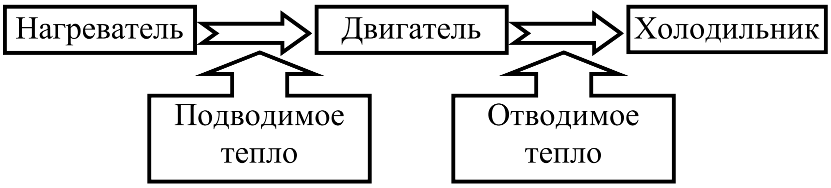
Лекция 13.

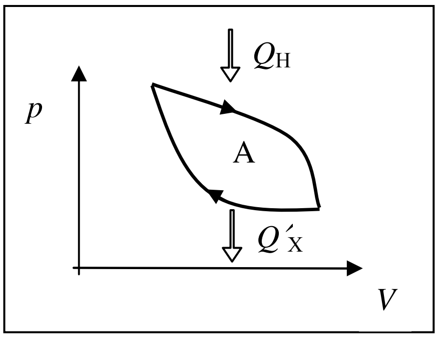
Тепловые и холодильные машины. Второе начало термодинамики. Цикл Карно. Теорема Карно. Термодинамическая шкала температур. Неравенство Клаузиуса. Термодинамическая энтропия. Закон возрастания энтропии. Третье начало термодинамики.

Тепловые машины или *тепловые двигатели*, предназначены для получения полезной работы за счет теплоты, выделяемой вследствие химических реакций (сгорания топлива), ядерных превращений или по другим причинам. Для функционирования тепловой машины обязательно необходимы следующие составляющие: нагреватель, холодильник и рабочее тело.



Иногда холодильником является окружающая среда.

В дальнейшем будет применяться понятие *термостата*, под которым подразумевается тело, находящееся при постоянной температуре и обладающее бесконечной теплоёмкостью – любые процессы получения или отдачи теплоты не меняют температуру этого тела.



Циклический (круговой) термодинамический процесс.

Нагреватель передает рабочему телу теплоту Q_H, вызывая повышение его температуры. Рабочее тело совершает работу и затем отдает тепло холодильнику Q'_X.

Замечание. Наличие штриха означает. что берется абсолютное значение указанной величины, т.е. $Q'_X = |Q_X|$.

Такой круговой процесс называется *прямым*. В прямом процессе теплота забирается у более нагретого тела и после совершения работы системой над внешними телами остаток теплоты отдается менее нагретому телу. *Тепловые машины* работают по прямому циклу.

Процесс, в котором теплота забирается у менее нагретого тела и отдается более нагретому телу в результате совершения работы над системой внешними телами, называется *обратным*. По обратному циклу *работают холодильные машины*.

Теплота, полученная системой, считается положительной $Q_H>0$, а отданная – отрицательной $Q_X.<0$. Если $Q'_X>0$ – теплота полученная холодильником, то можно записать $Q'_X.=-Q_X$.

Внутренняя энергия – это функция состояния, поэтому при круговом (циклическом) процессе, когда система возвращается в исходное состояние, внутренняя энергия не изменяется. Из первого начала термодинамики следует

$$Q_{ЦИКЛ} = \Delta U_{ЦИКЛ} + A_{ЦИКЛ}.$$

Но так как $\Delta U_{ЦИКЛ} = 0$, то

$$Q_{ЦИКЛ} = Q_{ПОЛУЧ} + Q_{ОТД} = Q_{ПОЛУЧ} - Q'_{ОТД}$$

так как $Q_{ПОЛУЧ} > 0$, $Q_{ОТД} < 0$.

Коэффициент полезного действия (КПД) прямого цикла

$$\eta = \frac{A_{ЦИКЛ}}{Q_{ПОЛУЧ}} = \frac{Q_{ПОЛУЧ} + Q_{ОТД}}{Q_{ПОЛУЧ}} = \frac{Q_{ПОЛУЧ} - Q'_{ОТД}}{Q_{ПОЛУЧ}} = 1 + \frac{Q_{ОТД}}{Q_{ПОЛУЧ}} = 1 - \frac{Q'_{ОТД}}{Q_{ПОЛУЧ}}$$

определяется для циклических (повторяемых) процессов. (Для нециклического процесса подобное отношение называется *полезным выходом*.)

