Занятие 8
Тема: Второе начало термодинамики.
Цель: Циклические процессы с газом. Цикл Карно, его к.п.д. Энтропия.

Краткая теория

• **Циклический процесс** - процесс, при котором начальное и конечное состояния газа совпадают. **Обратимый циклический процесс** начинается и заканчивается в одном и том же состоянии газа, проходя через ряд промежуточных равновесных состояний. Такой процесс может проходить в любом направлении. Процесс, сопровождающийся теплообменом (передачей энергии) между двумя телами, может быть обратимым лишь в том случае, если он происходит при одинаковых (бесконечно близких) температурах тел.

• Всякая **тепловая машина** (**двигатель),** преобразующая с помощью газа теплоту в механическую работу, представляет собой систему, многократно совершающую рабочий цикл, в ходе которого газ сначала расширяется, а затем сжимается до первоначального объема. Чтобы за цикл газ совершил механическую работу, давление (и температура) при расширении должно быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему телу в ходе расширения необходимо сообщать количество теплоты Q_1 от одного теплового резервуара (нагревателя), а в ходе сжатия – отнимать количество теплоты Q_2 (передавать другому резервуару - холодильнику). Согласно первому началу термодинамики **работа газа (полезная работа)**, совершаемая за цикл: $A = Q_1 - Q_2$ (изменения внутренней энергии газа не происходит). **К.п.д. цикла** следует находить как отношение работы газа за цикл к полученному количеству теплоты $\eta = \frac{A}{Q_1}$.

• **Цикл Карно** состоит из двух адиабатических и двух изотермических процессов: изотермическое расширение – адиабатическое расширение – изотермическое сжатие – адиабатическое сжатие, причем при изотермических процессах, проходящих при разных температурах, осуществляется последовательное взаимодействие с нагревателем и холодильником. **К.п.д. цикла Карно**: $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, где T_1 и T_2 - температуры нагревателя и холодильника соответственно. К.п.д. любой реальной тепловой машины, работающей с теми же нагревателем и холодильником, меньше к.п.д. цикла Карно.

• **Второе начало термодинамики.**

Невозможен циклически действующий двигатель, который только бы получал теплоту от одного резервуара и полностью превращал ее в механическую работу.

• **Энтропия.**

Если в ходе циклического процесса рабочее тело обменивается теплотой с тепловым резервуаром переменной температуры, то круговой интеграл, вычисленный по всему процессу: $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$.

Указанное соотношение носит название «неравенство Клаузиуса». Знак равенства справедлив только для обратимого кругового процесса. Это означает, что для такого процесса подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния системы, которую называют «энтропией» и обозначают S.

Изменение энтропии (для обратимого процесса) после сообщения телу количества теплоты δQ при температуре T: $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Энтропия является количественной мерой степени беспорядка в системе многих частиц. Дополнительно полученное количество теплоты приводит к усилению хаотического теплового движения частиц и, следовательно, к увеличению степени беспорядка. Чем выше температура системы, тем больше внутренняя энергия и тем относительно меньше изменение беспорядка за счет сообщенного количества теплоты δQ.

После введения понятия энтропии, как характеристики состояния системы, **второе начало термодинамики** можно сформулировать иначе: **энтропия замкнутой системы может только возрастать или оставаться постоянной**. Это означает, что самопроизвольный переход системы возможен лишь в более беспорядочные состояния.

• Энтропию $S_м$ одного киломоля идеального газа можно выразить через его объем V и температуру T:

$S_м = R\ln V + c_v \ln T + S_0$, где R – газовая постоянная, c_v – молярная теплоемкость при постоянном объеме, S_0 – некоторая постоянная.

• Изменение энтропии системы при равновесном переводе ее из одного состояния в другое: $\Delta S = \int_1^2 \frac{CdT}{T}$, где C – теплоемкость системы. Если учесть, что при стремлении температуры системы к абсолютному нулю, энтропия системы также стремится к нулю (третье начало термодинамики), то при известной зависимости теплоемкости от температуры абсолютное значение энтропии системы при температуре T можно рассчитать как $S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT$.

