

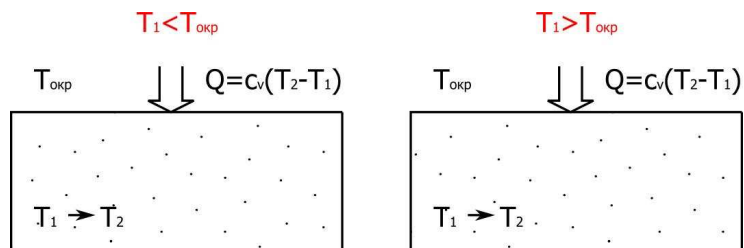
План лекции:

1. Основные положения второго закона
2. Термодинамические циклы
3. Цикл Карно
4. Теорема Карно
5. Интеграл Клаузиуса
6. Энтропия (физический смысл энтропии)

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА

Первый закон термодинамики представляет собой математическое выражение общего закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы.

Он определяет любые взаимные превращения энергии (работы) и позволяет рассчитать параметры состояния системы при протекании различных термодинамических процессов. Но этот закон не накладывает ограничений на направление протекания процессов. В частности согласно первому закону термодинамики равновозможен процесс переноса тепла от горячего тела к холодному и от холодного тела к горячему.

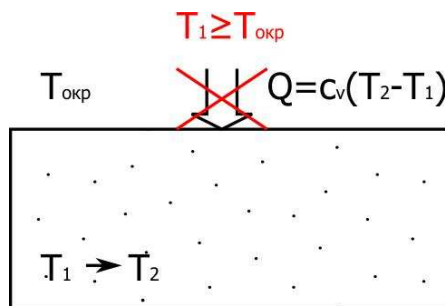


в ходе термодинамического процесса и в том и в другом случае температура системы увеличивается за счёт энергии взятой из окружающей среды

Между тем реальные процессы необратимы, так как они самопроизвольно идут только в одном направлении: теплота идет от горячего тела к холодному, газ вытекает только из резервуара с высоким давлением в окружающее пространство и т. п.

Опыт показывает, что все процессы идут в направлении установления в любой системе равновесия, т. е. выравнивания в ней давлений, температур, концентраций и др.

Основное положение второго закона термодинамики (постулат) составляет утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии.



такой термодинамический процесс невозможен

Существует много эквивалентных друг другу словесных формулировок второго закона, например:

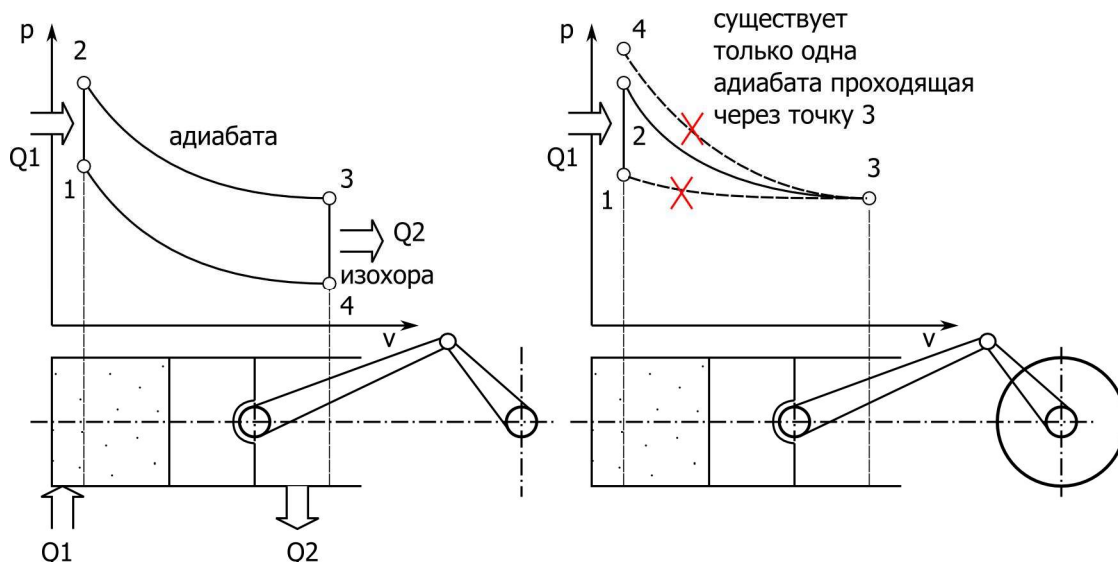
«Тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу» (Клаузиус).

«Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара» (Планк, Томсон).

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ

При рассмотрении второго закона чаще всего исходят из постулатов, основанных на частных соображениях о работе тепловых двигателей. Рассмотрим работу теплового двигателя.

Тепловые двигатели работают таким образом, что газ (**рабочее тело**) расширяется в результате получения теплоты Q_1 от источника, имеющего высокую температуру. Для того чтобы вернуться в первоначальное состояние, можно снова сжать рабочее тело, но при этом полезная работа получена не будет. Для получения полезной работы необходимо в процессе расширения понизить давление газа путем отвода от него части теплоты Q_2 к источнику с более низкой температурой.



Согласно формулировке Планка нельзя, получив теплоту из некоторого резервуара, превратить ее в работу и не отдавать часть полученной теплоты в резервуар с более низкой температурой вернуться к исходным параметрам рабочего тела (**не существует адиабатного процесса 3-1**). Из формулировки Клаузиуса следует, что невозможно передать теплоту к высокотемпературному источнику, без каких-либо дополнительных условий (**не существует адиабатного процесса 3-4**).

Для получения полезной работы от двигателя, или переноса теплоты от холодного источника к горячему необходимы компенсирующие процессы: отвод теплоты в холодильник или же затрата работы.

В тепловом двигателе из нагревателя с высокой температурой подводится теплота Q_1 , а отводится в холодильник с низкой температурой теплота Q_2 ; полученная работа расширения $L_{\text{расш}}$ определяется пл. под кривой 23, затраченная на сжатие работа $L_{\text{сж}}$ эквивалентна пл. под кривой 14.

В результате осуществления этих процессов рабочее тело прошло через ряд последовательных изменений состояния и вернулось к исходному, т. е. совершило замкнутый круговой процесс – **термодинамический цикл**.

Полезная работа двигателя за цикл равна разности работ расширения и сжатия:

$$L_{ц} = L_{расш} - L_{сж} \quad (1)$$

С другой стороны, в работу превращается $Q_1 - Q_2$ теплоты, следовательно:

$$L_{ц} = Q_1 - Q_2 \quad (2)$$

Степень совершенства преобразования теплоты в работу в цикле оценивается отношением полученной работы $L_{ц}$ к подведенной теплоте Q_1 . Это соотношение называют термическим КПД:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3)$$

Так как отводимая от рабочего тела машины теплота Q_2 не может равняться нулю, то η , всегда меньше 1.

Второй закон исключает возможность построения «вечного двигателя второго рода», который бы совершал работу за счет энергии тел, находящихся в тепловом равновесии, подобно тому, как первый закон термодинамики исключает возможность построения «вечного двигателя первого рода», который бы совершал работу «из ничего», без внешнего источника энергии. **Не возможность построения «вечного двигателя второго рода» называют принципом Карно**

Рассмотренный выше цикл называется прямым. В таких циклах теплота превращается в работу (работа расширения больше работы сжатия). По прямым циклам работают **тепловые двигатели** (двигатели внутреннего сгорания, газотурбинные установки, паровые машины, ракетные двигатели).

Если цикл, изображенный на рисунке, представить протекающим в обратном направлении 4-3-2-1, то для его осуществления необходимо затратить работу, эквивалентную площади цикла. При этом от холодного источника будет передаваться рабочему телу теплота Q_2 , а нагревателю - теплота Q_1 .

Таким образом, при затрате извне работы (компенсирующий процесс) теплота будет перетекать от холодного источника к горячему. По обратному циклу работают **тепловые насосы и холодильные машины**, где на осуществление обратного цикла затрачивается работа (работа сжатия больше работы расширения).

Для оценки работы **холодильных машин** применяется так называемый холодильный коэффициент, определяемый отношением полезной теплоты Q_2 , отнятой от холодного источника ограниченной емкости к затраченной работе:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (4)$$

В холодильной машине теплота Q_2 выбрасывается в окружающую среду - источник неограниченной емкости.