Замечание. Передача теплоты холодильнику является обязательной для циклического процесса. Иначе рабочее тело придет в тепловое равновесие с нагревателем и передача теплоты от нагревателя будет невозможной. Поэтому КПД любой тепловой машины всегда меньше единицы

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{ОТД}|}{Q_{ПОЛУЧ}} < 1.$$

В холодильной машине внешние тела совершают работу $A_{внеш}$ по отводу теплоты от охлаждаемого тела Q_2 и передачи теплоты к тепловому резервуару (обычно – это окружающая среда) Q_1'. КПД холодильной машины или холодильный коэффициент – это отношение отведенного количества теплоты к затраченной работе

$$\eta_{ХМ} = \frac{Q_2}{A_{ВНЕШ}} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

Вообще говоря, этот коэффициент может быть как меньше единицы, так и больше единицы – всё зависит от работы внешних тел.

Тепловой насос - устройство, «перекачивающее» теплоту от холодных тел к нагретым и предназначенное, например, для обогрева помещения. При этом тепло Q_2 отбирается у окружающей среды, имеющей меньшую температуру, и воздуху в помещении отдается теплота Q_1'. Тепловой насос работает по обратному тепловому циклу. (Этот принцип обогрева называется динамическим отоплением).

КПД теплового насоса равен отношению теплоты, переданной помещению к затраченной работе

$$\eta_{ТН} = \frac{Q_1'}{A_{ВНЕШ}} = \frac{Q_1'}{Q_1' - Q_2}.$$

Так как теплота, отводимая от окружающей среды больше 0, то КПД теплового насоса больше единицы. Но для КПД этого же прямого цикла $Q_{ПОЛУЧ} = -Q_1'$, $Q_{ОТД} = -Q_2$, поэтому

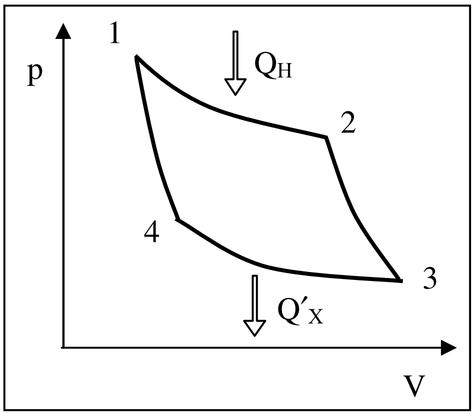
$$\eta_{ТН} = \frac{Q_1'}{Q_1' - Q_2} = \frac{-Q_{ПОЛУЧ}}{-Q_{ПОЛУЧ} + |Q_{ОТД}|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_{ОТД}|}{Q_{ПОЛУЧ}}} = \frac{1}{\eta}$$

т.е. *КПД теплового насоса равен обратной величине КПД прямого цикла*.

Цикл Карно

Реальнее процессы в тепловых машинах являются необратимыми (всегда есть потери). Максимальный КПД имеет тепловая машина, у которой цикл состоит только из равновесных состояний.

Замечание. Для возникновения теплопередачи необходима разность температур. Однако, возникающие тепловые потоки вызывают неравновесность процессов. В идеальном случае процесс должен протекать (при постоянной температуре) бесконечно долго.



Цикл Карно состоит из:

процесс 1-2 – изотермический. В этом процессе газ получает тепло от нагревателя-термостата, расширяясь при постоянной температуре T_H.

Процесс 2-3 – адиабатический – газ расширяется без теплообмена.

Процесс 3-4 – газ отдает тепло холодильнику-термостату, сжимаясь при постоянной температуре T_X.

Процесс 4-1 – адиабатический – газ сжимается без теплообмена. Цикл в последовательности 1-2-3-4-1 является **прямым циклом**. Обратный цикл осуществляется в *холодильной машине*.

