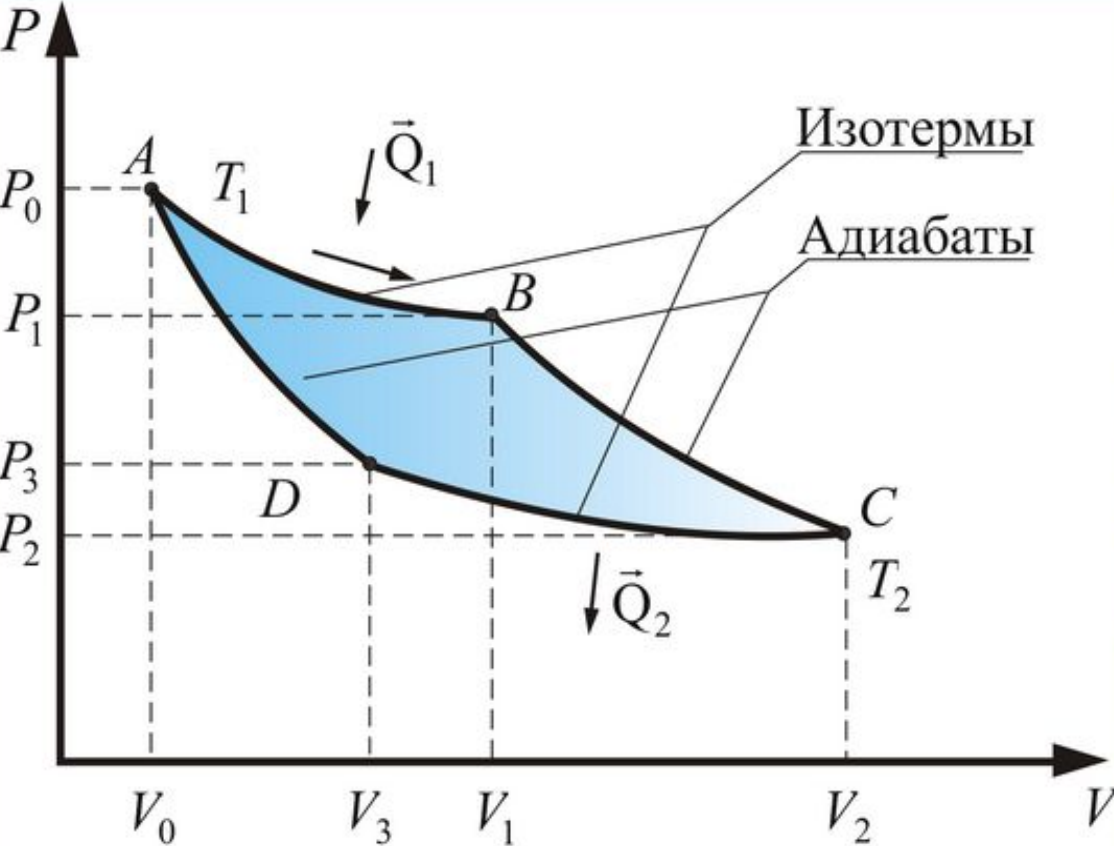


**Процесс А-В.**  
**Положительная работа, совершенная газом при изотермическом расширении газа от  $V_0$  до**



$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = Q_1,$$





Полученное работ  
 телом тепло нужно  
 передать  
 холодильнику. Но если  
 просто привести его к  
 соприкосновению с  
 холодильником, то  
 произойдет передача  
 тепла без совершения  
 работы.

Нужно сначала *рабочее тело охладить до  $T_2$* ,  
 а затем, уже присоединять к холодильнику.

