

# Лекция № 10.

## Тепловая машина Карно.

## Второе начало термодинамики

1. Идеальная тепловая машина. Цикл Карно.
2. Холодильная машина.
3. Второе начало термодинамики.
4. Энтропия.
5. Третье начало термодинамики. (Теорема Нернста).

# Идеальная тепловая машина. Цикл Карно

Наибольшим КПД при заданных температурах нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  обладает тепловой двигатель, где рабочее тело расширяется и сжимается по циклу Карно, который состоит из двух изотерм и двух адиабат.



*Карно Никола*

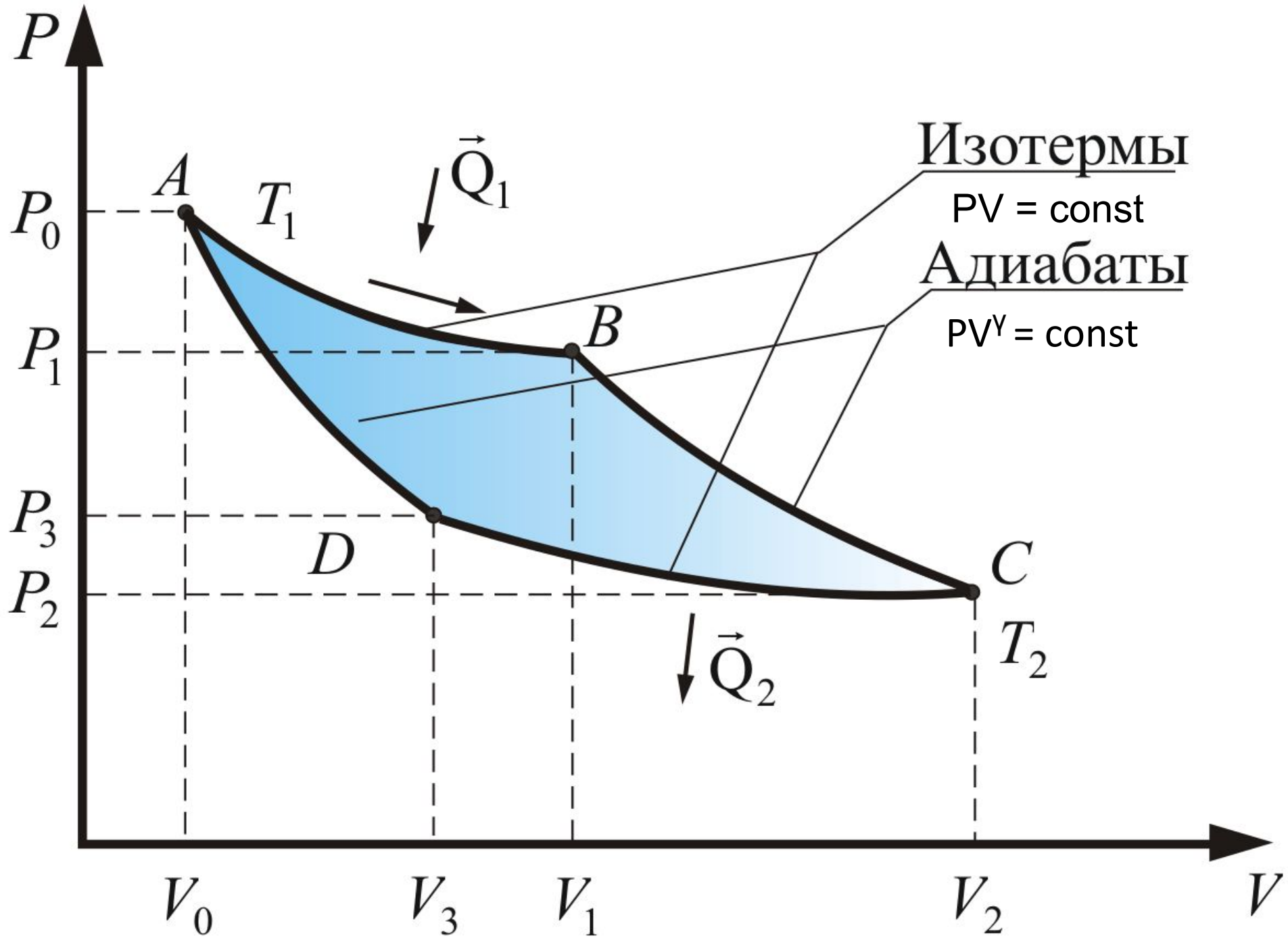
(1796 – 1832) –