Примеры решения задач

8-1. У тепловой машины, работающей по циклу Карно, температура нагревателя в n раз больше температуры холодильника. В течение цикла машина совершает полезную работу A. Какая работа затрачивается на изотермическое сжатие газа в течение цикла?

• Согласно первому началу термодинамики количество теплоты Q_2, переданное холодильнику, равно работе изотермического сжатия $A_{сж}$, так как внутренняя энергия газа при изотермическом процессе не меняется (она зависит только от температуры газа).

К.п.д. цикла Карно выразим через температуру холодильника:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{nT_2 - T_2}{nT_2} = 1 - \frac{1}{n} .$$

С другой стороны, к.п.д. – это отношение полезной работы $A = Q_1 - Q_2$ к полученному количеству теплоты Q_1: $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$, откуда $Q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{An}{n-1}$. Поскольку $\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = 1 - (1 - \frac{1}{n}) = \frac{1}{n}$, то

$$A_{сж} = Q_2 = \frac{Q_1}{n} = \frac{A}{n-1}.$$

Ответ: $A_{сж} = \frac{A}{n-1}$.

8-2. Тепловую машину, работавшую по циклу Карно с к.п.д. η, используют как холодильную машину с теми же тепловыми резервуарами. Найти к.п.д. холодильной машины.

• К.п.д. первоначального цикла Карно составляет $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, что позволяет найти $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1-\eta}$.

Если идеальную тепловую машину запустить по обратному циклу, она будет работать как холодильная машина, то есть за счет совершения работы отнимать некоторое количество теплоты у холодильника и передавать его нагревателю. В этом случае затрачивается работа $A = Q_1 - Q_2$, а на выходе оказывается полезное количество теплоты Q_2, изъятое у холодильника. Следовательно, к.п.д. холодильной машины:

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

Ответ: $\eta_{хм} = \frac{1-\eta}{\eta}$.

8-3. Холодильная машина, работающая по обратному циклу Карно, должна поддерживать в камере температуру T_2 при температуре окружающей среды T_1 . Окружающая среда используется в качестве холодильника. Какую работу надо совершить, чтобы отвести из камеры количество теплоты Q_2?

• К.п.д. холодильной машины: $\eta_{хм} = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$, отсюда

$\frac{1}{\eta_{хм}} = \frac{Q_1}{Q_2} - 1$. С учетом $\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$ находим

$$A = Q_2 \frac{1}{\eta_{хм}} = Q_2 (\frac{Q_1}{Q_2} - 1) = Q_2 (\frac{T_1}{T_2} - 1) .$$

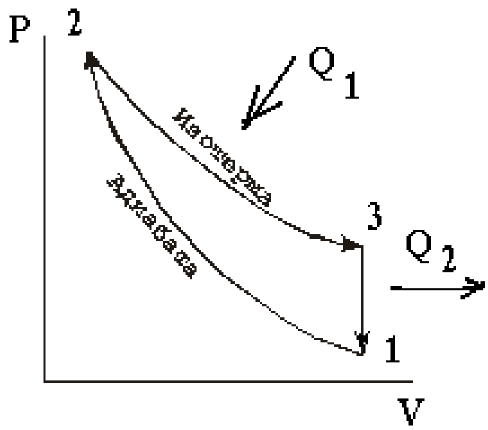
Ответ: $A = Q_2 (\frac{T_1}{T_2} - 1)$.

8-4. Киломоль идеального газа совершает циклический процесс, состоящий из изохоры, адиабаты и изотермы, причем изотермический процесс соответствует максимальной температуре цикла. Найти к.п.д. цикла, если температура за цикл изменяется в n раз.

• Прежде всего необходимо определить направление, в котором идет цикл. Так как изотермический процесс должен проходить при максимальной температуре, то изотерма должна быть выше адиабаты. Имеет место случай, представленный на рисунке. Направление обхода – по часовой стрелке: положительная работа (при изотермическом

процессе) больше отрицательной (при адиабатическом процессе). Взаимодействие с нагревателем происходит при изотермическом процессе ($T_2 = T_3$), с холодильником переменной температуры – при изохорическом:
($T_3 = nT_1$).

