

Тепловые машины

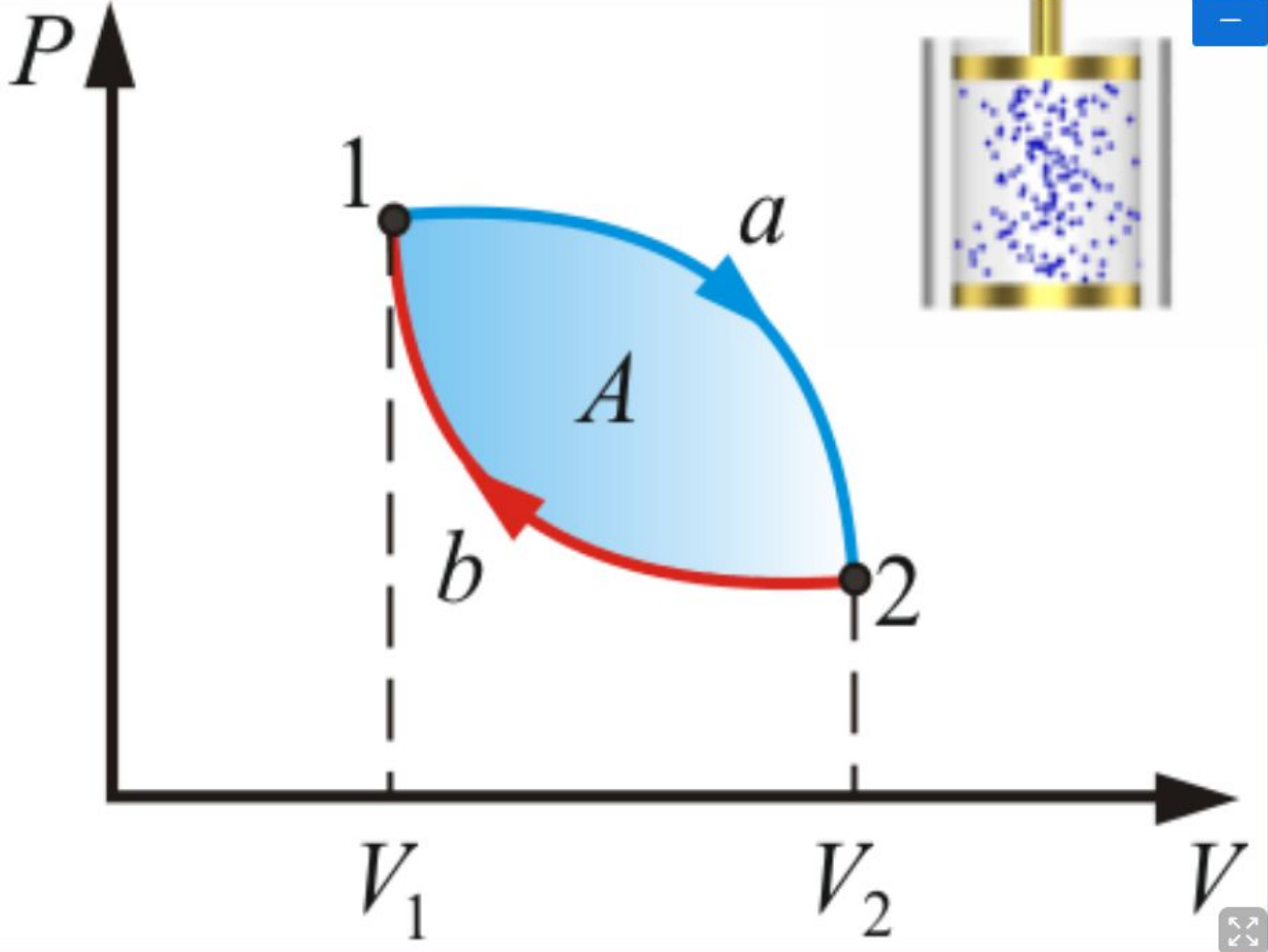


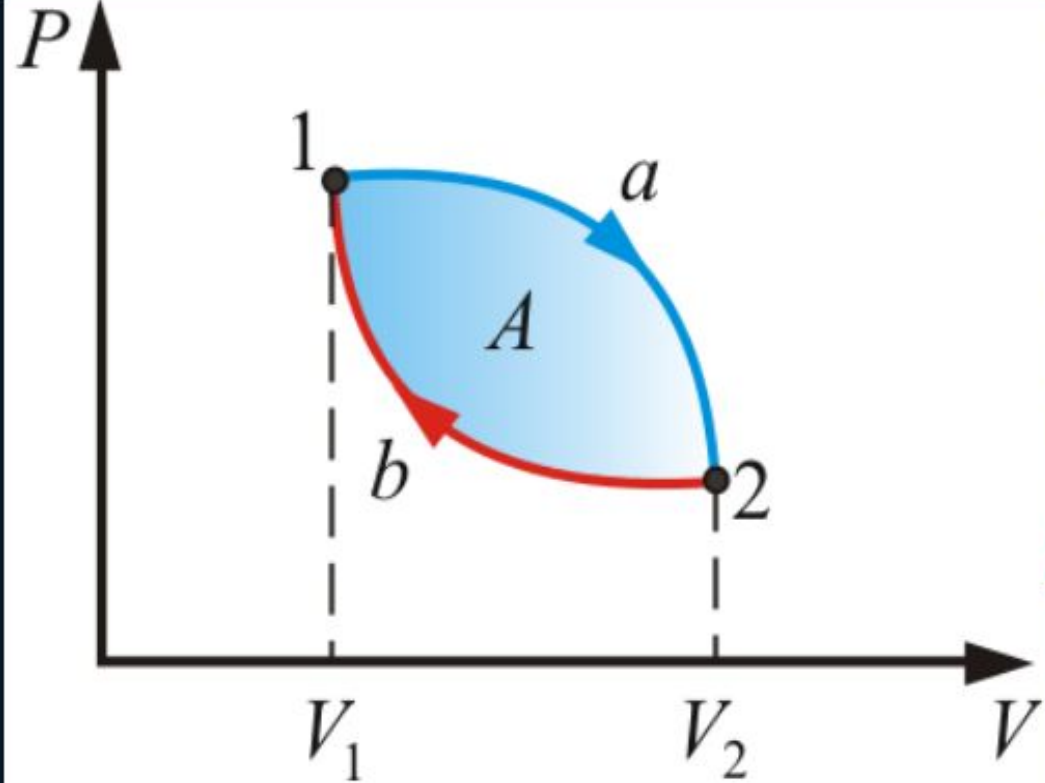
5.1. Круговые обратимые и необратимые процессы

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 (1a2V₂V₁1) -
положительна (dV > 0)**