*Охлаждение без затрат тепла – это  
 адиабатическое расширение – участок BC*





## Процесс В-С – адиабатическое расширение

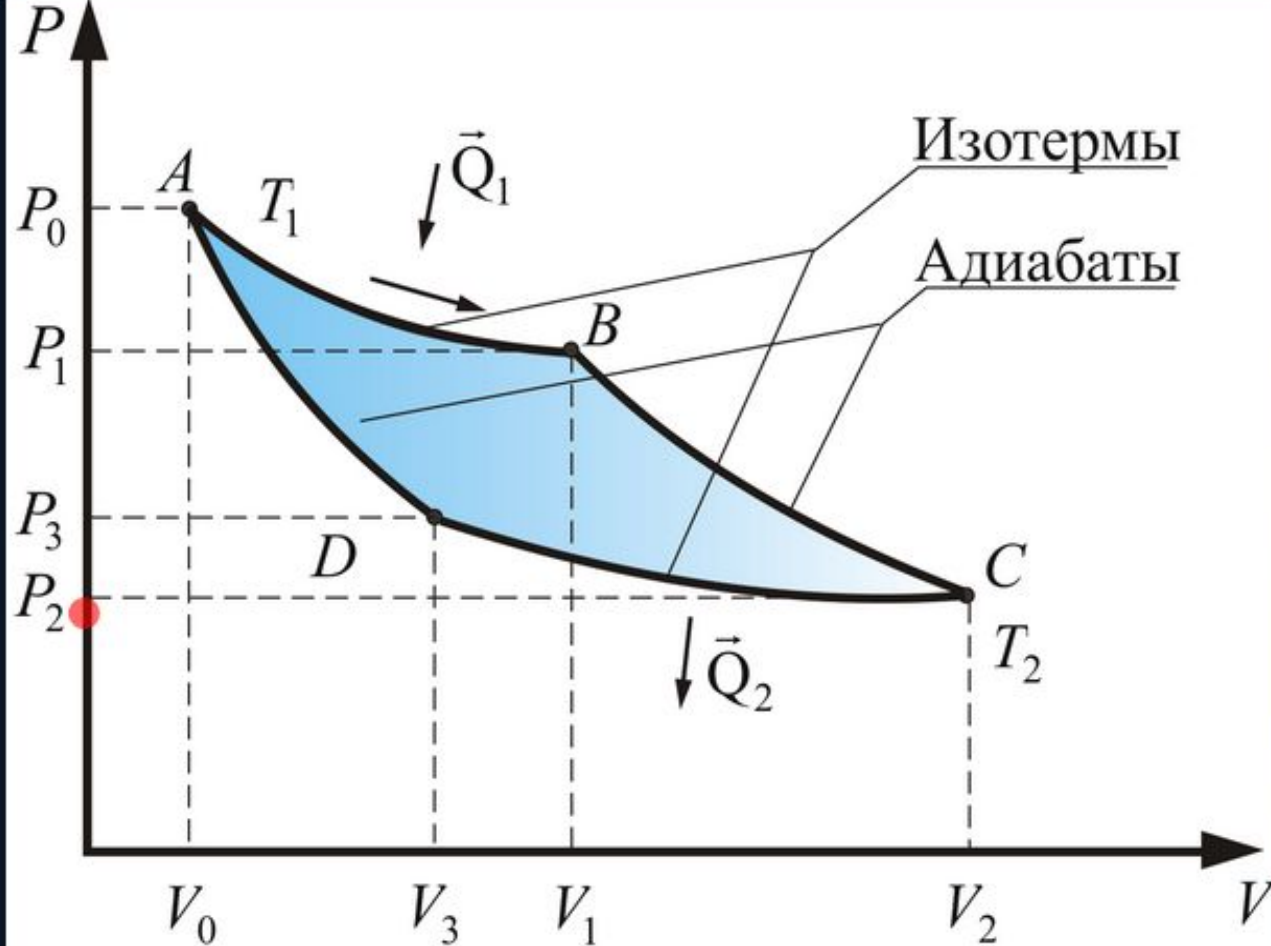
При адиабатическом расширении теплообмен с окружающей средой отсутствует и работа расширения  $A_2$  совершается за счет изменения внутренней энергии. **Уравнение адиабаты**

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}, \quad (5.4.2)$$

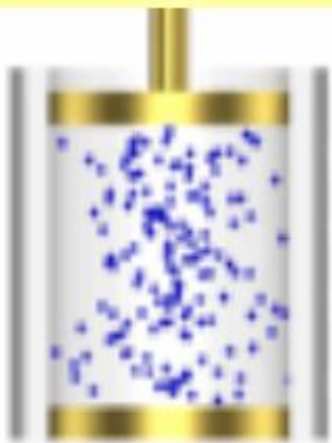
где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (5.4.3)$$