Найдем КПД цикла Карно.

$Q_{ПОЛ} = Q_H = A_{12} > 0$ так как газ расширяется, $Q_{ОТД} = Q_X = A_{34} < 0$ так как сжимается.

Для изотермических процессов $A_{12} = \nu R T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$, $A_{34} = \nu R T_X \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$

Для адиабатических процессов $T_H V_2^{\gamma-1} = T_X V_3^{\gamma-1}$ и $T_H V_1^{\gamma-1} = T_X V_4^{\gamma-1}$, поэтому

$$\frac{T_H V_2^{\gamma-1}}{T_H V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_X V_3^{\gamma-1}}{T_X V_4^{\gamma-1}}, \text{ откуда } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} > 1.$$

КПД цикла Карно $\eta = 1 - \frac{|Q_{ОТД}|}{Q_{ПОЛУЧ}} = 1 - \frac{\left|\nu R T_X \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)\right|}{\nu R T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} 1 - \frac{T_X}{T_H}$.

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H} = 1 - \frac{T_X}{T_H}$$

Второе начало термодинамики.

Первое начало термодинамики не накладывает никаких ограничений на направление протекания термодинамического процесса, в то время как опыт показывает, например, на невозможность самопроизвольной передачи тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу.

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики.

Теплота сама по себе, без изменения в окружающих телах, не может перейти от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка Томсона второго начала термодинамики.

В природе невозможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара.

Эти формулировки эквивалентны.

1) Пусть не выполняется постулат Клаузиуса, т.е. возможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Рассмотрим циклически процесс, при котором машина получает тепло Q_1 от нагревателя, совершает работу и передает теплоту Q'_2 холодильнику. При этом тепло может самопроизвольно переходить от холодильника к нагревателю. Тогда можно так подобрать параметры процесса, что вся теплота Q'_2, отданная холодильнику возвращается к нагревателю. Нагреватель при этом потеряет количество теплоты равное работе машины $A = Q_1 - Q'_2$. Остальных изменений в окружающих телах не происходит. Следовательно, нарушается постулат в формулировке Томсона.

2) Пусть не выполняется постулат Томсона. Тогда тепловая машина забирает тепло у холодильника и полностью превращает её в работу. Эту работу можно направить на нагрев более горячего тела. Нарушается формулировка Клаузиуса, так как в окружающих телах нет никаких изменений.

Замечание. Второе начало термодинамики запрещает создание вечного двигателя второго рода, полностью превращающего в работу всю полученную энергию. (Вечный двигатель первого рода совершает работу без получения энергии).

Теоремы Карно.

1-я теорема Карно.

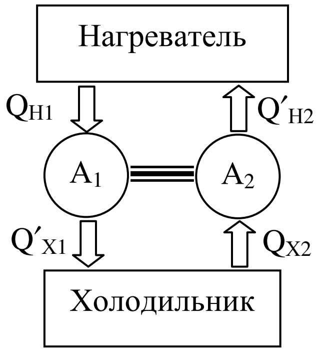
КПД любой тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и устройства машины, а является функцией только температур нагревателя и холодильника.

2-я теорема Карно

КПД любой тепловой машины, работающей по необратимому циклу, меньше КПД тепловой машины с обратимым циклом Карно при условии равенства температур их нагревателей и холодильников.

$$\eta_{НЕОБР} < \eta_{ОБР}$$

Докажем 1-ю теорему Карно.



Возьмем две тепловые машины, возможно, разной конструкции и использующие разные рабочие тела, но имеющие общие нагреватель и холодильник и работающие по циклу Карно.

Пусть КПД 1й машины больше чем КПД 2й машины

$$\eta_1 > \eta_2$$

Это означает, что $1-\frac{Q'_{X1}}{Q_{H1}} > 1-\frac{Q'_{X2}}{Q_{H2}}$.