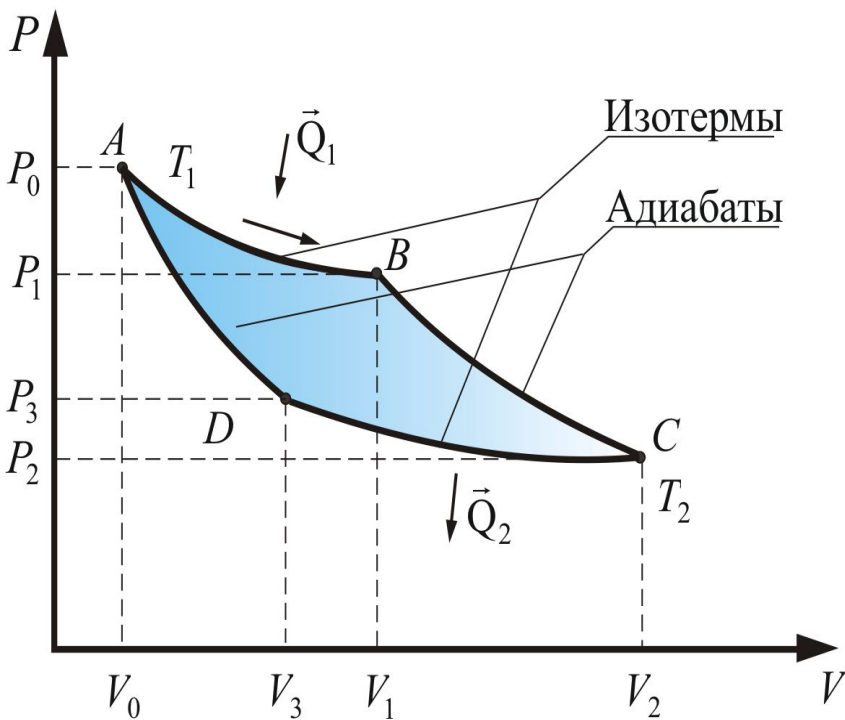
и инженер, один из создателей термодинамики

*Тепловую машину, работающую по циклу Карно, называют идеальной, потому что в этом цикле отсутствуют необратимые процессы, связанные с теплопроводностью.*

*Рассмотрим цикл Карно. Пусть в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.*

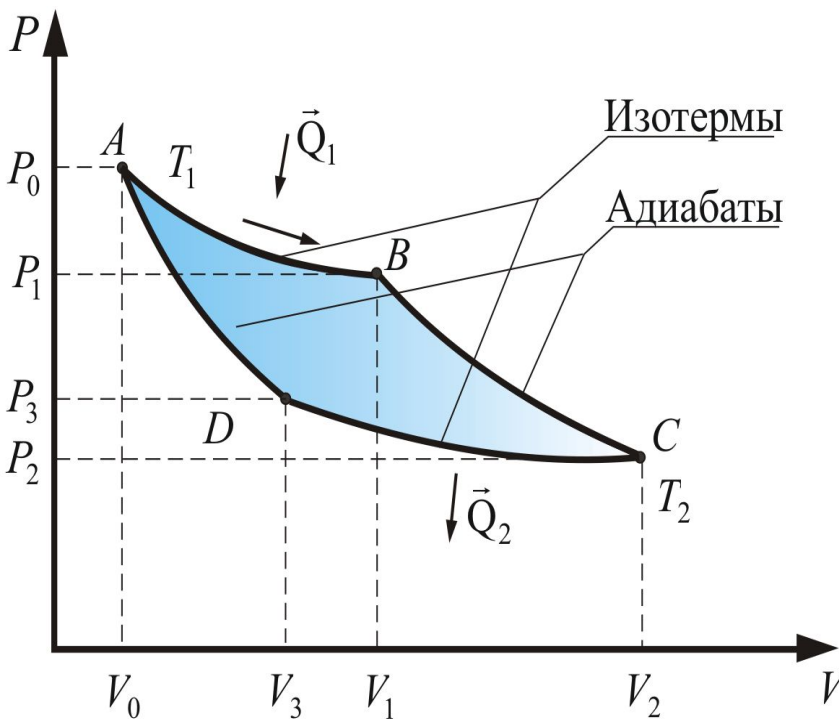
*Будем считать, что нагреватель и холодильник имеют бесконечную теплоемкость. Это означает, что их температуры остаются неизменными в процессе обмена теплом с рабочим телом. На диаграмме  $PV$  цикл Карно выглядит следующим образом.*