**Работа сжатия (2b1V₁V₂2) -
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

$$A = \oint P dV < 0 \tag{5.1.2}$$

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

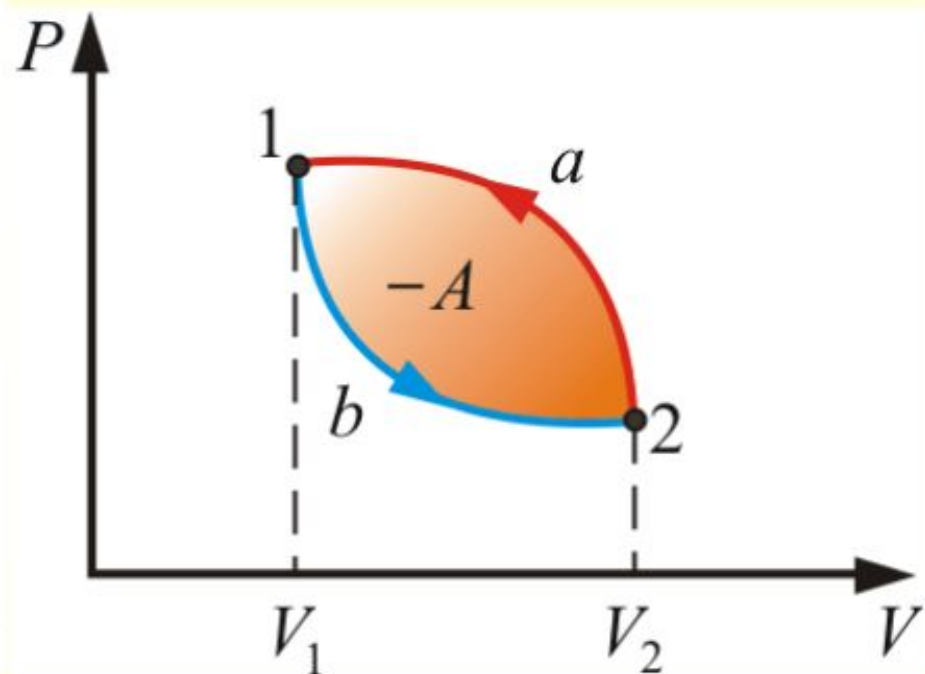
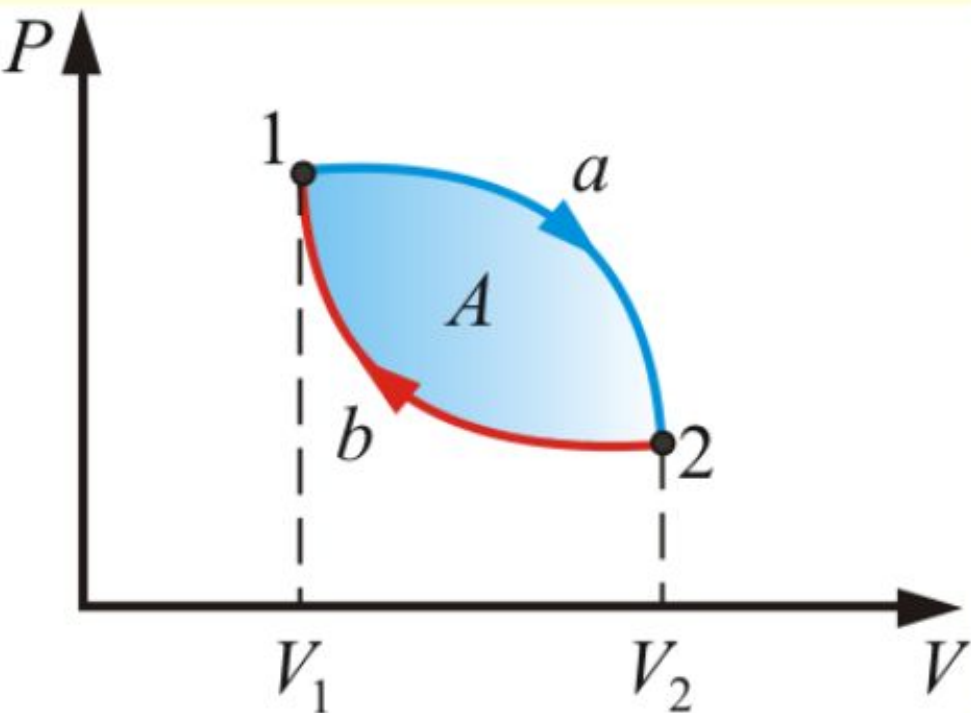


Рис. 5.1 Прямой цикл

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

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



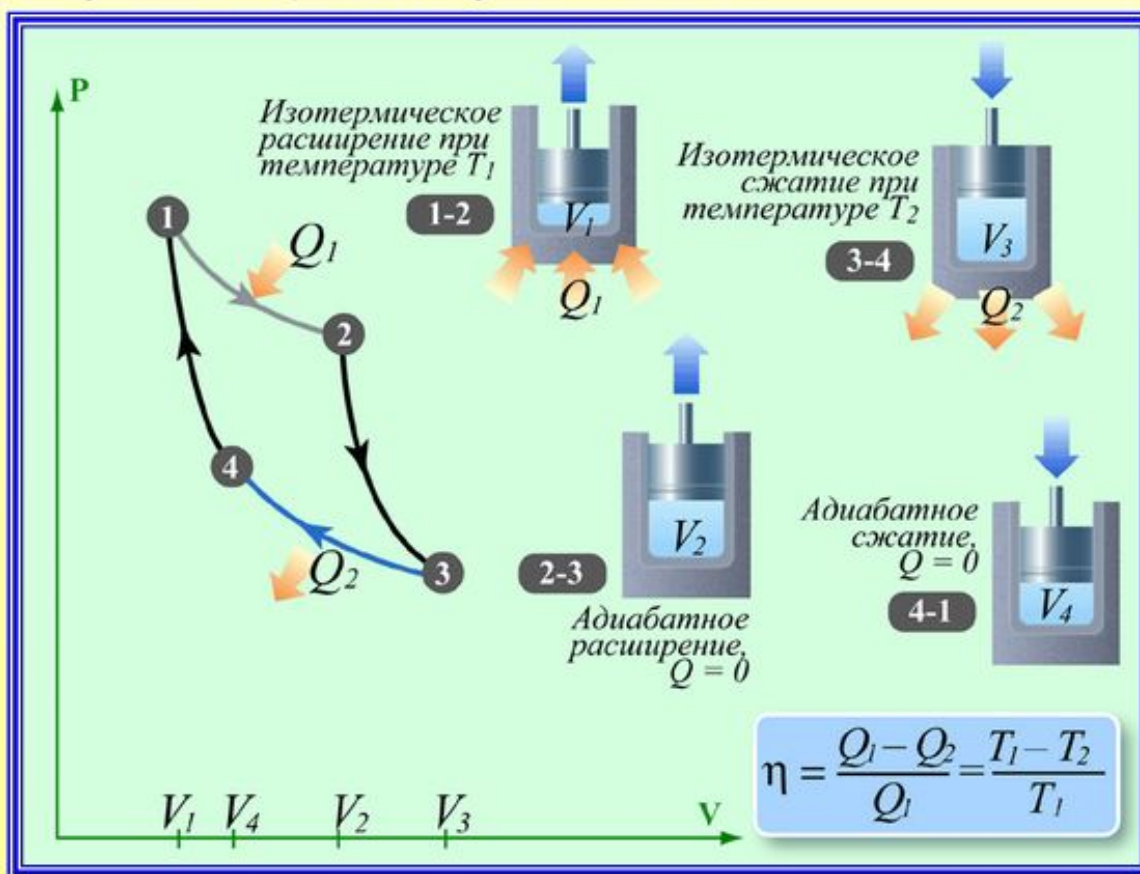
КПД тепловых двигателей

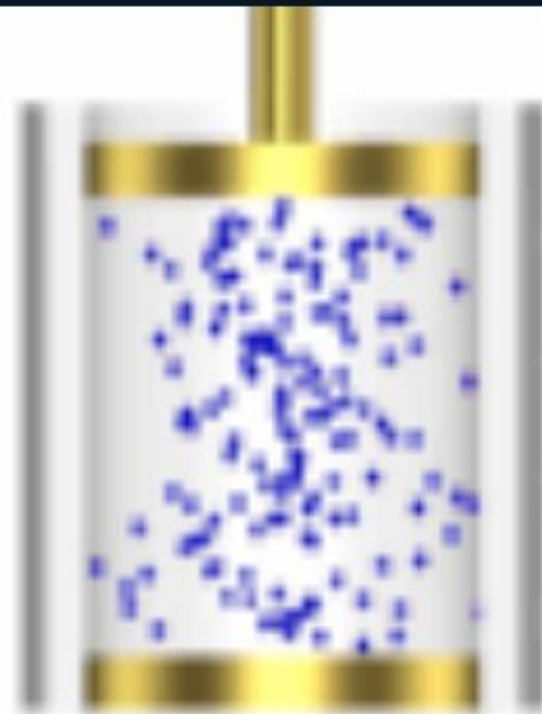
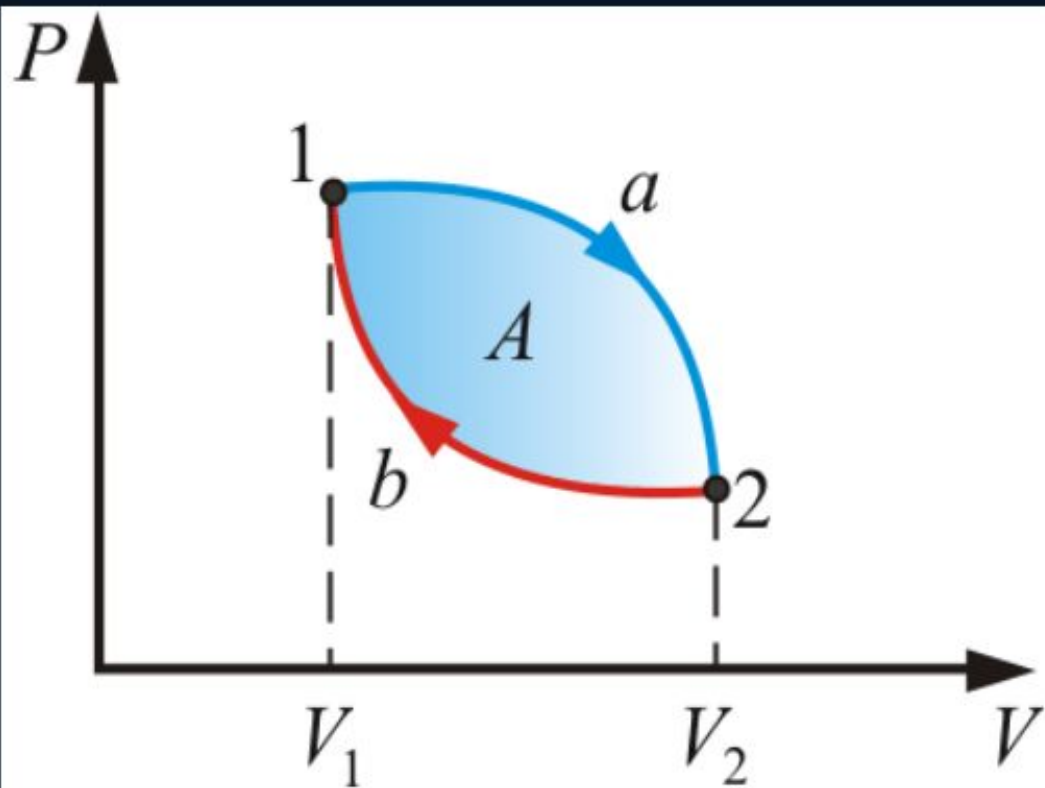
$$\eta = \frac{A_{\text{полезн}}}{Q}$$