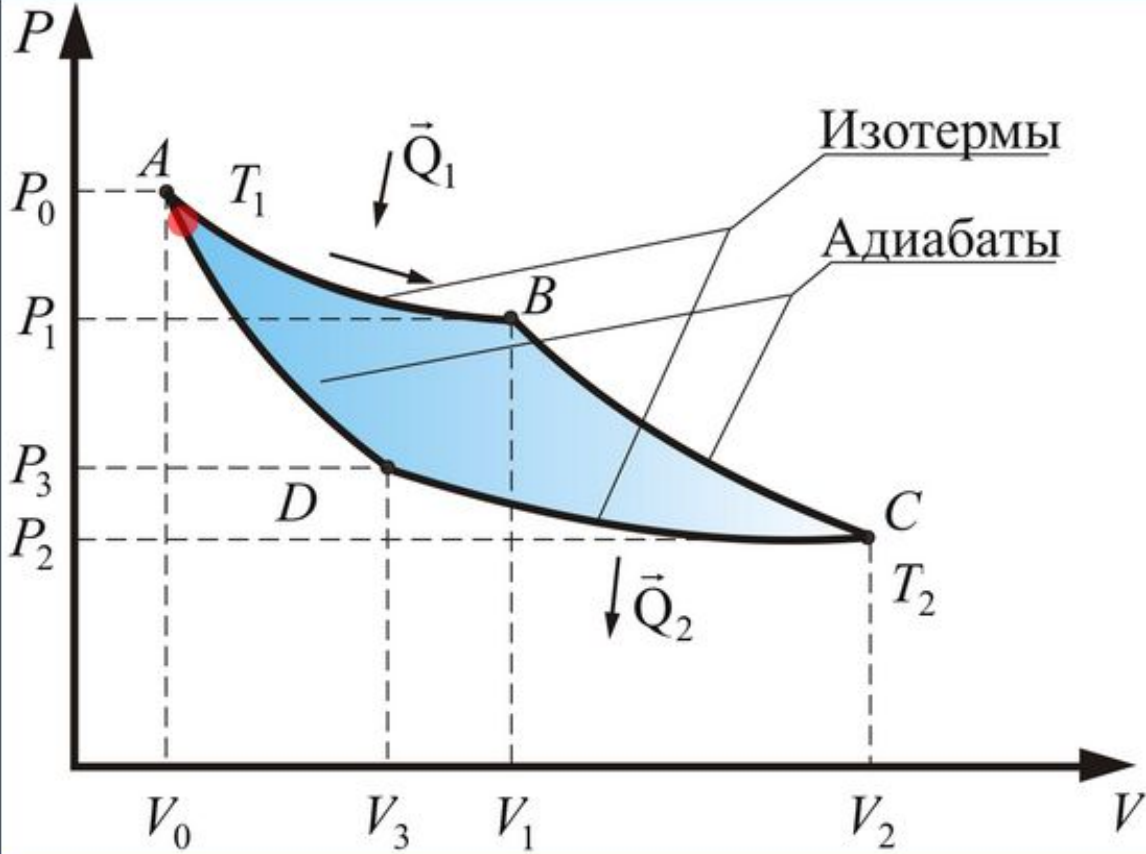




Давление  
 процессе ***B-C***  
 уменьшается  
 до  $P_2$ ,  
 температура  
 падает до  $T_2$   
 Полученная  
работа на  
стадии ***B-C***:



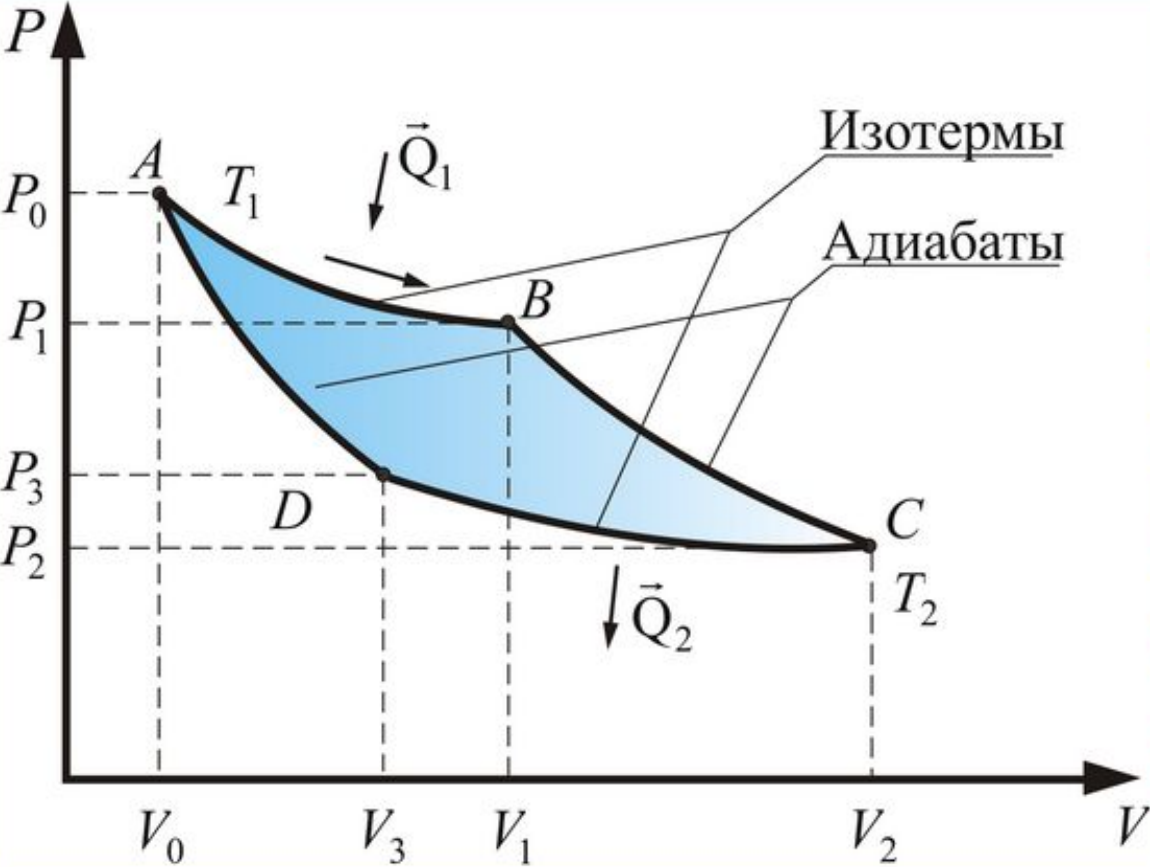
$$A_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$$



Адиабатическим расширением BC заканчивается первая половина цикла — совершение полезной работы.