*На участке **AB** происходит изотермическое расширение при температуре  $T_1$ , газ совершает работу за счет теплоты  $Q_1$ , получаемой от нагревателя. Здесь не происходит необратимой передачи тепла от более нагретого тела к менее нагретому, передаваемое тепло сразу переходит в работу. Данный процесс обратим.*

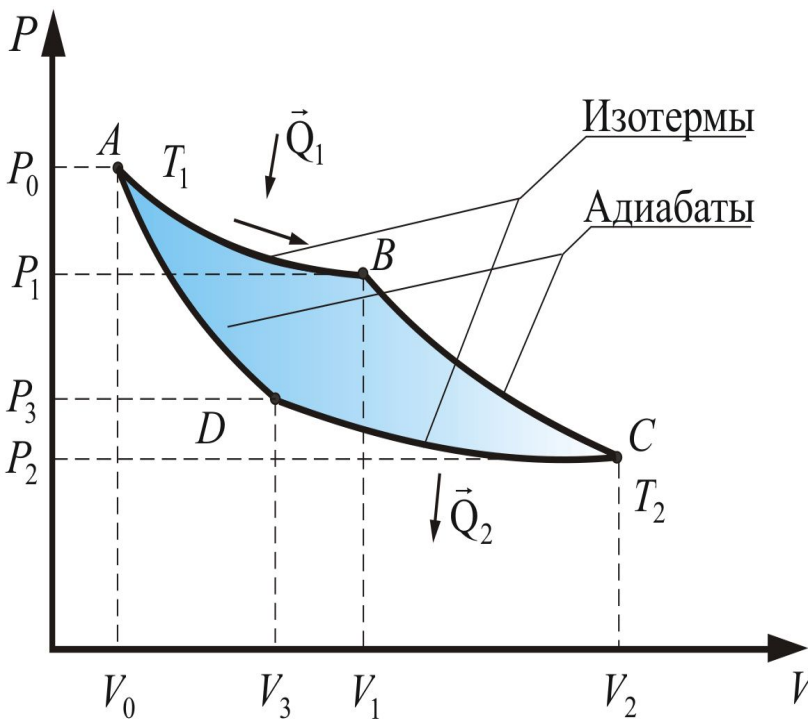
*Как отмечалось выше, в тепловой машине в ходе расширения газа температура должна быть более высокой, чем при его обратном сжатии, поэтому перед сжатием газа его температуру предварительно понижают от  $T_1$  до  $T_2$ .*



Для этого в точке *B* газ отключают от контакта с нагревателем и совершают процесс адиабатического расширения *BC*, в ходе которого газ продолжает совершать работу, но теперь уже за счет своей внутренней энергии, убыль которой и снижает его температуру до  $T_2$

На этом заканчивается первая половина цикла – совершение полезной работы.

