

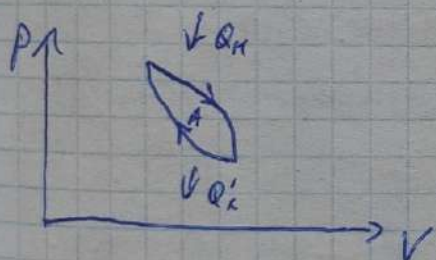
## Лекция 13.

«Второе начало термодинамики. Цикл Карно.

Неравенство Клаузиуса. Закон возрастания энтропии»

Тепловые машины / двигатели тепловые — предназначены для получения полезной работы за счет теплоты, выделяемой вследствие хим-их реакций, ядерных превращений или по другим причинам. Для функционирования машины треб-я: нагрель, хол-к, рабочее тело.

Циклический термодинамический процесс.



Нагр-ль передает телу  $Q_n$ . Тело совершает работу и отдает тепло хол-ку  $Q_k = |Q_n|$ . Процесс — прямой.

В прямом процессе теплота заб-я у более нагр-го тела. Процесс когда теплота заб-я у менее нагр-того более нагр-тому — обратный.

Теплота полученная  $Q_n > 0$ ; Отданная  $Q_k < 0$ .

Внутренняя энергия — функ-я состояния, поэтому при круговом процессе, внутренняя энергия не изменя-я.

Из I з-а:  $\Delta U_{\text{цикл}} + A_{\text{цикл}} = Q_{\text{цикл}}$ , при  $\Delta U = 0$ :

$$Q_{\text{цикл}} = Q_{\text{получ}} + Q_{\text{отд}} = Q_{\text{получ}} - Q'_{\text{отд}}$$

$$\text{КПД прямого цикла: } \eta = \frac{A_{\text{цикл}}}{Q_{\text{получ}}} = \frac{Q_{\text{получ}} + Q_{\text{отд}}}{Q_{\text{получ}}} = 1 + \frac{Q_{\text{отд}}}{Q_{\text{получ}}}$$



КПД тепловой машины  $< 1$ ;  $\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} < 1$

КПД холодильной машины  $\eta_{хм} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$   
 Тепловой насос - устройство, перекачивающее тепло от холодного тела к нагреваемому и предназначенное, например, для обогрева комнат. Т.н. работает по обратному тепловому циклу

КПД теплового насоса:  $\eta_{тн} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\eta}$   
 КПД<sub>тн</sub> = КПД<sub>хм</sub>

### Цикл Карно

Процессы в теп-х маш-х - необратимы. Макс КПД любого цикла состоит только из равнов-х состояний.

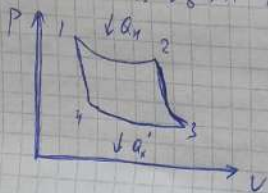
Цикл Карно состоит из:

- процесс 1-2 - изотермический. Газ получает тепло от нагревателя - термостата, расширяясь при  $T_1 = \text{const}$

- процесс 2-3 - адиабатический - газ расширяется без теплообмена

- процесс 3-4 - газ отдает тепло холод-у - термостату, сжимаясь при постоянной  $T_2 = \text{const}$

- процесс 4-1 - адиаб-ий - газ сжимается без теплообмена. Цикл 1-2-3-4-1 - прямой.



КПД цикла Карно:

$Q_{12} = Q_1 = Q_2 > 0$  т.к. газ расширяется  
 $Q_{34} = Q_3 = Q_4 < 0$  т.к. газ сжимается

Для изотерм-х процессов  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{const}$   
 $P_3 V_3 = P_4 V_4 = \text{const}$

Для адиаб-х процессов  $T_1 V_1^{\gamma} = T_2 V_2^{\gamma}$  и  $T_3 V_3^{\gamma} = T_4 V_4^{\gamma}$   
 $\Rightarrow \frac{T_1 V_1^{\gamma}}{T_2 V_2^{\gamma}} = \frac{T_3 V_3^{\gamma}}{T_4 V_4^{\gamma}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3} > 1$

КПД цикла Карно:  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Второе начало термодинамики.