Возвращение в т. А опять происходит в **два этапа**: сначала рабочее тело сжимают не прерывая контакта с холодильником, при этом холодильнику отдается тепло  $Q_2$  (изотермическое сжатие CD).





Затем тело  
 изолируют от  
 холодильника,  
 адиабатно  
 сжимают (DA),  
 при этом  
 температура его  
 повышается до  
 $T_1$

Почему рабочее тело нагревается?

**При адиабатическом сжатии (ДА)** тело нагревается за счет внешней работы, совершенной над ним.





## Процесс C-D -изотермическое сжатие

На третьем этапе газ изотермически сжимается  $V_2$  до  $V_3$  отдавая теплоту

Теплота  $Q_2$ , отданная газом холодильнику при изотермическом сжатии, равна работе сжатия  $A_3$

**Работа сжатия  $A_3$  - это работа совершаемая над газом (отрицательная):**

$$A_3 = -RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -Q_2$$

где  $Q_2$  – тепло, отданное холодильнику.

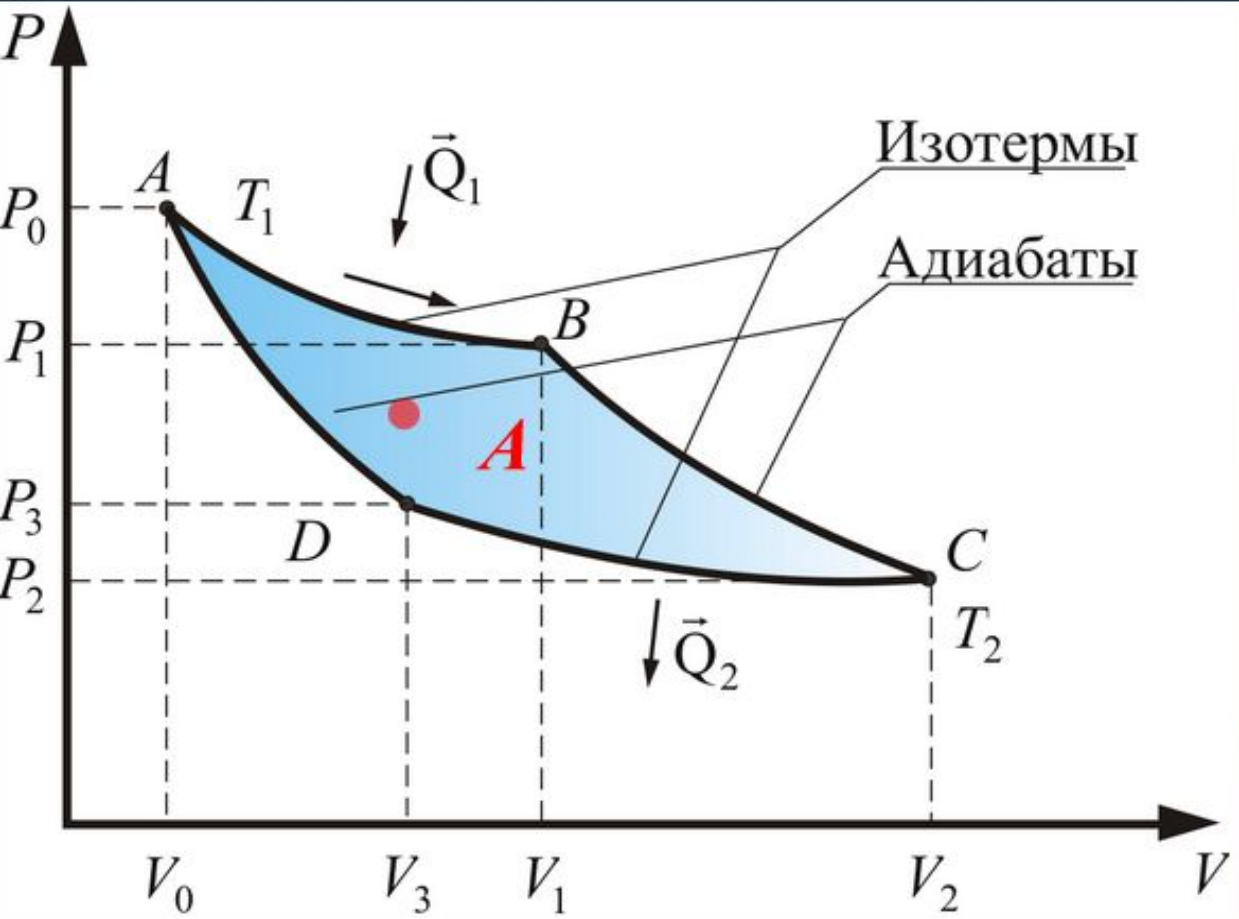
## Процесс D-A – адиабатическое сжатие.