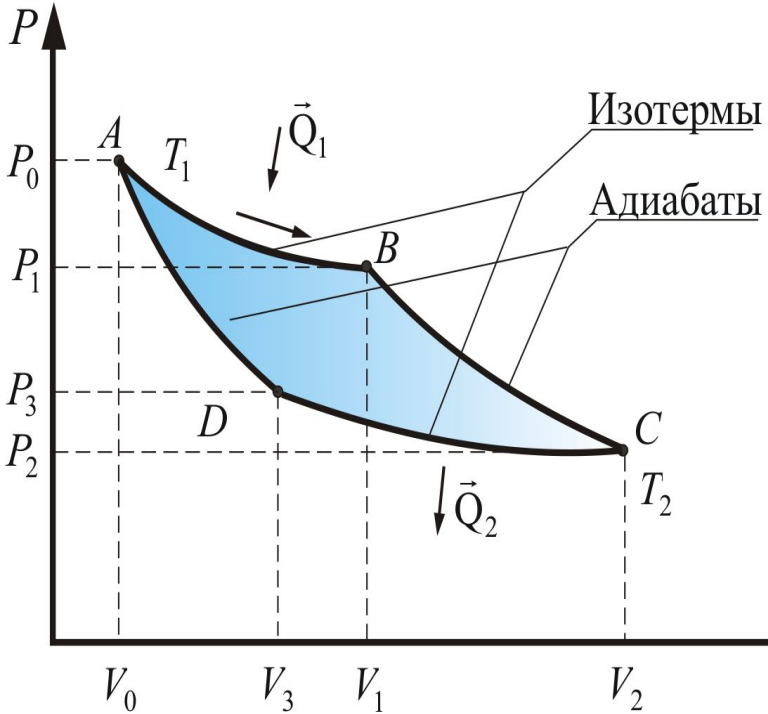
В точке *C* начинают изотермическое сжатие газа, предварительно приведя его в контакт с холодильником (процесс *CD*). Работа внешних сил по сжатию газа переходит в приращение его внутр. энергии, которая при постоянной температуре сразу отдается холодильнику в виде теплоты  $Q_2$



*В точке D изотермическое сжатие заканчивается. Теперь нужно вернуть газ в исходное состояние (точку A). Для этого его **изолируют от холодильника и адиабатически сжимают (DA), при этом температура его повышается от  $T_2$  до  $T_1$**  за счет того, что работа, внешних сил, совершенная над газом, переходит в его внутреннюю энергию.*

*На всех стадиях этого кругового процесса нигде не допускается соприкосновение тел с разной температурой, т.е. **нет необратимых процессов** теплопроводности. Весь цикл проводится обратимо (в идеале, бесконечно медленно).*

## Работа и КПД цикла Карно



*В результате цикла газ возвращается в исходное состояние, т.е. изменения его внутренней энергии нет ( $\Delta U=0$ ). За цикл газ получил количество теплоты равное  $Q_1 - Q_2$ . Тогда из первого начала термодинамики вся эта теплота пошла на совершение газом полезной работы А.*

$$Q_1 - Q_2 = A$$

*Итак за цикл машина Карно совершает полезную работу равную  $Q_1 - Q_2$ . Видно, что не все тепло  $Q_1$ , полученное от нагревателя, идет на свершение работы. Часть тепла  $Q_2$  безвозвратно отдается во внешнюю среду.*



*Исходя из этого за КПД машины Карно  $\eta$  примем отношение полезной работы  $A$  к теплоте  $Q_1$ , полученной от нагревателя*

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

*Цикл Карно, рассмотренный нами, был на всех стадиях проведен так, что не было необратимых процессов, (не было соприкосновения тел с разными температурами). Поэтому здесь самый большой КПД. Больше получить в принципе невозможно.*

***Это сформулировано в 1-ой теореме Карно:***

***Тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь КПД больший, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях  $T_1$  и  $T_2$ .***