- Формулировка Клаузиуса: Тепло само по себе, без изменений в окружающих телах, не может перейти от менее нагретого тела к более нагретому.

- Формулировка Томсона: В природе невозможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода тепла от теплового резервуара.

### Теорема Карно

1-я те-а - КПД любой тепловой машины, работающей по обратному циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а явл-я функ-ей только температур нагревателя и холодильника.

2-я те-а - КПД любой тепловой машины, работающей по любому циклу, меньше КПД тепловой машины с обратным циклом Карно при одинаковых температурах их нагревателя и холодильников.

$$\eta_{\text{Кэрн}} < \eta_{\text{Кэрн}}$$

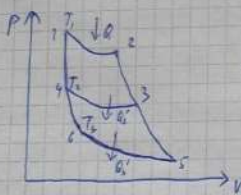
Для любой тепловой машины по обратному циклу Карно

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

$$\frac{Q_{\text{приведенная}}}{T_1} > \frac{Q_{\text{приведенная}}}{T_2}$$

Термодинамическая шкала температур

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \Phi(T_1, T_2)$$



Для всех трех циклов:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \Phi(T_1, T_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \Phi(T_2, T_3), \quad \frac{Q_3}{Q_1} = \Phi(T_3, T_1)$$

$$T_1, \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2}, \text{ то } \Phi(T_1, T_1) = \Phi(T_1, T_1) \Phi(T_1, T_1)$$

Левая часть 1/2 от T2, это возможно:

$$\Phi(T_1, T_1) = \frac{\Theta(T_1)}{\Theta(T_1)}, \quad \Phi(T_1, T_2) = \frac{\Theta(T_2)}{\Theta(T_1)}, \quad \Phi(T_2, T_1) = \frac{\Theta(T_1)}{\Theta(T_2)}$$

где  $\Theta(T)$  - некая функция.

Неравенство Клаузиуса

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \quad \text{При } Q_1 = |Q_2|, \text{ т.е. } Q_1 = -Q_2 \Rightarrow Q_1' = -Q_2$$

$$\text{Следовательно: } 0 \geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Величина  $\frac{Q}{T}$  - приведенное количество теплоты ( $\frac{Q_{\text{прив}}}{T}$ )

В пределе для этих количеств  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  -  $\oint$  - процесс круговой.

Это неравенство Клаузиуса: суммарное количество приведенной теплоты в любой замкнутой цикле для любой термодинамической системы не может быть

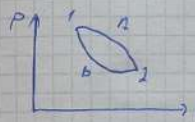
больше нуля. Знак равенства можно поставить для обратных процессов.  $\oint_{\text{цикл}} \frac{\delta Q}{T} = 0$

Для произвольного обратного циклического процесса

$$\oint_{\text{цикл}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1,2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2,1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

С учетом того, что при таком направлении процесса

$$\int_{1,2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2,1} \frac{\delta Q}{T}, \text{ получим } \int_{1,2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2,1} \frac{\delta Q}{T}$$



$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad S_2 - S_1 = \int_{1,2} \frac{\delta Q}{T}$$

Энтропия  $S$  [ $\frac{Дж}{К}$ ]. Она есть аддитивная величина - энтропия системы равна сумме энтропий частей, входящих в систему.

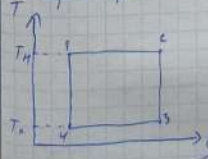
Рассмотрим циклический процесс, если процесс обратимый процесс, второй закон обратимости. Тогда:  $\oint_{\text{цикл}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1,2} \frac{\delta Q}{T}$$

Если система адиабатически изолирована, то  $\delta Q = 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq 0$

В адиабатически изолированной системе энтропия не убывает

Пример



Цикл Карно в переломе тепло-энтропия

1-2 - изотермический:  $T_1 = \text{const}$

2-3 - адиабатический - без теплообмена

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{const.}$$

3-4 - изотермический:  $T_2 = \text{const}$

4-1 - адиабатический - без теплообмена



Третье начало термодинамики.