Работа сжатия на последнем этапе D-A:

$$A_4 = -\frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2),$$

тогда общая работа цикла:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$



**Полезная работа равна площади ограниченной кривой ABCDA.**

$$A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_3} > 0$$

**Значит работа совершаемая газом больше работы внешних сил.**



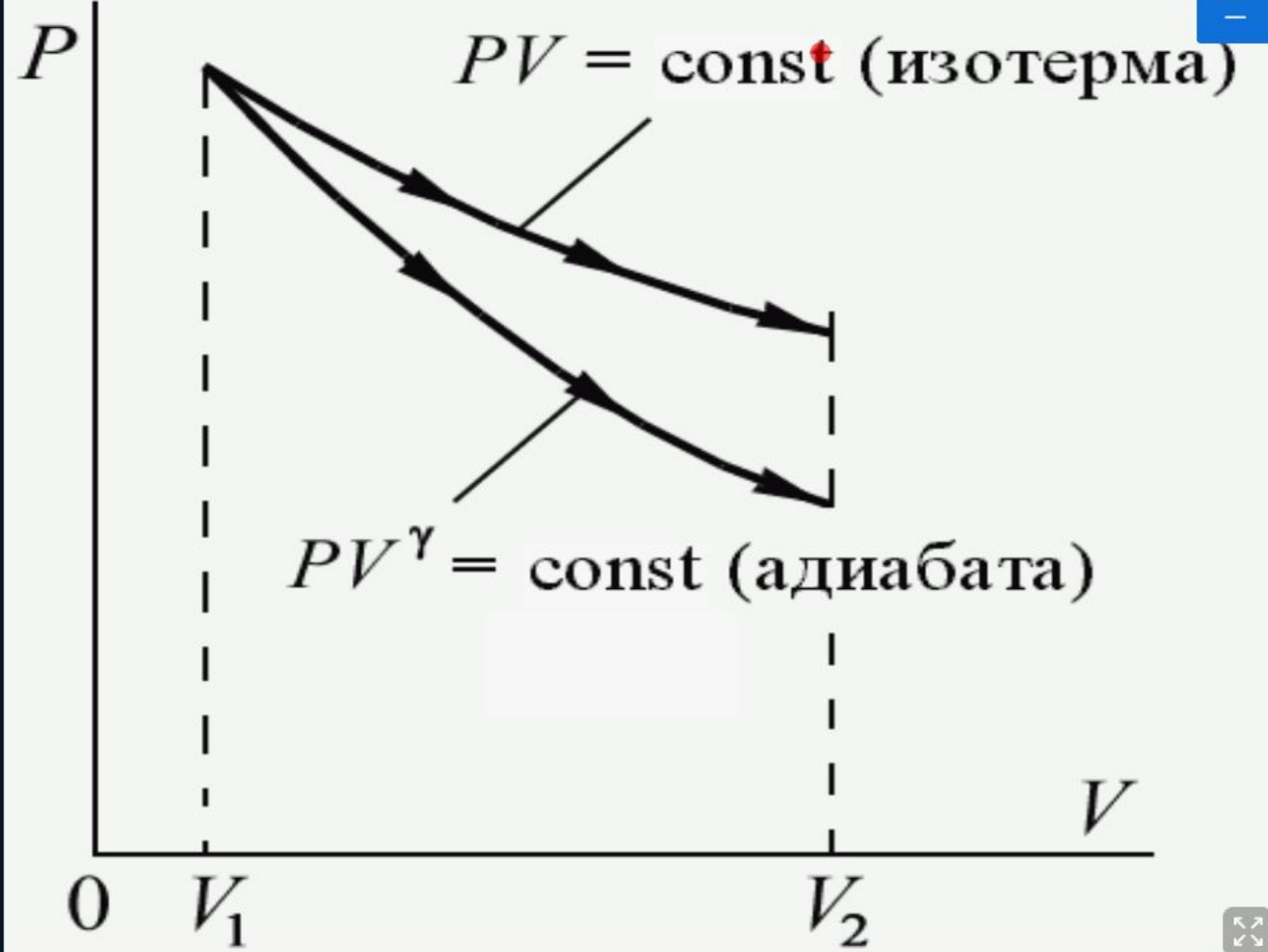
Из равенств следует:  $\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \left| \frac{T_1}{T_2} \right|$