Запустим 1ю машину по прямому циклу, а вторую по – обратному. Учитывая, что для прямого и обратного цикла выполняется равенство $\eta_{ПР} = \frac{1}{\eta_{ОБР}}$, поэтому соотношение для КПД примет вид

$$1-\frac{Q'_{X1}}{Q_{H1}} > 1-\frac{Q_{X2}}{Q'_{H2}} \text{ или } \frac{Q_{X2}}{Q'_{H2}} > \frac{Q'_{X1}}{Q_{H1}}$$

Установим связь между обеими машинами так, чтобы первая совершала работу над второй и при этом $Q'_{X1} = Q_{X2}$. Тогда $Q_{H1} > Q'_{H2}$ или $Q_{H1} - Q'_{X1} > Q_{H2} - Q'_{X2}$. Но это означает, что работа первой машины больше чем работа, которую надо совершить над второй машиной. Поэтому

$$A_{ОБЩ} = A_1 + A_2 = Q_{H1} - Q'_{X1} - \left(Q_{H2} - Q'_{X2}\right) > 0 .$$

Итак, общая теплота, получаемая холодильником, будет равна нулю, а у нагревателя будет отобрана теплота $Q_H = Q_{H1} - Q'_{H2} > 0$ и при этом совершена работа $A_{ОБЩ} > 0$. Противоречие со вторым началом термодинамики в формулировке Томсона. Следовательно, неравенство $\eta_1 > \eta_2$ не выполняется.

Пусть теперь $\eta_1 < \eta_2$. Запустим первую машину по обратному циклу, а вторую – по прямому. И повторим рассуждения.

Отсюда следует, что машины имеют одинаковые КПД. Однако если рабочим телом одной из машин является идеальный газ, то КПД такого процесса известен.

В итоге, для любой тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно

$$\eta = 1-\frac{Q'_X}{Q_H} = 1-\frac{T_X}{T_H} .$$

Отсюда следует полезное равенство $\frac{Q'_X}{Q_H} = \frac{T_X}{T_H}$.

Докажем 2-ю теорему Карно. В необратимых процессах неизбежны потери энергии, вызванные неравновесностью. Например, наличие трения приводит к дополнительному выделению тепла и уменьшению работы. Наличие потоков вещества приводит к потерям на кинетическую энергию и т.д. Следовательно, $Q_{НЕРАВ\_X} < Q_{РАВН\_X}$ и $\eta_{НЕРАВ\_X} < \eta_{РАВН\_X}$. Т.е.

$$1-\frac{Q'_{НЕРАВ\_X}}{Q_{НЕРАВ\_H}} < 1-\frac{Q'_{РАВ\_X}}{Q_{РАВ\_H}} = 1-\frac{T_X}{T_H}$$

Отсюда следует полезное равенство $\frac{Q'_{НЕРАВ\_X}}{T_X} > \frac{Q_{НЕРАВ\_H}}{T_H}$.

Термодинамическая шкала температур

Температура T была вначале введена эмпирическим путем с помощью газового термометра исходя из зависимости между давлением и температурой идеального газа. Но уравнение для идеального газа справедливо в ограниченном интервале значений давлений и температур.

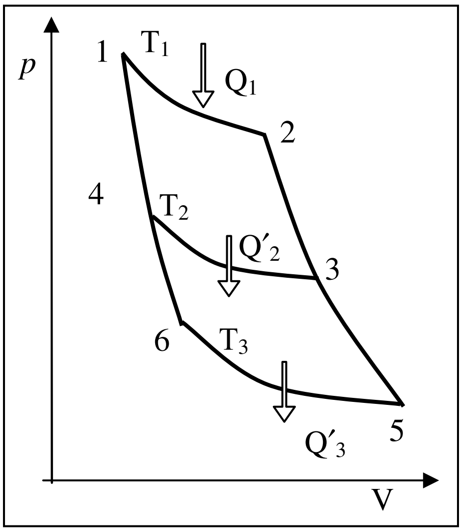
Из выражения для КПД машины, работающей по циклу Карно, следует, что

$$\frac{Q_X}{Q_H}=\frac{T_X}{T_H}.$$

Вообще говоря, это соотношение позволяет опытным путём ввести новую абсолютную шкалу температур, которая *не зависит от свойств рабочего тела* и такую, что КПД для цикла Карно будет зависеть только от новых температур и будет выполняться равенство

$$\frac{Q_X}{Q_H}=\Phi\left(T_X,T_H\right)=\frac{T_X}{T_H}.$$

Рассмотрим цикл Карно 1-2-5-6 с температурами нагревателя T_1 и холодильника T_3, состоящий из двух «подциклов» 1-2-3-4 и 3-5-6-4 с промежуточной температурой T_2.