***2-ая теорема Карно:***

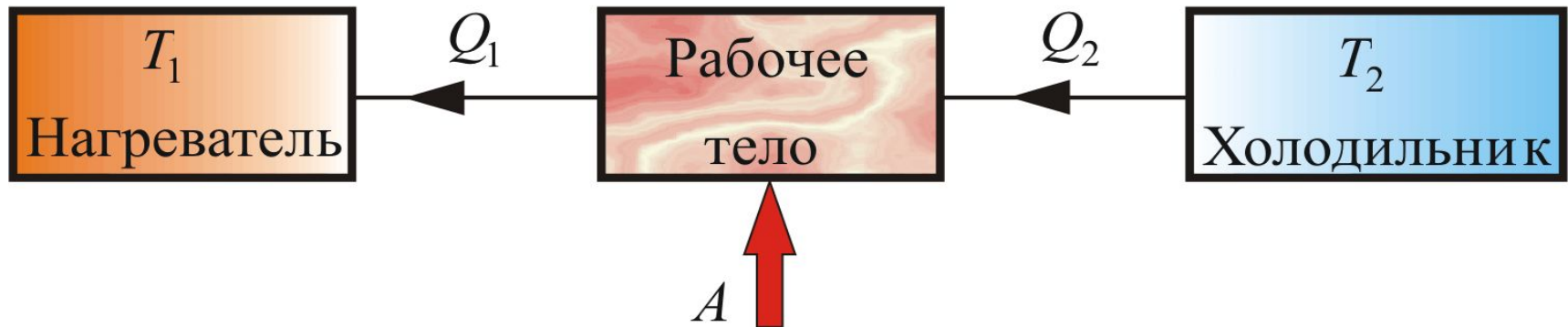
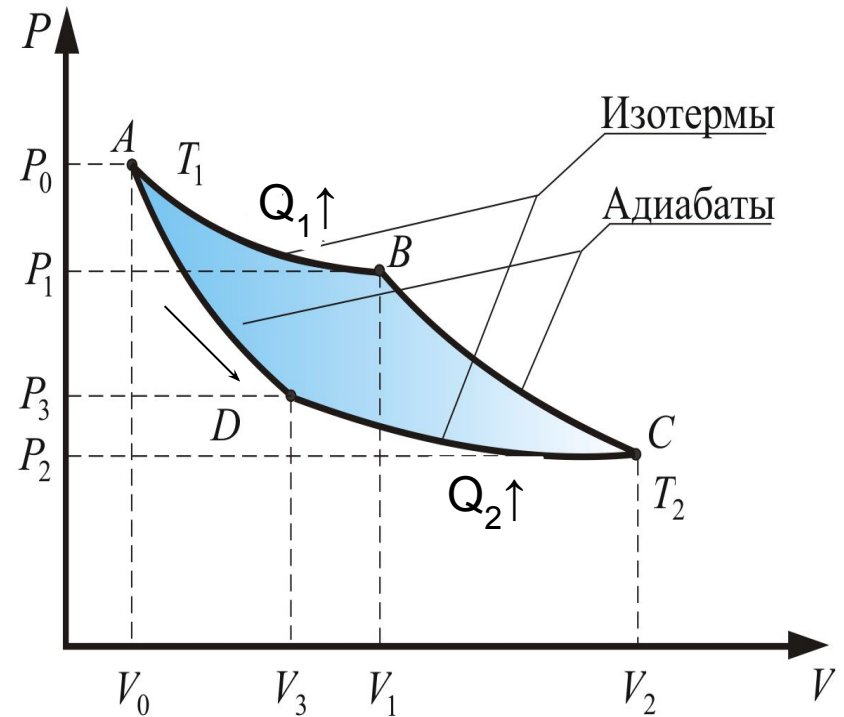
***КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от рода рабочего тела, а определяется только температурой нагревателя  $T_1$  и температурой холодильника  $T_2$ .***  
***Из теоремы Карно следует, что  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ , поэтому***

$$\text{КПД машины Карно } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

# Холодильная машина

Эта машина *работает по обратному циклу Карно.*

Если проводить цикл в обратном направлении, тепло будет забираться у холодильника и передаваться нагревателю (за счет работы внешних сил).