Машины, основным продуктом производства которых является теплота Q_1 , передаваемая в источник ограниченной емкости, называются **тепловыми насосами**. Эффективность работы **тепловых насосов** оценивается отопительным коэффициентом,

представляющим собой отношение теплоты Q_1 , переданной потребителю, к затраченной работе $L_{ц}$:

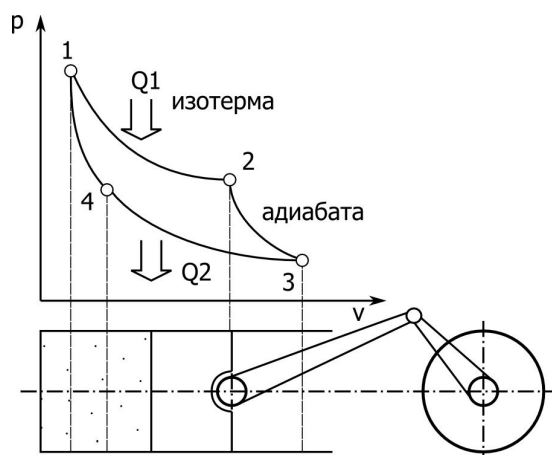
$$\varphi = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \quad (5)$$

В этом случае теплота Q_2 отбирается от источника неограниченной емкости (например, атмосфера, водные массивы и т. п.).

Комбинация из цикла двигателя и циклов теплового насоса или холодильной установки представляет собой цикл **теплового трансформатора**, который позволяет перекачивать теплоту от источника одной температуры к источнику другой температуры в ходе совмещенного цикла.

3. ЦИКЛ КАРНО

Цикл, дающий максимальное значение термического КПД (при определенных температурах нагревателя и охладителя), предложенный французским ученым – инженером Сади Карно, носит название цикла Карно. Карно в 1824 г. опубликовал работу «Размышление о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу». В этом труде Карно впервые сформулировал положения второго закона термодинамики о возможностях превращения теплоты в работу.



Цикл Карно представлен на рисунке в виде кругового процесса 1-2-3-4-1. Этот цикл состоит из адиабат 2-3 и 4-1 и изотерм 1-2 и 3-4. Физическая картина явлений может быть представлена следующим образом.

В точке 1 находится рабочее тело (газ) с давлением p_1 , объемом v_1 и температурой T_1 , равной температуре нагревателя, заключающего в себе большой запас энергии. Поршень двигателя под влиянием высокого давления начинает двигаться вправо, при этом внутреннее пространство цилиндра сообщено с нагревателем, поддерживающим в расширяющемся газе постоянную температуру T_1 посредством передачи ему соответствующего количества энергии в виде теплоты. Таким образом, расширение газа идет изотермически по кривой 1-2. В точке 2 цилиндр изолируется от нагревателя, но газ продолжает расширяться, двигая поршень в том же направлении; процесс расширения идет без подвода теплоты, т. е. адиабатно по кривой 2-3. В этом процессе газ в работу расширения превращает часть внутренней энергии и, следовательно, понижает свою температуру до T_2 , равной температуре охладителя. В этот момент поршень достигает своего крайнего правого положения.

Обратное движение поршня происходит под воздействием энергии, накопленной в маховике и передаваемой посредством кривошипно-шатунного механизма; газ сжимается сначала изотермически, для этого внутреннее пространство цилиндра сообщается с охладителем, поддерживающим температуру T_2 , а в точке 4 цилиндр изолируется от охладителя и дальнейшее сжатие идет по адиабате 4-1. Сжатие кончается в точке 1, где газ приходит к своему начальному состоянию.

Цикл закончен и возможно повторение его сколько угодно раз.

Проследим процессы, происходящие с рабочим телом в этом цикле. Рабочее тело обладает свойствами идеального газа.