- η – 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.

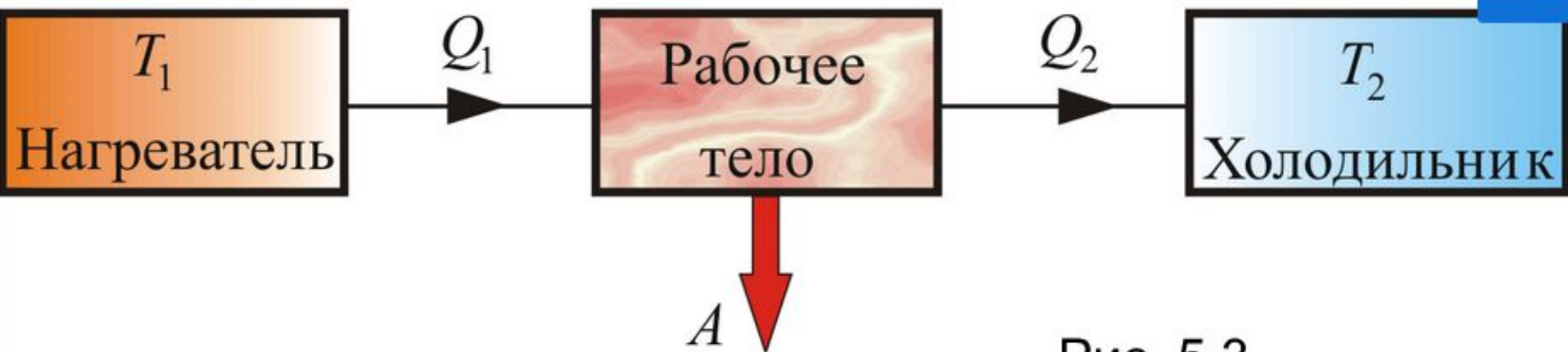


Рис. 5.3

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

$$A = Q_1 - Q_2$$

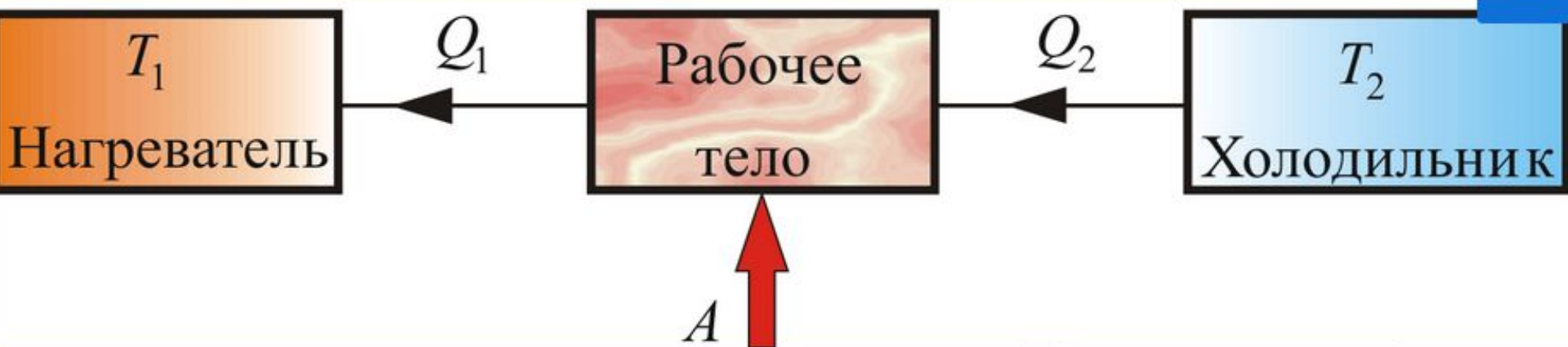
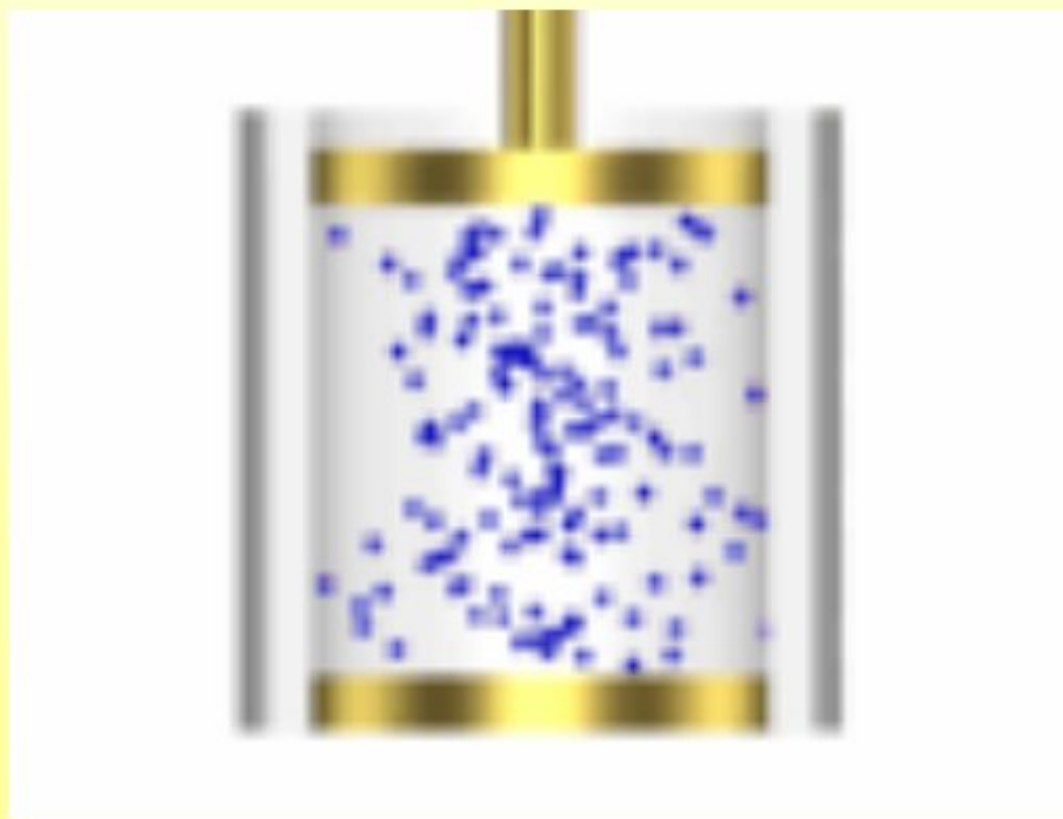


Рисунок 5.4

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:

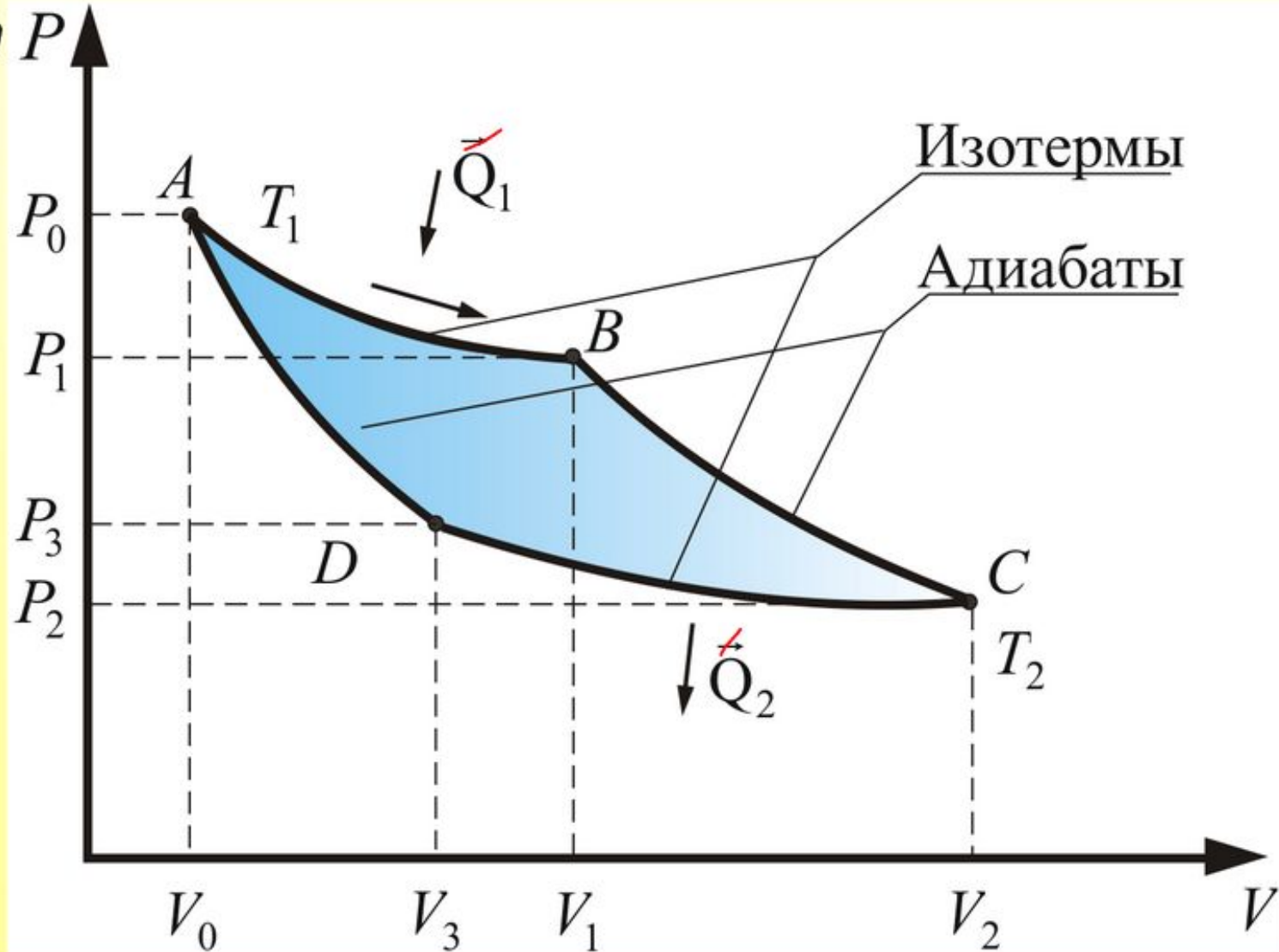
ТЕОРЕМА КАРНО

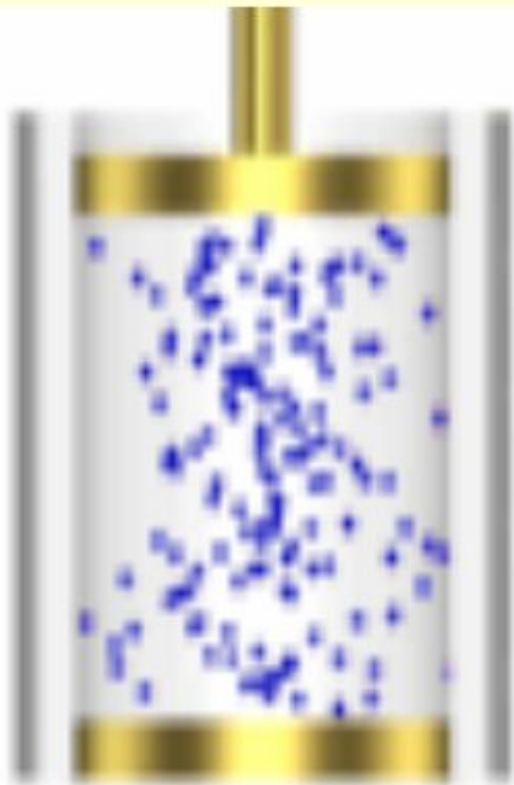
Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим КПД обладают обратимые машины.

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



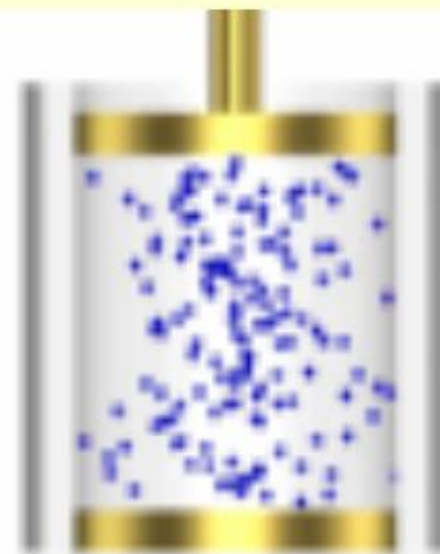
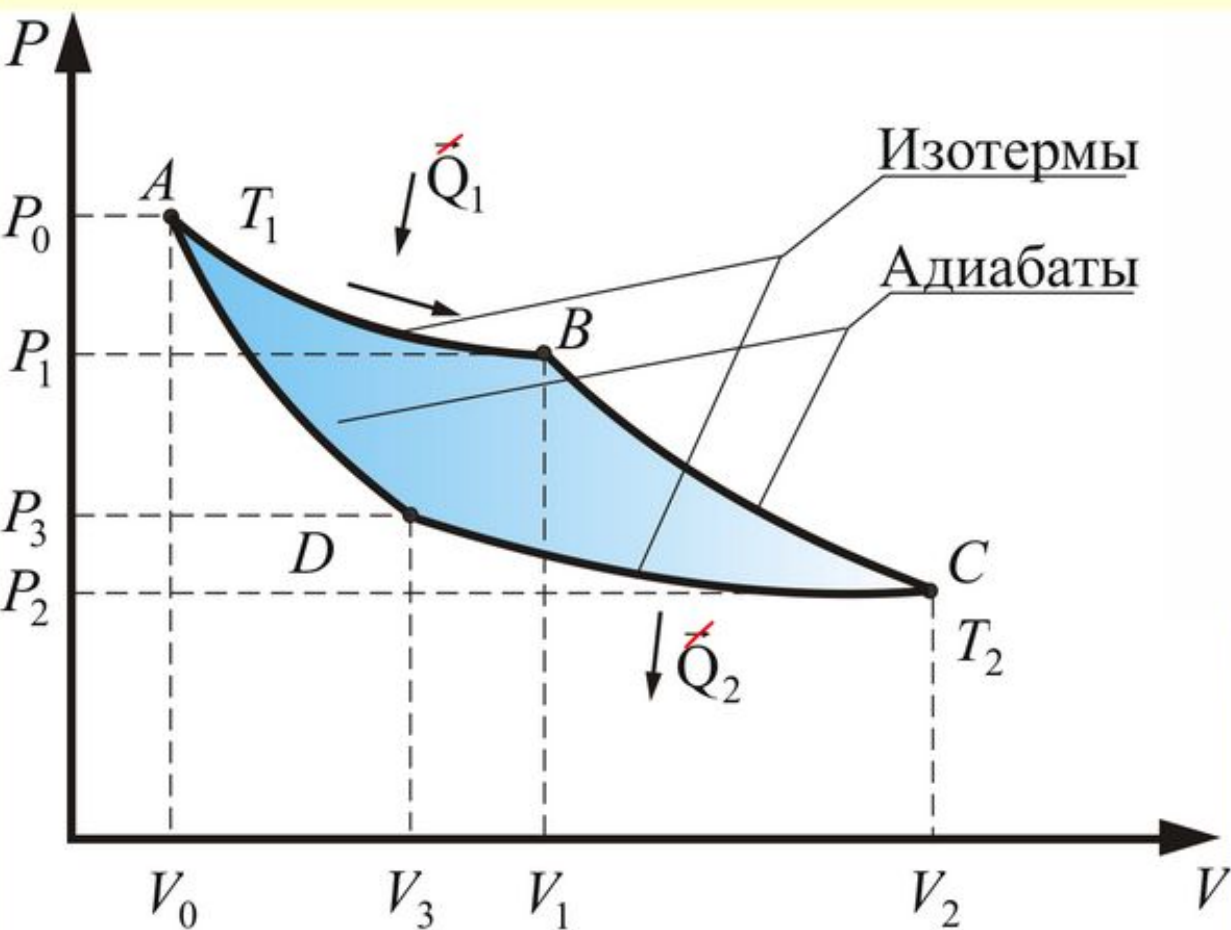


Рассмотрим *прямой цикл Карно, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.* Определим его КПД.

