ЛЕКЦИЯ 3

Начала термодинамики. Цикл Карно. Энтропия

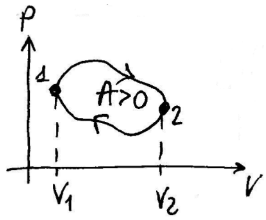

Рис. 3.1.

$$\oint dU = 0, \qquad \oint \delta Q - \oint \delta A = 0$$

В случае $A > 0$ цикл обходится по часовой стрелке, следовательно, получаем тепловую машину — источники тепла дают положительную работу.

3.1. Коэффициент полезного действия

Определение **КПД**:

$$\eta = \frac{A_{\text{полез.}}}{Q^+}, \quad \text{где} \quad Q^+ = \sum Q_j, \quad Q_j > 0.$$

$$A_{\text{полез}} = \oint \delta A \text{ при обходе по часовой стрелке.}$$

Если $A < 0$, то это либо холодильная машина, либо утилизатор тепла.

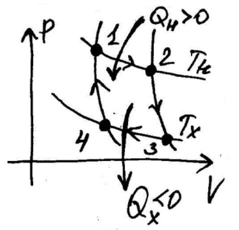

Рис. 3.2.

3.2. Цикл Карно

Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат.

$T_{\text{Н}}$ — температура горячего резервуара с бесконечно большой теплоемкостью (нагревателя).

$T_{\text{х}}$ — температура холодильника. Рабочее веществ: 1 моль идеального газа.

КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{Q_{\text{Н}} + Q_{\text{х}}}{Q_{\text{Н}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{х}}|}{Q_{\text{Н}}}$$

$$Q_{\text{Н}} = A_{12} = RT_{\text{Н}} \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_{\text{Н}} \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \text{т.к. } V_2 > V_1$$

На изотермах $\Delta U = 0$.

$$Q_{\text{х}} = A_{34} = RT_{\text{х}} \ln \frac{V_4}{V_3} < 0, \text{т.к. } V_4 < V_3.$$

Рассмотрим адиабаты 2–3, 4–1:

$$\left.\begin{aligned} T_{\text{Н}} V_2^{\gamma-1} &= T_{\text{х}} V_3^{\gamma-1}, \\ T_{\text{Н}} V_1^{\gamma-1} &= T_{\text{х}} V_4^{\gamma-1}, \end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Следовательно,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{\text{х}}|}{Q_{\text{Н}}} = 1 - \frac{RT_{\text{х}} \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_{\text{Н}} \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{Q_{\text{Н}}}{T_{\text{Н}}} = \frac{|Q_{\text{х}}|}{T_{\text{х}}}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = 1 - \frac{T_{\text{х}}}{T_{\text{Н}}}}$$

$Q_{\text{Н}}/T_{\text{Н}}$ — приведенная теплота в цикле Карно.

Свойства цикла Карно:

1. КПД цикла Карно не зависит от свойств рабочего тела, а зависит только от температуры горячего и холодного резервуаров;
2. КПД цикла Карно не зависит от положения адиабат (можно ввести понятие бесконечно малого цикла Карно);
3. Цикл Карно обладает максимально возможным КПД среди циклов, лежащих в этих температурных пределах.

Нам понадобились два источника энергии: горячий и холодный. Если взять один источник, то такую ситуацию нужно рассмотреть подробнее.

3.3. Возможна ли тепловая машина с одним источником тепла?

Возможен ли цикл с одним источником тепла?

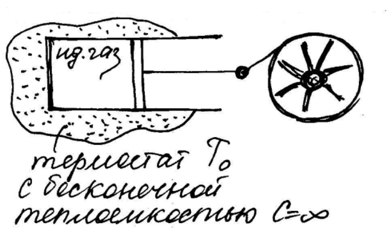

Рис. 3.3.

Существует функция состояния, которая называется **внутренней энергией газа**, изменить которую можно двумя внешними способами воздействия: теплообмен и работа.

Первое начало термодинамики: невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, который нарушает закон сохранения энергии).

$$C_V \Delta T = Q - P\Delta V$$

$$\Delta P(Q, \Delta V)$$

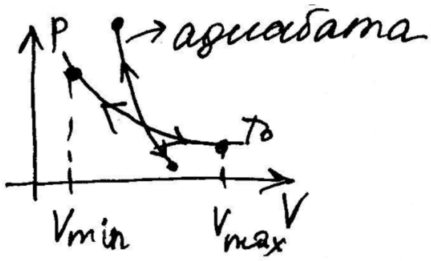

Рис. 3.4.