Для всех трех циклов можно записать

$$\frac{Q_2'}{Q_1}=\Phi\left(T_2,T_1\right),\ \frac{Q_3'}{Q_2}=\Phi\left(T_3,T_2\right),\ \frac{Q_3'}{Q_1}=\Phi\left(T_3,T_1\right).$$

Так как $\frac{Q_3'}{Q_1}=\frac{Q_3'}{Q_2}\frac{Q_2'}{Q_1}$, то при этом должно выполняться

$$\Phi\left(T_3,T_1\right)=\Phi\left(T_2,T_1\right)\Phi\left(T_3,T_2\right).$$

Но левая часть не зависит от T_2. Это возможно в случае, когда $\Phi\left(T_3,T_1\right)=\frac{\Theta\left(T_3\right)}{\Theta\left(T_1\right)}$, $\Phi\left(T_3,T_2\right)=\frac{\Theta\left(T_3\right)}{\Theta\left(T_2\right)}$ и $\Phi\left(T_2,T_1\right)=\frac{\Theta\left(T_2\right)}{\Theta\left(T_1\right)}$

где $\Theta\left(T\right)$ искомая температура.

В области, где выполняется приближение идеального газа должно выполняться равенство $\Theta\left(T\right)=T$ в реперных токах (например, в «тройной точке» для воды). Поэтому введенная ранее температура совпадает с абсолютной термодинамической температурой.

Неравенство Клаузиуса.

Из второй теоремы Карно следует $\frac{Q'_{НЕРАВ\_X}}{T_X}>\frac{Q_{НЕРАВ\_H}}{T_H}$. Перепишем его в виде

$$\frac{Q_X'}{T_X}\geq\frac{Q_H}{T_H}$$

подразумевая, что для обратимых процессов выполняется равенство, а для необратимых - неравенство. По договоренности об обозначениях $Q_X'=\left|Q_X\right|$, т.е. $Q_X=-Q_X'$, откуда $Q_X'=-Q_X$.

Следовательно

$$0\geq\frac{Q_H}{T_H}-\frac{Q_X'}{T_X}=\frac{Q_H}{T_H}+\frac{Q_X}{T_X}$$

В общем случае циклический процесс можно разделить на некоторое множество участков, на которых подводится или отводится теплота.

$$\sum_i\frac{Q_i}{T_i}\leq 0$$

Величина $\frac{Q}{T}$ называется *приведённым количеством теплоты* (Дж/К)

В пределе для элементарных количеств

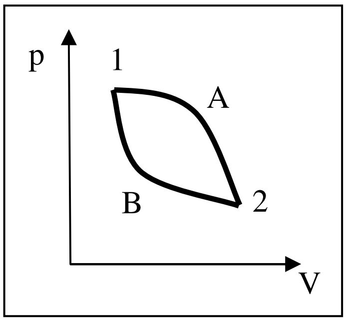
$$\oint\limits_{ЦИКЛ} \frac{\delta Q}{T} \le 0 .$$

(Кружок в интеграле показывает, что процесс круговой.)

Это неравенство Клаузиуса: суммарное количество приведенной теплоты в любом замкнутом цикле для любой термодинамической системы не может быть больше нуля.