*Холодильная машина отбирает за цикл от холодного тела с температурой  $T_2$  количество теплоты  $Q_2$  и отдает телу с более высокой температурой  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ .*

*Эффективность холодильной машины характеризуется ее холодильным коэффициентом, который определяется как отношение отнятой от охлаждаемого тела теплоты к работе, которая затрачивается на приведение машины в действие.*

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

# Второе начало термодинамики

*Идеальная машина Карно показала невозможность превращения всего тепла, полученного от нагревателя, в механическую работу. Теплота обусловлена случайным хаотическим движением молекул, а механическая работа — их согласованным направленным движением. Таким образом указанное свойство термодинамических систем можно трактовать как **невозможность превращения всей энергии теплового (хаотического) движения молекул в энергию направленного движения макроскопических тел (работу).***

*Первое начало термодинамики **не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов.***

Появление **второго начала** термодинамики связано с необходимостью дать ответ на вопрос, **какие процессы в природе возможны, а какие нет**. Второе начало термодинамики дает ответ на этот вопрос. Оно **определяет направление протекания** термодинамических процессов.

Существует несколько формулировок второго начала.

**Формулировки Р. Клаузиуса**: «**Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому**» или:

«**Невозможны такие процессы, единственным результатом которых был бы переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому**»

Формулировка У.Томсона: «**Невозможны такие процессы, единственным результатом которых явилось бы отнятие от некоторого тела определенного количества теплоты и превращение этой теплоты полностью в работу**» .

Эта формулировка позволяет утверждать, что **невозможен вечный двигатель второго рода**:

**Такое превращение означало бы, что хаотическое тепловое движение молекул можно превратить в упорядоченное движение макротел (работу).**

**II-е начало констатирует неуничтожимость хаотического теплового движения в изолированной системе**



**Клаузиус Рудольф Юлиус  
Эмануэль** (1822 – 1888) –  
немецкий физик-теоретик, один  
из создателей термодинамики и  
кинетической теории газов.



Уильям Томсон (лорд  
Кельвин)  
1822 – 1888  
английский физик



Для количественной характеристики степени хаотичности т/д состояния вводят специальную функцию.

## Энтропия

(греческая *entropia* – поворот, превращение)

**Энтропия  $S$**  – мера хаотичности т/д системы.

Требования к новой функции:

1)  $S$  - функция состояния, т.е.  $dS$  - полный дифференциал

2)  $S = \text{const}$  в изолированной системе с обратимыми процессами.

Понятие **энтропии** было впервые введено

Клаузиусом в 1865 г.

Из рассмотренного цикла Карно он обратил внимание на отношение теплот к температурам, при которых они были получены или отданы в **изотермических процессах:**

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

*Отношение теплоты  $Q$  к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется приведенной теплотой. Для квазистатического процесса приведенная теплота*

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

*Это выражение является полным дифференциалом, т.е. сумма приведенных количеств теплоты для обратимого цикла*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

**Убедимся, к примеру, что это справедливо для обратимого цикла Карно.**

**Напомним, что для цикла Карно имеем**

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

**Учтем, что получаемая газом теплота  $Q_1$  - положительна, а отдаваемая  $Q_2$  - отрицательна.**

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

**Тогда, суммируя приведенную теплоту на всех участках цикла Карно, получим:**

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T_1} + \int_B^C \frac{\delta Q}{T} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T_2} + \int_D^A \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Можно показать, что и для любого другого обратимого кругового процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Полученное выражение называется:  
**равенство Клаузиуса**

*Напомним, если в круговом процессе интеграл от полного дифференциала какой-либо функции равен нулю, то эта функция определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние, то есть она является функцией состояния (пример из механики — потенциальная энергия).*

*Функция состояния, дифференциалом которой является величина*

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

*называется энтропией и обозначается  $S$*

*Поскольку энтропия — функция состояния, то для замкнутых обратимых процессов*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

*Для обратимых процессов изменение энтропии вычисляют интегрированием:*

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

За нулевое значение ( $S = 0$ ) выбирается состояние с абсолютной температурой  $T=0$ .