К.п.д. цикла: $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$.



Согласно первому началу термодинамики, при изотермическом процессе количество теплоты, полученное газом, равно совершенной им работе, так как изменения внутренней энергии газа не происходит (внутренняя энергия зависит только от температуры газа):

$Q_1 = A = RT_2 \ln\frac{V_3}{V_2} = RT_3 \ln\frac{V_1}{V_2}$, так как

$V_1 = V_3$, а $T_2 = T_3$.

Из первого началу следует, что при изохорическом процессе количество теплоты, отданное газом, равно изменению внутренней энергии (газ работы не совершает):

$Q_2 = \Delta U = c_V(T_1 - T_3) = c_V T_3(\frac{1}{n} - 1)$, где использовано c_V - молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме.

Воспользуемся уравнением адиабатического процесса, чтобы найти соотношение объемов V_1 и V_2 : $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, откуда $(\frac{V_2}{V_1})^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$, а следовательно (напомним, что $T_2 = T_3$), $\frac{V_2}{V_1} = (\frac{T_1}{T_2})^{1/\gamma-1} = (\frac{T_1}{T_3})^{1/\gamma-1} = (\frac{1}{n})^{1/\gamma-1}$.

Таким образом, количество теплоты:

$Q_1 = RT_3 \frac{1}{\gamma-1} \ln\frac{1}{n} = c_V T_3 \ln\frac{1}{n}$, где $c_V = \frac{R}{\gamma-1}$ - показатель адиабаты для идеального газа. Подставляя Q_1 и Q_2 в выражение для к.п.д., находим $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{n-1}{n\ln n}$.

Ответ: $\eta = 1 - \frac{n-1}{n\ln n}$.

8-5. Два газа находятся в разных частях одного теплоизолированного сосуда и разделены теплоизолирующей перегородкой. Вычислить изменение энтропии при смешении газов, если перегородку убрать. Один газ - одноатомный идеальный газ массой m_1 (молярной массой μ_1) при температуре T_1 и давлении p_1 , другой газ - двухатомный газ массой m_2 (молярной массой μ_2) при температуре T_2 и давлении p_2.

- Смешение газов можно рассматривать как последовательное осуществление двух процессов: изотермического расширения каждого до объема $V = V_1 + V_2$, сопровождаемого последующим выравниванием температур в результате изохорического процесса.

Уравнение Клапейрона–Менделеева для каждого газа до смешения:

$p_1V_1 = \nu_1 RT_1$, где $\nu_1 = m_1/\mu_1$ - количество киломолей первого газа,

$p_2V_2 = \nu_2 RT_2$, где $\nu_2 = m_2/\mu_2$ - количество киломолей второго газа.

Отсюда $\dfrac{V_1+V_2}{V_1} = 1 + \dfrac{\nu_2 RT_2/p_2}{\nu_1 RT_1/p_1}$ и $\dfrac{V_1+V_2}{V_2} = 1 + \dfrac{\nu_1 RT_1/p_1}{\nu_2 RT_2/p_2}$.

Исходя из того, что полная внутренняя энергия смеси не меняется, а также смесь работы не совершает, первое начало, позволяет получить условие теплового баланса: $\nu_1 c_{V1}(T_1 - T) - \nu_2 c_{V2}(T - T_2) = 0$, где T – температура, смеси газов после смешения, c_V – молярная теплоемкость каждого из газов при постоянном объеме. Отсюда: $T = \dfrac{\nu_1 c_{V1} T_1 + \nu_2 c_{V2} T_2}{\nu_1 c_{V1} + \nu_2 c_{V2}}$.

В силу аддитивности, изменение энтропии при смешении есть сумма изменении энтропий первого и второго газов по отдельности (пользуемся формулой для энтропии из теоретического введения):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln\frac{V_1+V_2}{V_1} + \nu_1 c_{v1} \ln\frac{T}{T_1} + \nu_2 R \ln\frac{V_1+V_2}{V_2} + \nu_2 c_{v2} \ln\frac{T}{T_2}.$$

Окончательный ответ может быть получен после подстановки значения установившейся температуры газовой смеси T, а также с учетом известных соотношений $\dfrac{V_1+V_2}{V_1}$ и $\dfrac{V_1+V_2}{V_2}$.