Итак, **полезная работа**

$$A = Q_1 - Q_2.$$

**КПД  $\eta$  равен:**

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







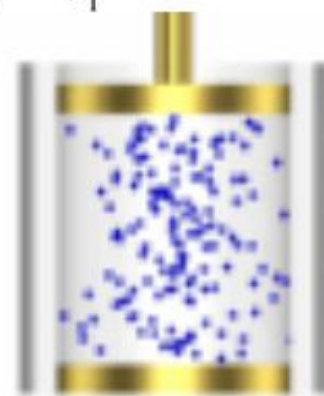
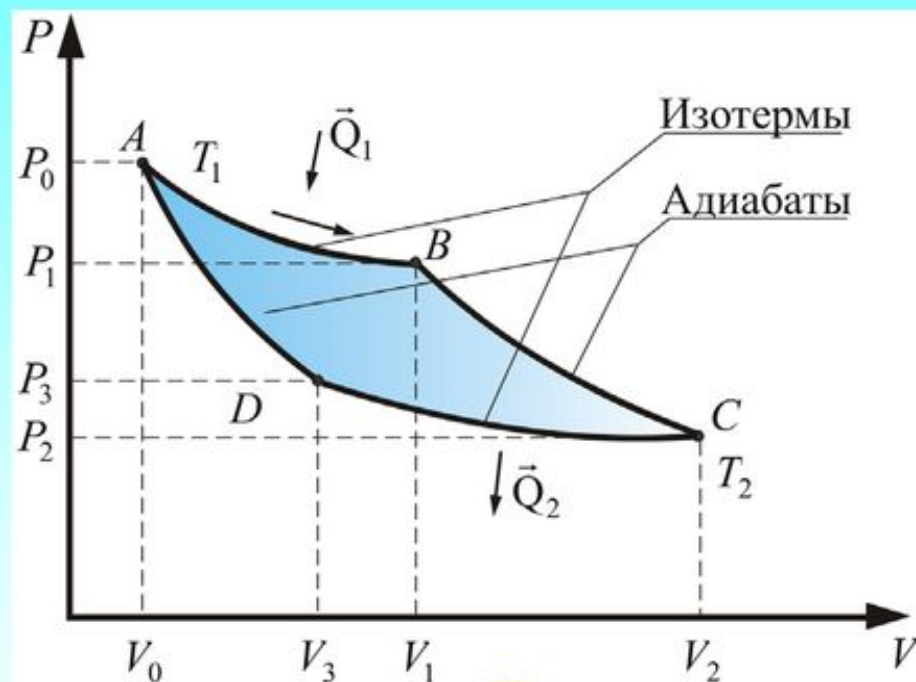
## Тема 6. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

- 6.1. Приведенная теплота. Энтропия
- 6.2. Изменение энтропии
- 6.3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния
- 6.4. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах
- 6.5. Второе начало термодинамики
- 6.6. Свободная и связанная энергии
- 6.7. Статистический смысл энтропии
- 6.8. Третье начало термодинамики

## 6.1. Приведенная теплота. Энтропия

Из рассмотренного цикла Карно видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы **в изотермическом процессе**:

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





Отношение теплоты  $Q$  в изотермическом процессе к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенная теплота**  $Q'$ :

$$Q' = \frac{Q}{T} \quad (6.1.1)$$

Для подсчета приведенной теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где  $T$  можно считать константой.

**Приведенная теплота на таком участке будет равна**  $d'Q / dT$ .



Суммируя приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q'_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

Тогда *в обратимом цикле Карно* имеем:

$$Q'_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T}.$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

Таким образом, **для процесса, происходящего по замкнутому циклу**

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (6.1.2)$$

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру, следует, что подинтегральное выражение

$\frac{dQ}{T}$  - **полный дифференциал** некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.

Это позволяет ввести новую функцию состояния  $S$ :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (6.1.3)$$

*Функция состояния, полный дифференциал которой равен  $\frac{dQ}{T}$ , называется энтропией.*

*Энтропия  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс.*



Для обратимых процессов  
изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0, \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (6.1.4)$$

- это выражение называется

***равенство Клаузиуса.***

## 6.2. Изменение энтропии в изопроцессах

Энтропия системы является функцией ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T} \quad (6.2.1)$$

## Изменение энтропии:

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

Таким образом, по этой формуле можно определить энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е.

**начало энтропии произвольно.**

**Физический смысл имеет лишь разность энтропий.**

Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.



Так как,

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а

$$dA = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

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

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

## **Общая формула показывающая изменение энтропии в процессах и.г. :**

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

*т.е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .*

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

# Изменением энтропии в изопроцессах.

**1. Изохорический:**  $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

т.к.,  $V_1 = V_2$

**2. Изобарический:**

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

т.к.  $P_1 = P_2$ ,



### 3. Изотермический:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{т.к.} \quad T_1 = T_2$$

### 4. Адиабатический:

$$dQ = 0, \quad \Delta S = 0$$

**это изоэнтропийным процесс,**

т.к.

$$S = \text{const}$$

**И так, каждый из изопроцессов идеального газа характеризуется своим изменением энтропии, а именно:**

## **Изменение энтропии в изопроцессах:**

<b>Изохорический процесс:</b>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к.	$V_1 = V_2$
<b>Изобарический процесс:</b>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к.	$P_1 = P_2$
<b>Изотермический процесс:</b>	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$	т.к.	$T_1 = T_2$
<b>Адиабатический процесс:</b>	$dQ = 0,$	то	$\Delta S = 0,$ ИЗОЭНТРОПИЙНЫЙ процесс

Тогда можно использовать термодинамический смысл энтропии: с точки зрения термодинамики энтропия – это такая функция состояния системы, изменение которой  $dS$  в элементарном равновесном процессе равно отношению порции тепла  $\delta Q$ , которое система получает в этом процессе, к температуре системы  $T$ :

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



## 6.4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, *энтропия* – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит эта передача.