Процесс 1-2 (Изотермическое расширение)

Газ совершает работу, вся теплота подводимая к газу, расходуется на совершение этой работы:

$$L_{12} = Q_1 = mRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (6)$$

Процесс 2-3 (Адиабатическое расширение)

Газ совершает работу за счёт убыли внутренней энергии, температура понижается:

$$L_{23} = \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1}; Q_{23} = 0 \quad (7)$$

Процесс 3-4 (Изотермическое сжатие)

Над газом совершается работа, в холодильник отводится теплота эквивалентная работе сжатия:

$$L_{34} = Q_2 = -mRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (8)$$

Процесс 4-1 (Адиабатическое сжатие)

Газ сжимается, температура повышается:

$$L_{41} = -\frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1}; Q_{41} = 0 \quad (9)$$

Работа цикла определяется суммой работ на всех участках:

$$L_{\text{ц}} = mRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1} - mRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) - \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1} \quad (10)$$

$$L_{\text{ц}} = mR \left(T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - T_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \right) = Q_1 - Q_2$$

Из полученного выражения для работы и формулы (6) следует, что термический КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - T_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}{T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (11)$$

Из свойств адиабатных участков следует, что:

$$\left. \begin{aligned} T_{r1} V_1^{k-1} = T_{r4} V_4^{k-1} &\Rightarrow T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1} \\ T_{r2} V_2^{k-1} = T_{r3} V_3^{k-1} &\Rightarrow T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right), \quad (12)$$

тогда:

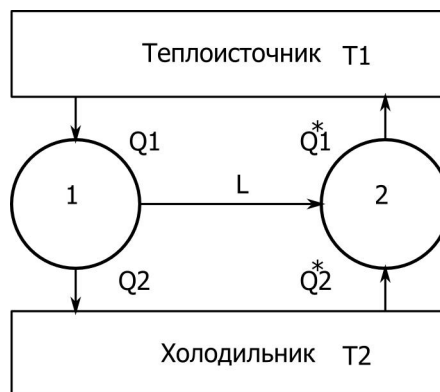
$$\boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \quad (13)$$

Термический КПД цикла Карно зависит только от температуры горячего и холодного источника, при этом КПД тем выше, чем больше разность температур $T_1 - T_2$. $\eta = 1$ в практически недостижимых случаях $T_2 = 0$ или $T_1 = \infty$.

4. ТЕОРЕМА КАРНО

В рассмотренном выше цикле Карно рабочим телом был идеальный газ. Покажем, что термический КПД обратимого цикла, действующего между нагревателем и охладителем, однозначно определяется температурами T_1 и T_2 тепловых источников и не зависит от рабочего тела цикла.

Рассмотрим два цикла Карно, причем в первой машине рабочим телом является идеальный газ, а во второй машине произвольно взятое вещество. Обе машины, которые называют сопряженными, имеют общий теплоисточник и холодильник с температурами T_1 и T_2 .



Пусть машина 1 забирает у теплоисточника теплоту Q_1 , отдает в холодильник теплоту Q_2 , производит работу $L = Q_1 - Q_2$ и имеет термический КПД $\eta_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Предположим, что машина 2 работает по обратному циклу Карно и затрачивая работу L^* забирает у холодильника теплоту Q_2^* и отдаёт теплоисточнику теплоту Q_1^* . Если предположить, что КПД второй машины больше, чем первой, то используя механическую работу первой машины нам бы удалось передать большее количество теплоты от холодильника к теплоисточнику, чем первая машина передала от теплоисточника к холодильнику, повысив при этом температуру теплоисточника. **Что запрещено вторым законом термодинамики.**

Таким образом, предположение о том, что можно изменить термический КПД машины, взяв другую не с идеальным газом, а с произвольным веществом, неправомерно. Это положение представляет собой **теорему Карно, которая говорит о том, что термический КПД цикла с двумя источниками теплоты не зависит от свойств рабочего тела цикла.**

5. ИНТЕГРАЛ КЛАУЗИУСА

Для любого цикла имеем:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (14)$$

Для обратимого цикла Карно имеем:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (15)$$

Приравнявая эти величины можно получить:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (16)$$

Величину $\frac{Q}{T}$ называют **приведённой теплотой**.

Весьма просто можно доказать, что полученное равенство верно не только для цикла Карно, но и для любого обратимого цикла. Пусть имеется обратимый цикл, представленный на рисунке. Проводим ряд близко расположенных адиабат, которые разобьют цикл на большое количество элементарных циклов, состоящих из 2 адиабат и 2 весьма малых отрезков кривой, ограничивающих цикл. Изменение температуры по отрезкам кривой весьма мало и может быть сделано сколь угодно малым при увеличении количества адиабат; поэтому в каждом элементарном цикле можно отрезки кривой заменить отрезками изотерм и представить исследуемый цикл в виде большого количества элементарных циклов Карно.