Ответ: $\Delta S = \nu_1 R \ln\dfrac{V_1+V_2}{V_1} + \nu_1 c_{v1} \ln\dfrac{T}{T_1} + \nu_2 R \ln\dfrac{V_1+V_2}{V_2} + \nu_2 c_{v2} \ln\dfrac{T}{T_2}$.

Задачи для самостоятельного решения

8-6. Идеальный газ совершает цикл Карно. Работа изотермического расширения A_1, к.п.д. - η. Определить работу A_2 изотермического сжатия.

Ответ: $A_2 = A_1(\eta - 1)$.

8-7. Водород совершает цикл Карно, при адиабатическом расширении объем газа увеличивается в n раз. Определить к.п.д. цикла.

Ответ: $\eta = 1 - n^{1-\gamma}$.

8-8. Идеальный газ совершает цикл, состоящий из изохоры, адиабаты и изотермы, причем изотермический процесс совершается при минимальной температуре цикла. Найти к.п.д. цикла, если температура за цикл изменяется в n раз.

Ответ: $\eta = 1 - \ln n/(n-1)$.

8-9. Кислород массой m увеличил свой объем в n раз: один раз изотермически, другой раз - адиабатически. Найти изменение энтропии при каждом из указанных процессов.

Ответ: $\Delta S_1 = Rm \ln n/\mu$, $\Delta S_2 = 0$.

8-10. Найти изменение ΔS энтропии при изобарическом расширении молекулярного азота массой m от объема V_1 до объема V_2.

Ответ: $\Delta S = \dfrac{mR\,\gamma \ln \dfrac{V_2}{V_1}}{\mu(\gamma - 1)}$.

8-11. Кусок льда массой m, взятый при температуре T_1, нагрет до таяния, расплавлен, получившаяся вода доведена до кипения. Затем вода испарена. Образовавшийся пар изохорически нагрет до температуры T. Найти общее изменение энтропии.

Ответ: $\Delta S = c^{лед} m \ln\dfrac{T_0}{T_1} + \dfrac{\lambda\, m}{T_0} + c^{вода} m \ln\dfrac{T_{кип}}{T_0} + \dfrac{r\, m}{T_{кип}} + c_V{}^{пар}\dfrac{m}{\mu}\ln\dfrac{T}{T_{кип}}$.

8-12. При очень низких температурах теплоемкость кристалла можно представить в виде $C = aT^3$, где a – постоянная. Найти энтропию кристалла, как функцию температуры.

Ответ: $S = aT^3/3$.

Контрольные задачи

8-13. Газ, совершающий цикл Карно, две трети количества теплоты, полученного от нагревателя, отдает холодильнику. Температура холодильника T_2. Определить температуру нагревателя.

8-14. Идеальный газ совершает цикл Карно. Температура нагревателя в n раз выше температуры холодильника. Какую долю количества теплоты, полученного от нагревателя, газ передает холодильнику?

8-15. Водород массой m был изобарически нагрет так, что его объем увеличился в n раз, затем изохорически охлажден так, что его давление уменьшилось в n раз. Найти изменение ΔS энтропии в ходе каждого из указанных процессов.

8-16. Один киломоль идеального газа сначала изохорически охладили, а затем изобарически расширили так, что температура стала равна первоначальной. Найти изменение энтропии газа, если его давление в течение процесса изменилось в n раз.

8-17. В двух сосудах одинакового объема находится по одному киломолю одинакового идеального газа при температурах T_1 и T_2. Сосуды соединяют между собой, газы перемешиваются, и система переходит в состояние теплового равновесия без теплообмена с внешней средой. Найти изменение энтропии газов. Известна теплоемкость c_v.

8-18. Найти изменение энтропии одного киломоля идеального газа с показателем адиабаты γ, если в результате некоторого процесса объем газа увеличился в α раз, а давление уменьшилось в β раз.