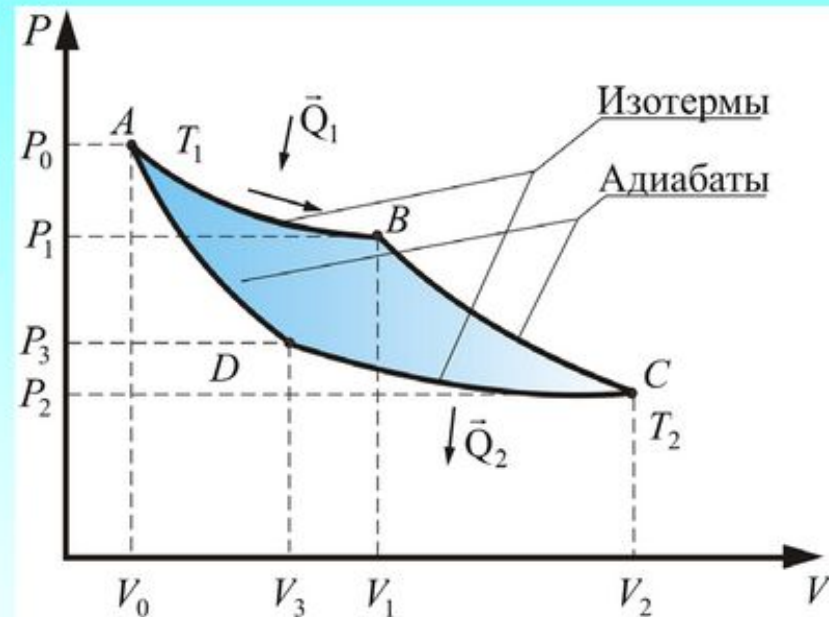
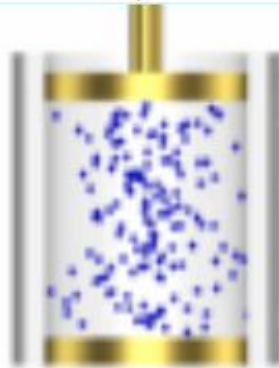
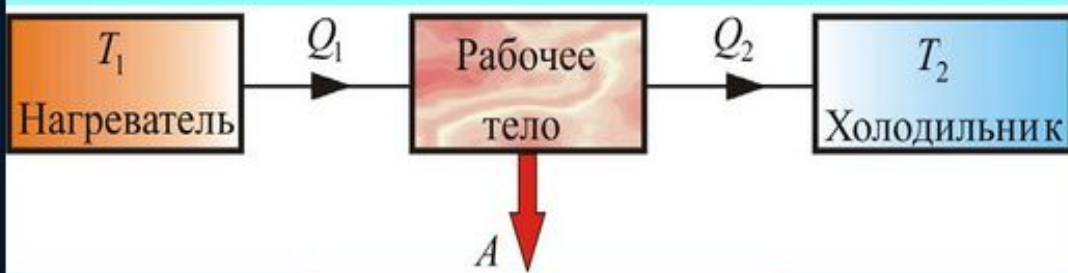
$$S = \int dQ_{\text{обр}} / T$$

**Энтропия – величина аддитивная**, т.е. она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему:

$$S = \sum S_i$$

# Обратимый цикл Карно

Из п. 5.2 мы знаем, что, в тепловой машине, работающей по принципу Карно, имеются три тела: холодильник, нагреватель, рабочее тело (газ).



**Изменение энтропии газа  $\Delta S_{\text{газа}} = 0$ ,**

**так как газ возвращается в исходное состояние.**



Изменение энтропии нагревателя:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad (6.4.1)$$

Для холодильника:

$$\Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (6.4.2)$$

А т.к.

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$



то

$$\Delta S_{\text{ц.К.}} = \Delta S_{\text{нагр}} - \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

т.е.

$$\Delta S_{\text{ц.К.}} = 0$$

или

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0, \quad (6.4.3)$$

т.е. ***S – константа.***

Это выражение называют

***равенство Клаузиуса.***



## Необратимый цикл

Мы знаем, что  $\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$ , т.е.,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (6.4.4)$$

Отсюда  $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$ , тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$



Таким образом

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0$$

или

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0$$

(6.4.5)

Это **неравенство Клаузиуса**.