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



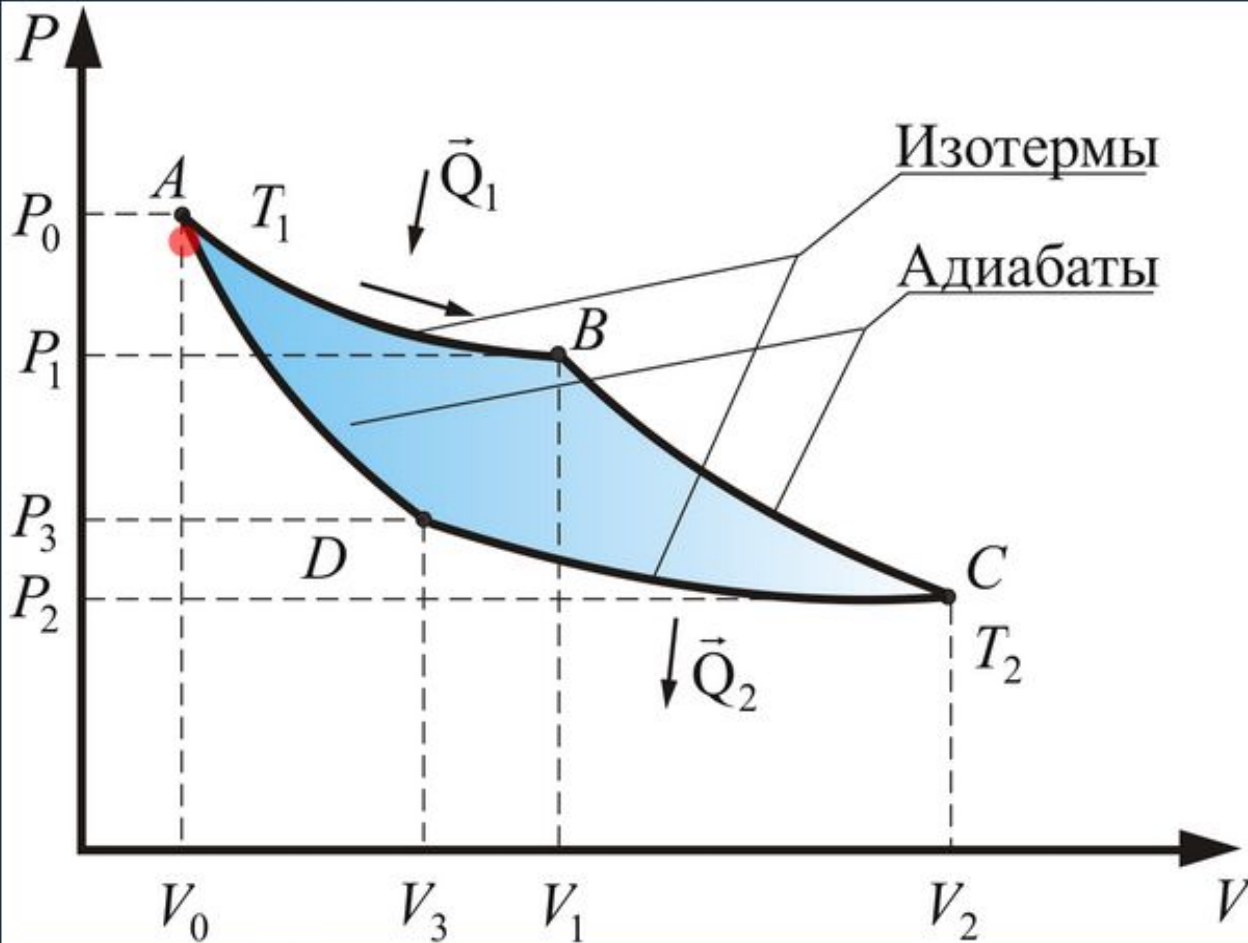
5.4. Работа и КПД цикла Карно



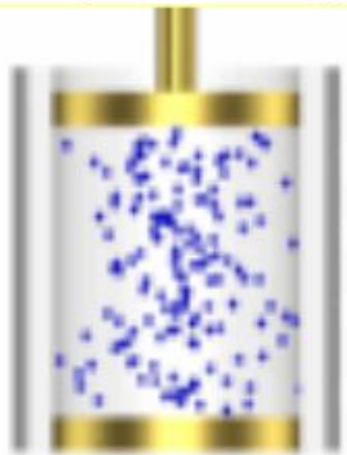
В изотермическом процессе $dU = 0$,
значит *все тепло перейдет в работу:*

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

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)

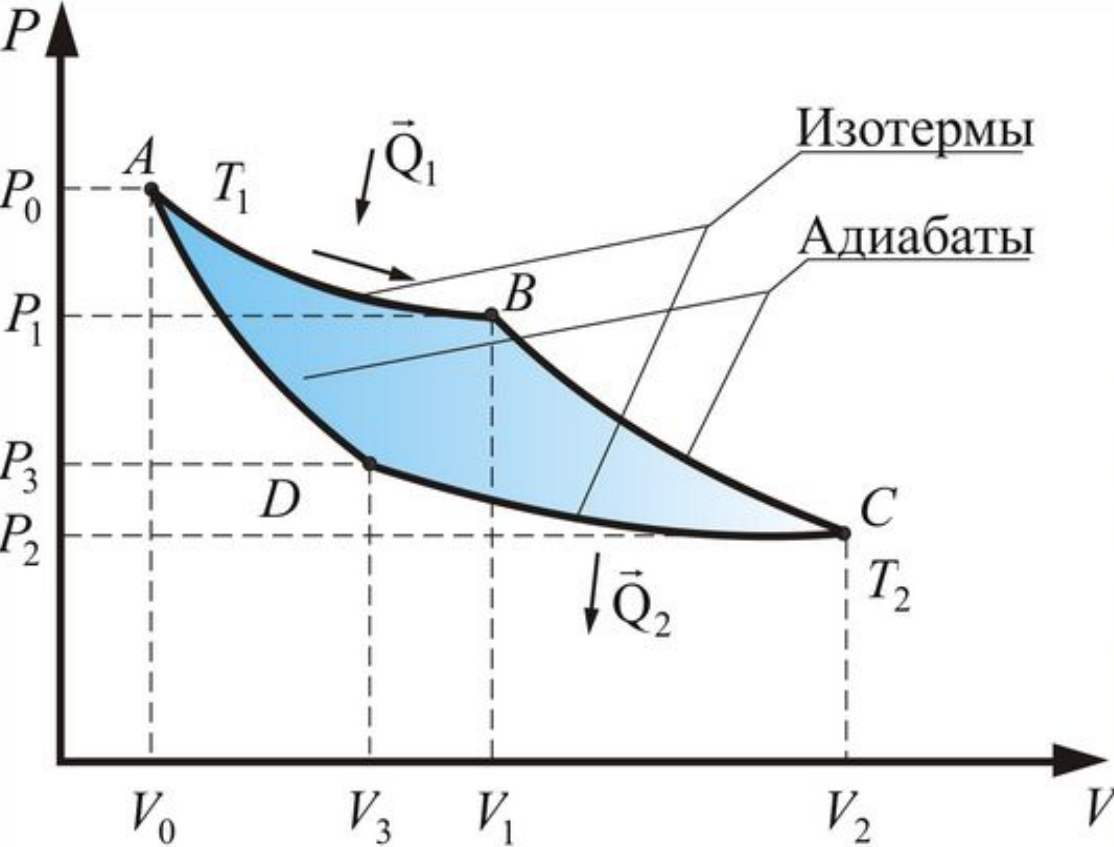


Процесс А-В.
Положительная работа, совершенная газом при изотермическом расширении газа от V_0 до