При бесконечном увеличении количества проведенных адиабат отрезки изотерм сольются в одну кривую, представляющую собой контур цикла, и в пределе получим:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (17)$$

Это уравнение называется **интегралом Клаузиуса**.

Для необратимых циклов $\eta^{\text{необр}} < \eta^{\text{обр}}$. Исходя из этого, можно получить:

$$\left(\oint \frac{dQ}{T} \right)^{\text{необр}} < 0 \quad (18)$$

6. ЭНТРОПИЯ (ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТРОПИИ)

Из математики известно, что если интеграл, взятый по контуру замкнутой кривой, равен 0, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал

некоторой функции. Следовательно dQ/T , представляет собой полный дифференциал функции, которая в термодинамике получила название энтропии S :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (19)$$

Это соотношение представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых процессов. Энтропия представляет собой параметр, определяющий состояние газа, и является функцией состояния.

Из соотношения (17) следует, что изменение энтропии в замкнутом идеальном цикле равно нулю. С другой стороны из этого следует, что для идеальных обратимых процессов при переходе газа из одного состояния в другое изменение энтропии одинаково независимо от пути этого перехода:

$$\int_{1-3-2} \frac{dQ}{T} = \int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (20)$$

Для необратимых процессов из соотношения (18) следует, что изменение энтропии всегда меньше изменения энтропии обратимого процесса. Это можно показать, рассмотрев цикл, состоящий из обратимого 1-3-2 и необратимого 1-4-2 процесса:

$$\int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} < \int_{1-3-2} \frac{dQ}{T} \quad (21)$$

$$\int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1$$

В дифференциальной форме второй закон термодинамики, через энтропию записывается следующим образом:

$$\frac{dQ}{T} \leq dS \quad (22)$$

Энтропия теплоизолированной системы при обратимых процессах остается без изменения, а при необратимых увеличивается. Таким образом, энтропия такой системы никогда не может уменьшаться.

$$\boxed{dS \geq 0} \quad (23)$$

Следует иметь в виду, что энтропия отдельных тел в системе может и уменьшаться, и увеличиваться, и оставаться без изменения под влиянием процессов, происходящих в системе, но общая энтропия замкнутой системы при необратимых процессах может только увеличиваться.

Физический смысл энтропии.

Свойство энтропии возрастать в необратимых процессах, да и сама необратимость находятся в противоречии с обратимостью всех механических движений и поэтому физический смысл энтропии не столь очевиден, как, например, физический смысл внутренней энергии.

Максимальное значение энтропии замкнутой системы достигается тогда, когда система приходит в состояние термодинамического равновесия. Такая количественная формулировка второго закона термодинамики дана Клаузиусом, а ее молекулярно-кинетическое истолкование Больцманом, который ввел в теорию теплоты статистические представления, основанные на том, что необратимость тепловых процессов имеет вероятностный характер.

Переход из неравновесного состояния в равновесное представляет собой переход из состояния, которое может осуществляться меньшим числом способов, в состояние, осуществляемое значительно большим числом способов. Наиболее вероятным для замкнутой системы будет то состояние, которое осуществляется наибольшим числом способов, т. е. состояние теплового равновесия. В то же время маловероятным был бы самопроизвольный выход системы из состояния равновесия.

Энтропия позволяет с помощью измерений термических величин выяснить направление процессов и условия равновесия. Необратимые процессы протекают так, что система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное, причем беспорядок в системе увеличивается. Следовательно, энтропия является мерой беспорядка в системе. Рост энтропии в необратимых процессах приводит к тому, что энергия, которой обладает система, становится менее доступной для преобразования и работу, а в состоянии равновесия такое преобразование вообще невозможно.

С принципом возрастания энтропии в замкнутых системах связаны представления о «тепловой смерти Вселенной», выдвинутые Клаузиусом, который утверждал: «Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму». Отсюда - вывод о достижении в результате односторонних процессов, протекающих в природе, конечного состояния равновесия, в котором энтропия мира максимальна и Вселенная погибает от тепловой смерти.