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



Таким образом, для *произвольного процесса*,

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T}, \quad (6.4.6)$$

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

Тогда для замкнутой системы

$$dS \geq 0 \quad (6.4.7)$$

*– математическая запись второго начала термодинамики.*

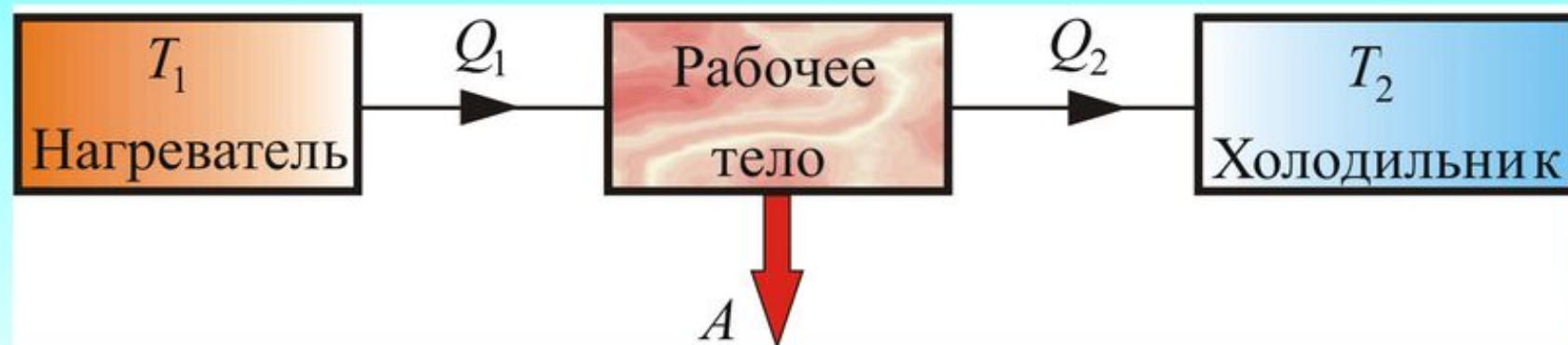
## 6.5. Второе начало термодинамики

*Термодинамика*, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, ***первое начало не позволяет определить направление протекания процессов.***



Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

Рассмотрим схему теплового двигателя.



От термостата 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  $Q_2$  и совершается работа  $A = Q_1 - Q_2$ .



Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был  $\eta = 1$ , должно быть выполнено условие  $Q_2 = 0$  т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это *невозможно*.

**Н. Карно** в 1824 г. доказал, что *для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты* с различными температурами.

*Невозможность создания вечного двигателя второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:*

1. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является превращение **всей теплоты**, полученной от нагревателя в эквивалентную ей работу (**формулировка Кельвина**)
2. **Невозможен вечный двигатель второго рода** (**формулировка Томпсона-Планка**).
3. **Невозможен процесс**, единственным результатом которого является **передача энергии от холодного тела к горячему** (**формулировка Клаузиуса**).



**Математической формулировкой второго начала** является выражение

$$dS \geq 0$$

**Энтропия замкнутой системы при любых происходивших в ней процессах не может убывать (или увеличивается или остается неизменной).**



*При обратимом процессе*

$$dQ = TdS \quad (6.5.1)$$

*При необратимом процессе, как*

доказал Клаузиус

$$dS > dQ / T \quad (6.5.2)$$

— изменение энтропии больше приведенной теплоты.

Тогда тогда эти выражения можно объединить:

$$dQ \leq TdS$$

(6.5.3)

$$A_{\text{ИЗОТ}} = F_1 - F_2$$

следовательно **свободная энергия есть та работа, которую могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе** **ИЛИ,**  
**свободная энергия – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии.**



При любом необратимом процессе **энтропия увеличивается** до того, пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет  $F = 0$ .

Это произойдет, при достижении **замкнутой системы** равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы ( $P, T$ ) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.

На основании этих рассуждений **Клаузиус** в 1867 г. **выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной.**





# Закон возрастания энтропии

*Энтропия замкнутой системы не может уменьшаться. Она увеличивается в случае протекания в системе необратимых процессов и не меняется в случае протекания обратимых процессов.*

Это утверждение называется законом возрастания энтропии и является еще одной формулировкой второго начала термодинамики.



## 6.8. Третье начало термодинамики

*Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0^\circ \text{K}$ .*

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств различных веществ при сверхнизких температурах был установлен закон, устранивший указанный недостаток. Сформулировал его в 1906 г. Нернст и называется он третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста.





Согласно Нернсту, *изменение энтропии  $\Delta S$  стремится к нулю при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю*

$$(\Delta S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0).$$

Нернст сформулировал теорему для изолированных систем, а затем М. Планк распространил ее на случай любых систем, находящихся в термодинамическом равновесии.



Как первое и второе начала термодинамики, **теорема Нернста** может рассматриваться как результат обобщения опытных фактов, поэтому ее часто называют ***третьим началом термодинамики:***

***энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю.***

Отсюда следует, что при  $T \rightarrow 0$  интеграл

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение  $S(0) = \text{const}$  или  $S(0) = 0$ , причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.



Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле, возможно непрерывное множество микросостояний системы.



**Объяснение теоремы Нернста можно дать только на основании квантово-механических представлений.**





# Третье начало термодинамики

иногда формулируют следующим образом:

**при абсолютном нуле**

**температуры любые изменения**

**термодинамической системы**

**происходят без изменения**

**энтропии:**  $\Delta S_{T=0} = 0,$

т.е.  $S_{T=0} = \text{const}$

или

$$S_{T=0} = 0.$$

Следствием Третьего начала является то что, невозможно охладить тело до абсолютного нуля (*принцип недостижимости абсолютного нуля температуры*).