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





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*



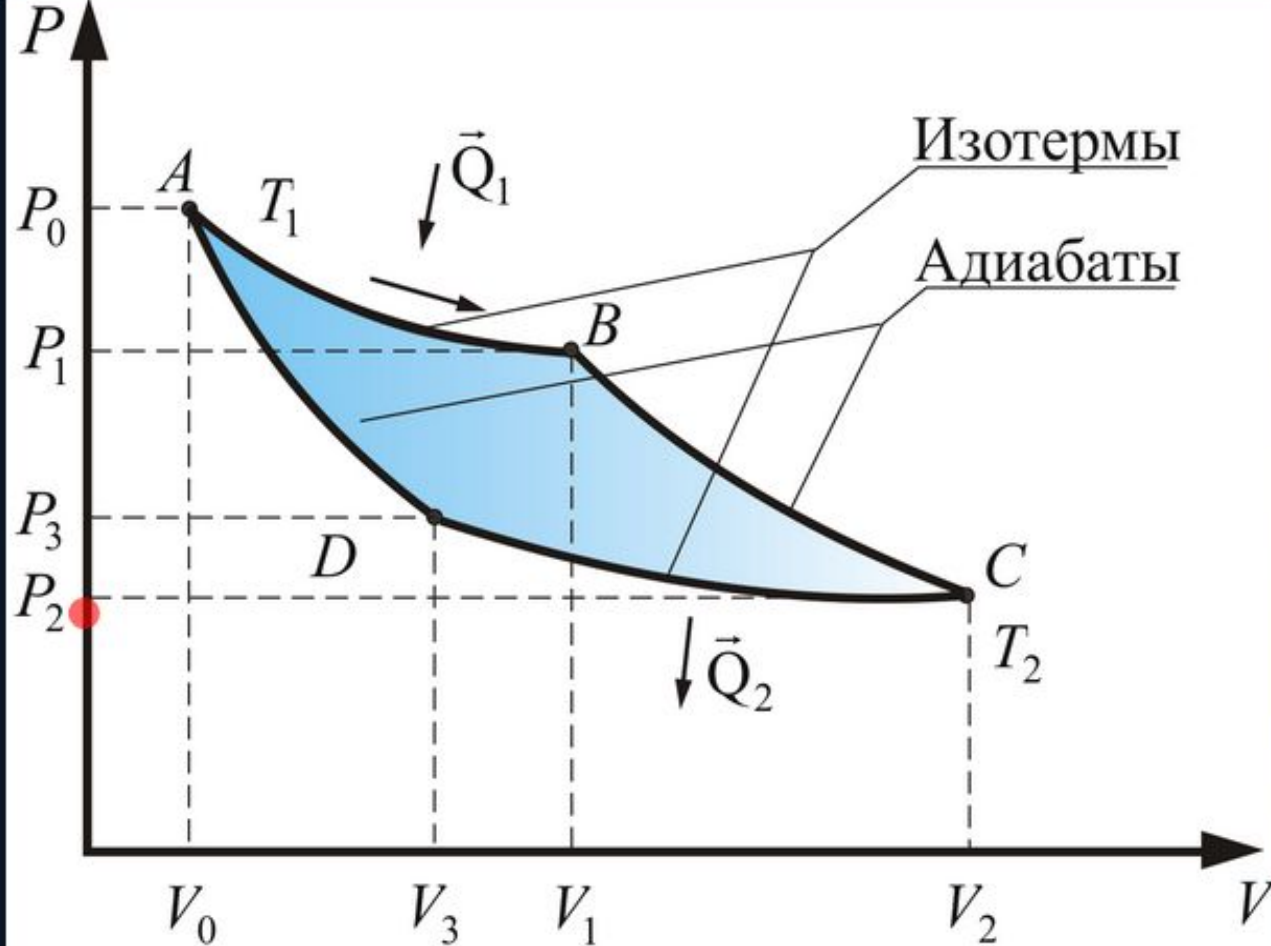
Процесс В-С – адиабатическое расширение

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

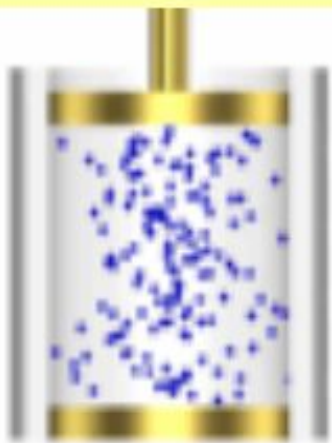
$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}, \quad (5.4.2)$$

где γ – коэффициент Пуассона

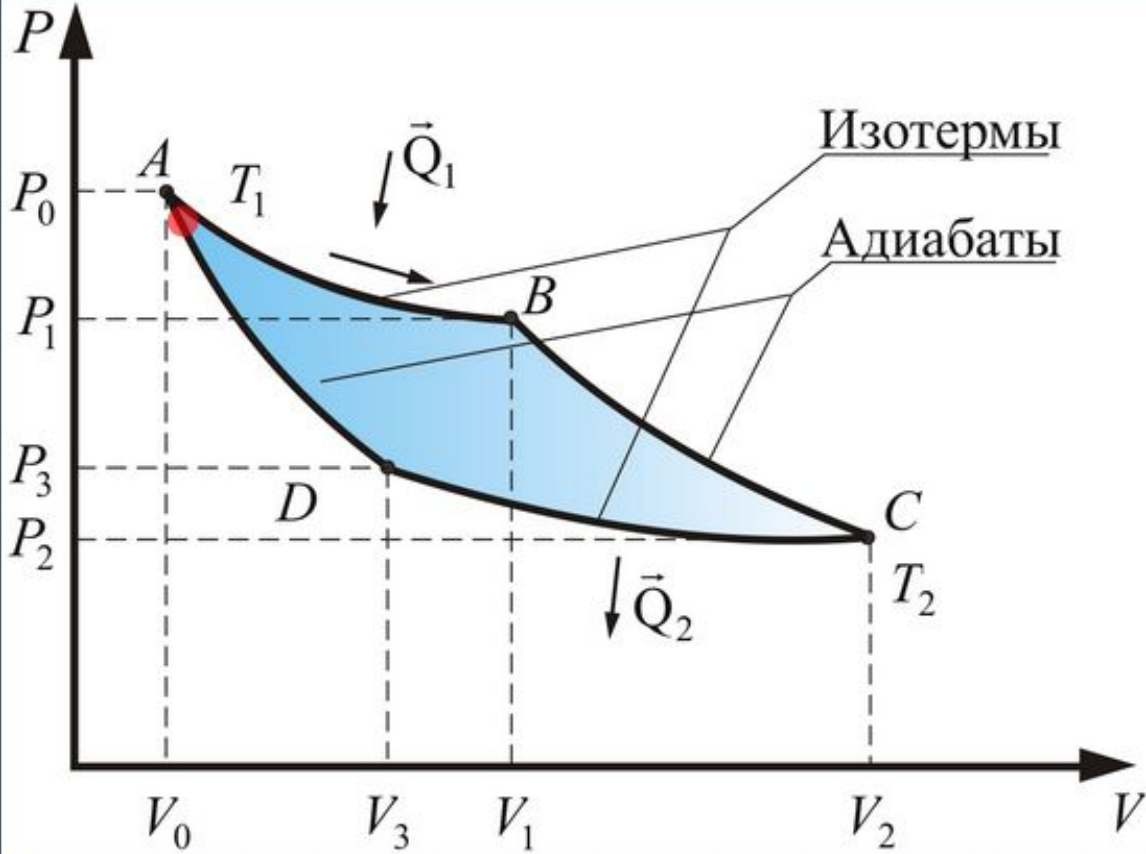
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (5.4.3)$$