Энтропия определяется  $S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1$

Теорема Нернста (для равновесных систем)

При стремлении температуры любой равновесной системы к абсолютному нулю ее энтропия стремится к постоянной величине, которую можно принять  $= 0$ . Теплоемкости  $\rightarrow 0$ .

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_v = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

Невозможно достичь состояния с абсолютным нулем температуры ОК.

Уравнение М.К. неприменимо для описания изг. газа при  $T \rightarrow 0$  К.

$$\text{Действ.-о., } \delta Q = dU + p dV = \nu C_v dT + \frac{\partial RT}{V} dV$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } S_2 &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 = \int_1^2 \left( \nu C_v dT + \frac{\partial RT}{V} dV \right) + S_1 = \\ &= \nu C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \partial RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + S_1 \end{aligned}$$

Получаем, что при  $T \rightarrow 0$   $S_c \rightarrow -\infty$

### Лекция 13

1. Энтропия - ф-я состояния системы, приращение которой = теплоте, подведенной к системе в обратимом изотерм-м процессе, деленной на абсолют-но темпер-у, при которой случ-ся процесс.

Приращение энтропии  $dS$  при изменении пар-ов состояния может быть найдено как полный диф-л энтропии. Если выбрана Т-параметр

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Энтропия ( $S$ ) - скал-я ф-я, величина, явл-я ф-ей состояния системы, элем-е сумм-е которой при обратимом переходе системы из одного состояния в другое ср-а соотношается  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

2. Второе начало терм-и - устанавливает сущ-е энтропии как ф-ии состояния термод-и системы и вводит понятие абсол-н терм-и темпер-ы.

$$\text{Изотерм-и: } dS = \frac{n}{T} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (T_1 = T_2)$$

Первого рода - будучи раз перед в ход, совершает б-я работу неограниченно долгое время, не затрачивая энергии ничто

Второго рода - целиком превращает б-ю в работу теплоту, извлекаемую из окр. теп.

3. Холодильная машина раб-я по сб-у цикла Карно

Если проводить цикл в обратимой терм-и, тепло будет заб-ться у холод-я и перед-я тепло.

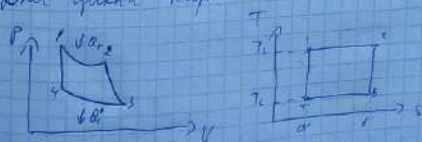
Тепловой: прямой цикл исп-я в тепловом ф-иателе. От термостата с более высокой темпер-й  $T_1$ , за цикл отн-ся количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой темпер-й  $T_2$ , за цикл пер-ся кол-о теплоты  $Q_2$  и работа  $A$ .

$$\text{КПД т.м.} = \eta = 1 - \frac{|Q_{\text{хол}}|}{Q_{\text{гор}}} < 1$$

Форм-а Клаузиуса: Теплота сама по себе, без изум-я в окр-ю телах, не может перейти от менее нагретого тела к более нагретому.

4. Теор-я Карно 1. КПД любой т.м. раб-я по обратимому циклу Карно не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а явл-я ф-ей от только темпер-ы нагрет-я и холод-я.

Теор-я 2: КПД меньше КПД тепловой маш. с обратимым циклом Карно при условии равенства температур их нагр-й и холод-б. Для цикла Карно явл-я обратимым.



$$\oint_{\text{кар}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad - \text{нерав-о Клаузиуса.}$$



5. Третье касало тер-и - дош ~~принцип~~  
принцип отр-й поведение энтропии  
при приб-ии  $t$  к абсол-у нулю.

$$\Delta S_{T=0} = 0$$

Отр-я тер-я темпер-я достигает соотв-и  
системе энергии больше той, которая соотв-и  
бескон-й  $t$ . При отр. тер-й тем-е могут  
быть проведены различные круговые процессы  
подобные магн-у циклу Карно.

Если принять отр. тер. темп., то второе  
касало для нестатистических процессов соот-  
ило бы в утверждение о бескон-й энтропии  
системы при адiab-х процессах.

Такие системы не могут нах-я в сост-и  
с отр-й темп-й, если для них уже  
выбрана полож-я  $t$ .