Знак равенства можно поставить <u>только для обратимых процессов</u>.

$$\oint\limits_{ЦИКЛ} \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$



Для произвольного обратимого циклического процесса

$$\oint\limits_{ЦИКЛ} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2B1} \frac{\delta Q}{T} = 0 .$$

С учетом того, что при смене направления процесса

$$\int\limits_{2B1} \frac{\delta Q}{T} = -\int\limits_{1B2} \frac{\delta Q}{T} ,$$

получаем $\int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1B2} \frac{\delta Q}{T}$,

т.е. значение интеграла не зависит от процесса, а только от начального и конечного состояний. Поэтому элементарное количество приведенной теплоты для обратимого процесса является <u>полным дифференциалом</u> некоторой функции равновесного состояния системы

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

изменение которой

$$S_2 - S_1 = \int\limits_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Это величина называется *термодинамической энтропией* S, измеряется в Дж/К.

Энтропия является аддитивной величиной – энтропия системы равна сумме энтропий частей, входящих в систему.

Теперь рассмотрим циклический процесс, одна половина которого 1А2 – необратимый процесс, а вторая половина 2В1 – обратимый процесс. Тогда

$$\oint\limits_{ЦИКЛ} \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

или, как и выше, получаем

$$\oint\limits_{ЦИКЛ} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2B1} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T} - \int\limits_{1B2} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T} - \left(S_2 - S_1\right) \le 0$$

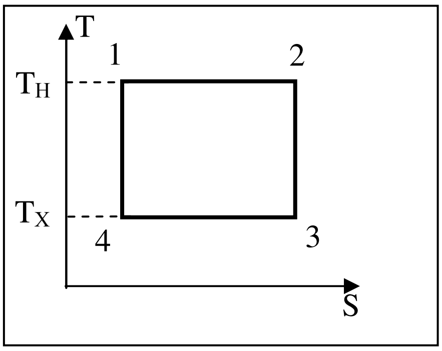
т.е. $S_2 - S_1 \ge \int\limits_{1A2} \frac{\delta Q}{T}$.

Если система адиабатически изолирована то $\delta Q = 0$, поэтому

$$S_2 - S_1 \ge 0$$

В адиабатически изолированной системе энтропия не убывает. Это закон возрастания энтропии для адиабатически замкнутой системы. Отсюда следует смысл энтропии - энтропия служит мерой необратимости процесса. Она показывает направление протекания необратимого процесса.

Пример. Наша Вселенная является адиабатически изолированной системой (в силу единственности). Поэтому суммарная энтропия Вселенной возрастает. Рано или поздно она достигнет максимального значения и все тепловые процессы прекратятся. Как говорят, наступит т*епловая смерть Вселенной*.



Пример. Цикл Карно в переменных температура – энтропия.
процесс 1-2 – изотермический. В этом процессе T_H=*const*.
Процесс 2-3 – адиабатический – газ расширяется без теплообмена $\delta Q=0$, следовательно $dS=0$, откуда S=*const*.
Процесс 3-4 – газ отдает тепло холодильнику-термостату T_X=*const*.
Процесс 4-1 – адиабатический – газ сжимается без теплообмена S=*const*..

Третье начало термодинамики (теорема Нернста).

Энтропия определена с точностью до произвольного слагаемого

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

Если этому слагаемому придать какое-то конкретное значение, то можно говорить об абсолютном значении энтропии.
Теорема Нернста. (Справедлива только для равновесных систем.)
При стремлении температуры любой равновесной системы к абсолютному нулю её энтропия стремится к постоянной величине, которую можно принять равной нулю. Теплоёмкости тоже стремятся к нулю.

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \text{ и } \lim_{T\to 0} C_V = \lim_{T\to 0} C_P = 0 .$$

Следствие: невозможно достичь состояния с абсолютным нулем температуры 0 К.
Теплоёмкость системы также стремится к нулю, что делает процесс отвода теплоты невозможным. Можно лишь асимптотически приближаться к 0 К.

Следствие: Уравнение Менделеева-Клапейрона неприменимо для описания идеального газа при $T\to 0$ К.

Действительно, $\delta Q = dU + pdV = \nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$

Тогда $S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 = \int_1^2 \left(\nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV \right) + S_1 = \nu C_V \, ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \nu RT \, ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + S_1$

Получаем, что при $T\to 0$ $S_2 \to -\infty$.