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

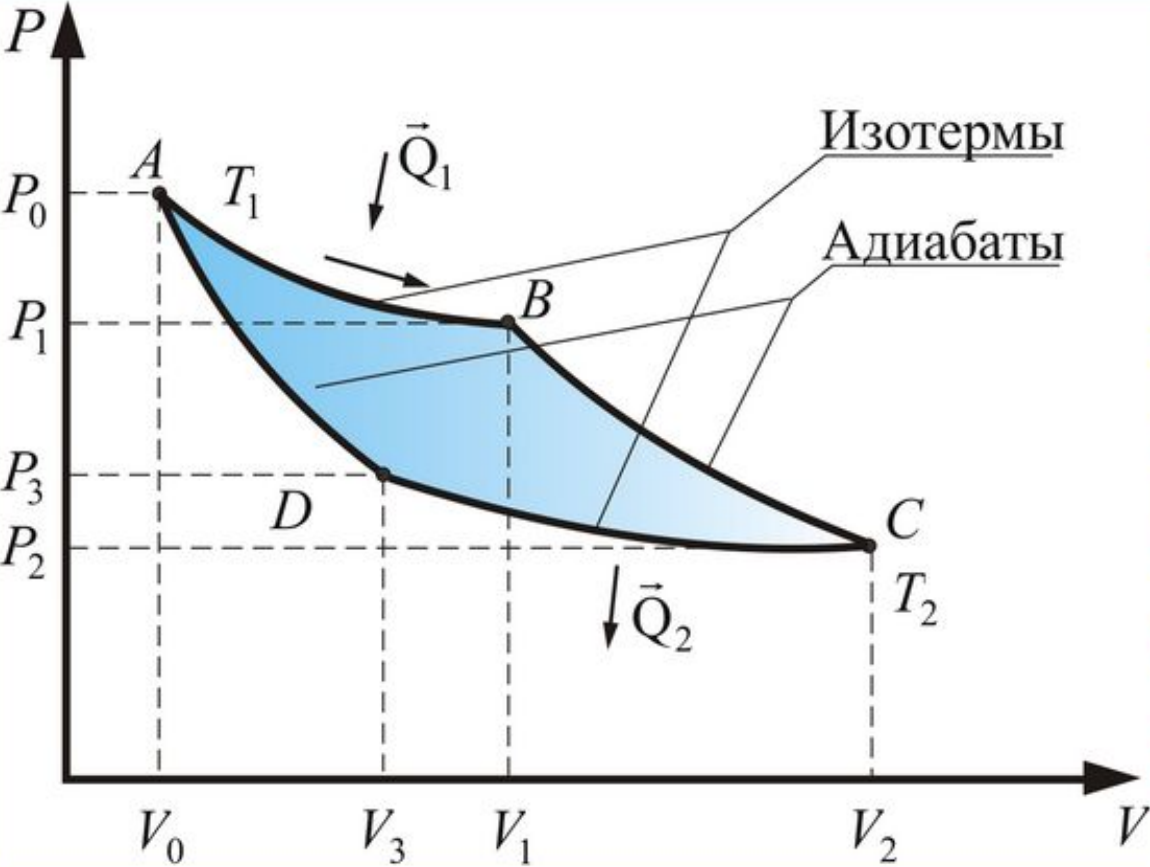


$$A_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$$



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 (DA) 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.

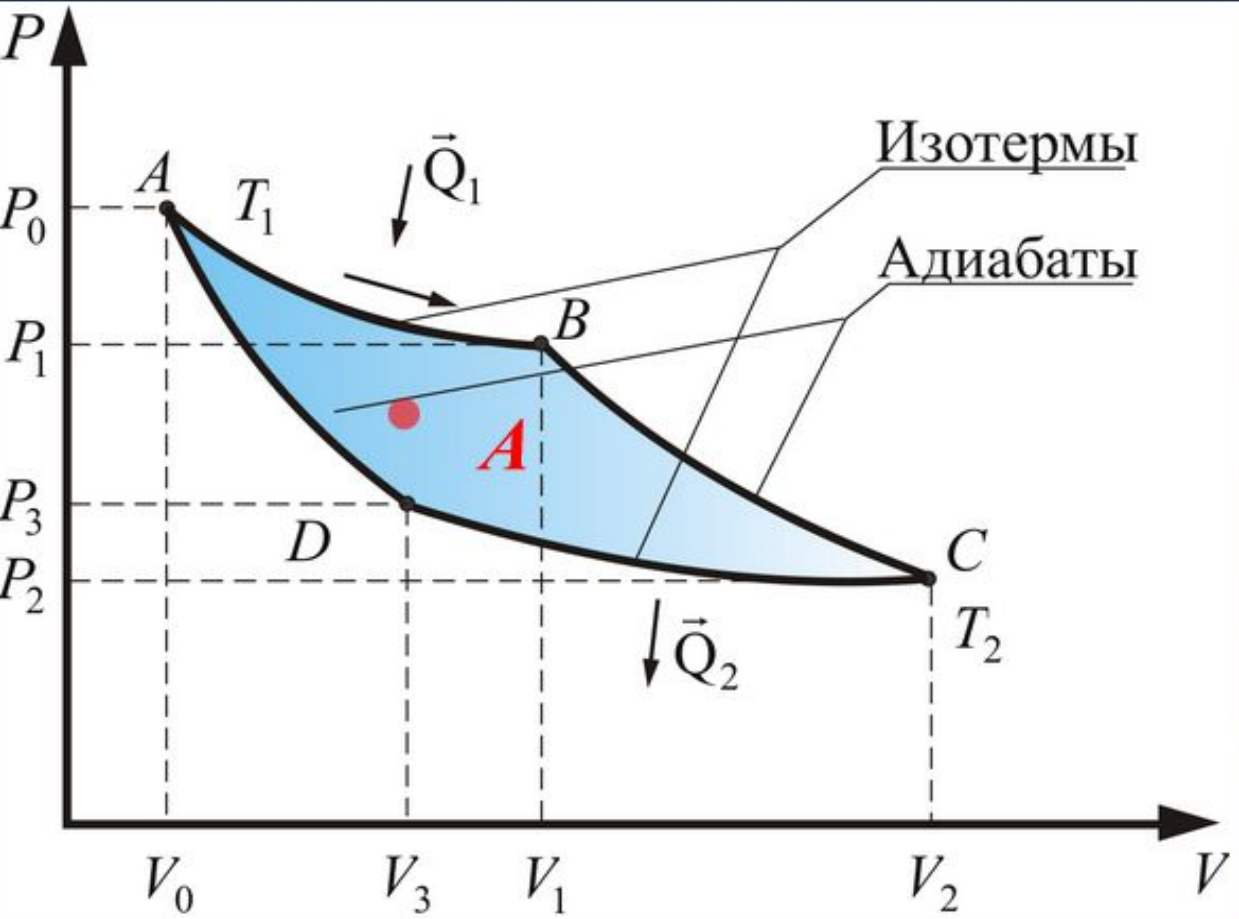
Процесс D-A – адиабатическое сжатие.

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.

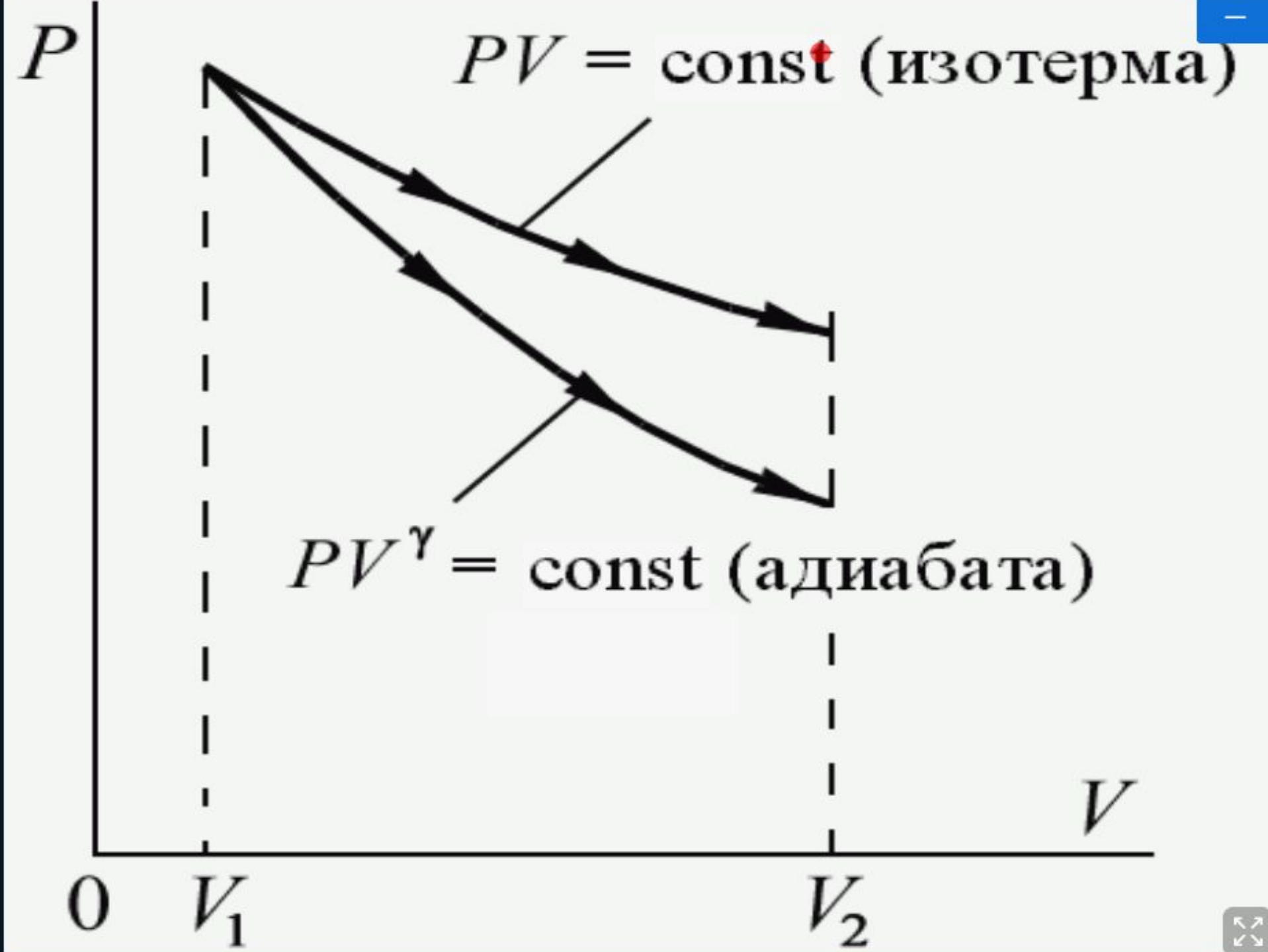
Из равенств следует: $\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \left| \frac{T_1}{T_2} \right|$