Энтропия – величина аддитивная, т.е.  $S = \sum S_i$

Рассчитаем изменение энтропии в изопроцессах

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

*Так как*

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad \delta A = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$

*После интегрирования*

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

*Каждый из изопроцессов идеального газа характеризуется своим изменением энтропии, а именно:*

**Изотермический** ( $T_1 = T_2$ ):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

**Изобарический** ( $p_1 = p_2$ ):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Изохорический ( $V_1 = V_2$ )

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Адиабатический ( $\delta Q = 0$ ):

$$\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$$

*Адиабатический процесс называют изоэнтропийным процессом.*

## Энтропия в изолированной системе при необратимых процессах.

*Из 1-ой теоремы Карно: для любой тепловой машины, использующей любые, в том числе необратимые процессы*

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

*Учтем, что отдаваемое газом тепло  $Q_2$  отрицательно, Тогда 1-ая теорема Карно принимает вид:*

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

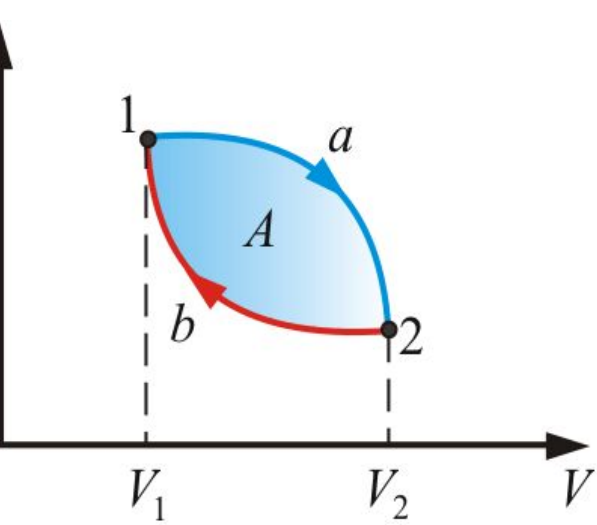
*т.е. сумма приведенных количеств теплоты  $\leq 0$*

*Это означает, что для квазистатических процессов в цикле при наличии необратимых процессов:*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

***(Неравенство Клаузиуса)***

*На примере покажем, что из этого вытекает возрастание энтропии в необратимом процессе, протекающем в изолированной системе.*



*Пусть система переходит из состояния 1 в состояние 2 (1a2) в результате необратимого процесса, а возвращается из 2 в 1 (2b1) – в результате обратимого процесса. Для всего цикла справедливо неравенство Клаузиуса.*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

*Распишем цикл поэтапно:*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0$$

*Для обратимого процесса*

$$\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

*Тогда*

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0$$

*Если система изолирована:  $\delta Q = 0$  и  $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$*   
*следовательно*  
 $S_2 - S_1 > 0 \Rightarrow S_2 > S_1$

***Т. е. энтропия изолированной системы возрастает***

## Основные итоги рассмотренного.

При любом необратимом процессе в изолированной системе энтропия возрастает ( $dS > 0$ ).

Энтропия достигает своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия.

Для произвольного процесса

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

где, знак равенства – для обратимого процесса; знак больше  $\square$  для необратимого.

Тогда для изолированной системы

$$dS \geq 0 \quad \text{– математическая запись второго начала термодинамики.}$$

*Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид:*

$$TdS \geq dU + \delta A.$$

*Здесь использовано*

$$\delta Q = TdS$$

## Третье начало термодинамики.

*Первое и второе начала термодинамики не указывают на поведение энтропии при абсолютном нуле  $T = 0^\circ \text{K}$ .*

*На основании обобщения экспериментальных исследований различных веществ при сверхнизких температурах было сформулировано, что*

- 1. при приближении к абс. нулю энтропия стремится к определенному конечному пределу;*
- 2. все равновесные процессы при абс. нуле происходят без изменения энтропии.*

*Эти утверждения называют теоремой Нернста или Третьим началом термодинамики.*

*На их основании можно считать, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия также стремится к нулю. Энтропия с таким нулем отсчета называется абсолютной энтропией.*

*Нулевое значение энтропии соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.*