Итак, **полезная работа**

$$A = Q_1 - Q_2.$$

КПД η равен:

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





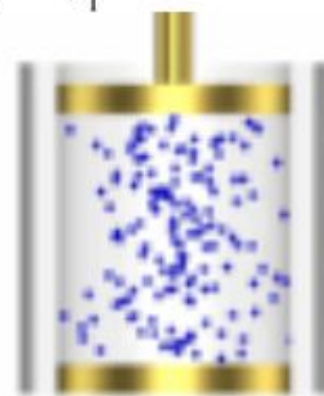
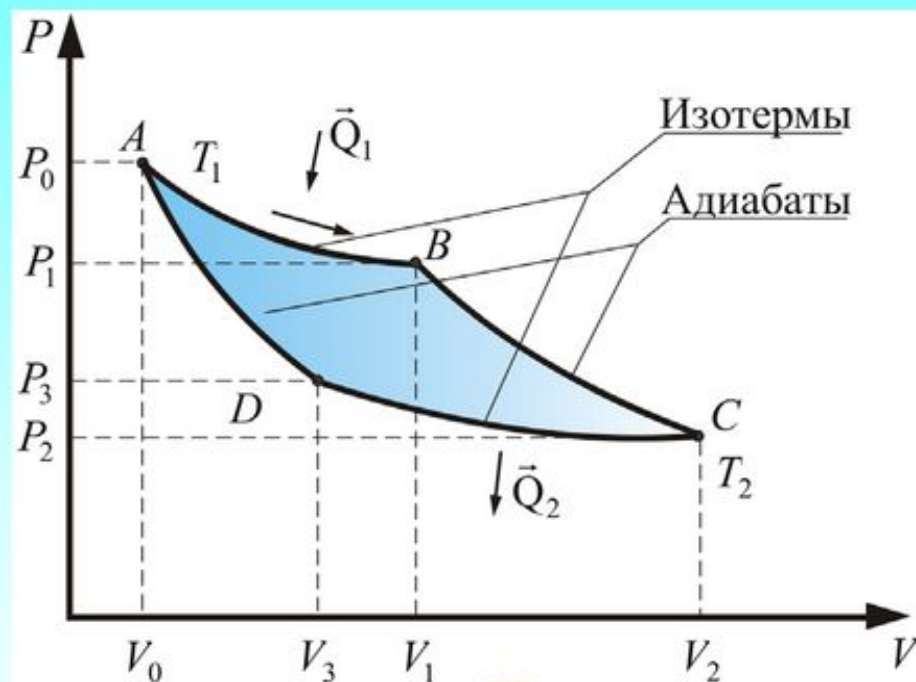
Тема 6. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

- 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 процессом**,

т.к.

$$S = \text{const}$$

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

Изменение энтропии в изопроцессах:

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

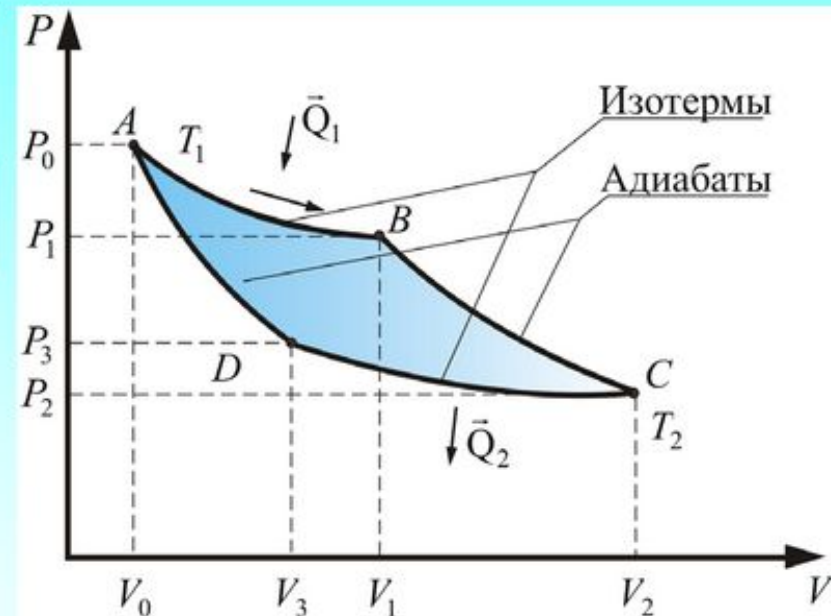
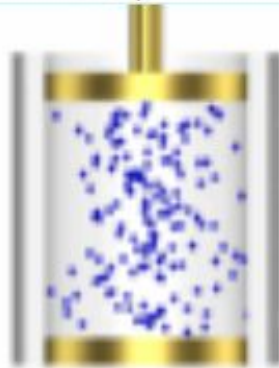
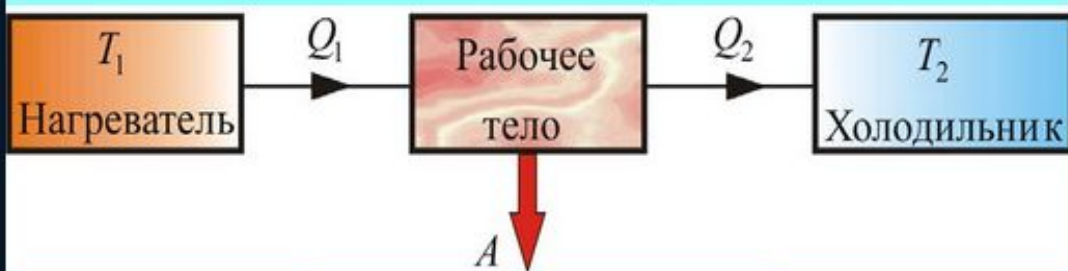
$$S = \int dQ_{\text{обр}} / T$$

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

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

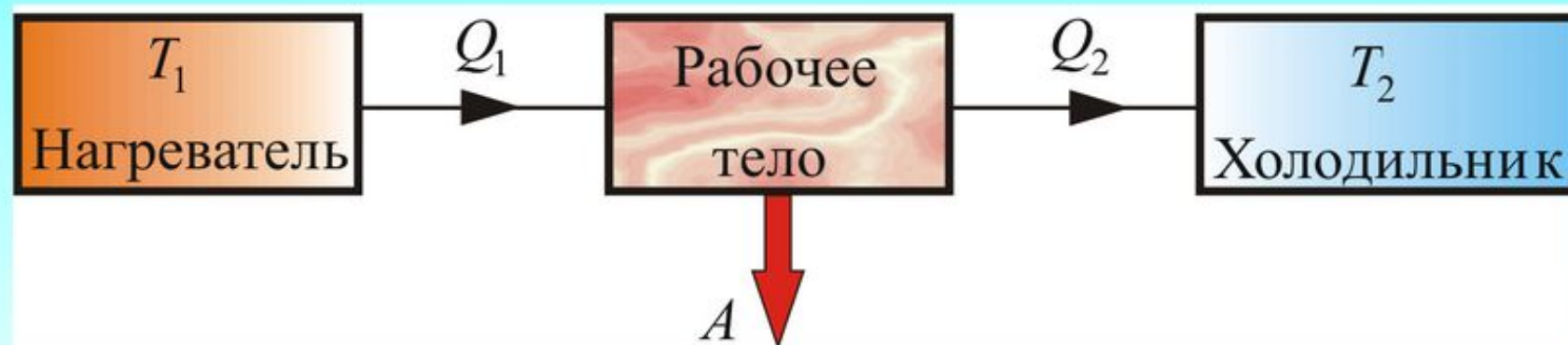
– математическая запись второго начала термодинамики.

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 ΔS 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*).