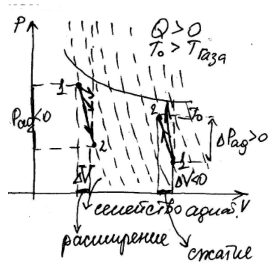

Рис. 3.5.

$$P\Delta V + V\Delta P = R\Delta T$$

Все для 1 моля идеального газа.

$$C_V \frac{P\Delta V + V\Delta P}{R} = Q - P\Delta V,$$

$$\boxed{\Delta P = \frac{R}{VC_V}Q - \frac{\gamma P}{V}\Delta V}$$

— изменение давления газа,которое может совершить работу и обменяться теплом с термостатом.

$$\Delta P_{\text{ад}} = \frac{\gamma P}{V}\Delta V$$

— часть, отвечающая за адиабату.

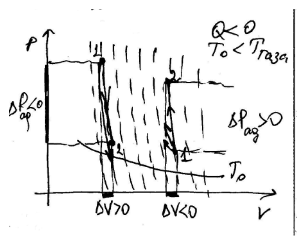

Рис. 3.6.

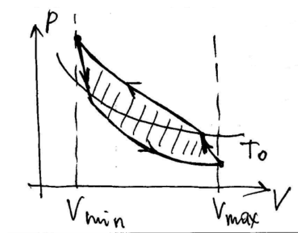

Рис. 3.7.

Из-за добавки $\Delta P_{\text{ад}}$, которая может быть больше или меньше нуля, мы идем не по адиабате, а более круто вниз или вверх к изотерме. Нарисуем теперь PV-диаграмму с таким круговым процессом и получим ход против часовой стрелки $A < 0$. Этот процесс необратим! Это не тепловая машина, а утилизатор работы. Следовательно, имея один тепловой резервуар нельзя построить тепловую машину. Чем медленнее мы будем двигаться по циклу, тем ближе мы будем приближаться к изотерме — будет наблюдаться равновесие. Чем быстрее будем двигаться, тем быстрее приблизимся к хождению по адиабате.

3.4. Энтропия

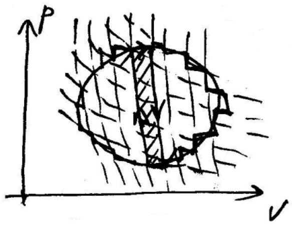

Рис. 3.8.

Пусть есть некий обратимый круговой процесс. Набросим на него сетку из адиабат и изотерм. Пробуем приблизить этот круговой процесс циклами Карно. Чем мельче эти циклы, тем точнее мы сможем заменить этот процесс.

Пусть $T_1, T_2, \ldots, T_N$ — изотермы, на которых газ совершает работу (расширяется) $\to$ (нагреватели).

Пусть $T'_1, T'_2, \ldots, T'_N$ — изотермы, на которых над газом газ совершается работа $\to$ (холодильники).

T_i и T'_i образуют циклы Карно: δQ_{H_i} и δQ_{x_i}

$$\frac{\delta Q_{H_i}}{T_i} = \frac{|\delta Q_{x_i}|}{T'_i} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\delta Q_{H_i}}{T_i} - \frac{|\delta Q_{x_i}|}{T'_i} = 0.$$

Соберем все эти циклы и просуммируем:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\delta Q_i^H}{T_i} = \frac{\delta Q_i^x}{T'_i} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} = 0}$$

Интеграл по замкнутому контуру равен нулю. Значит, подынтегральная функция S (энтропия) является функцией состояния.

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \text{ — энтропия (приведенная теплота).}$$

$1/T$ — интегрирующий множитель, превращающий неполный дифференциал δQ в полный dS.

$$\boxed{\delta Q = T\,dS}$$

Количество теплоты может быть представлено и таким образом: через энтропию и температуру.

$$\oint\limits_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int\limits_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2b1} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int\limits_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = -\int\limits_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = -\int\limits_{1b2} dS$$

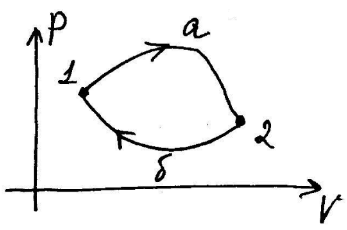

Рис. 3.9.

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

Изменение энтропии не зависит от пути, а от положения точек 1 и 2, поэтому энтропия является потенциалом.

$$\delta Q = T\,dS = dU + P\,dV \quad \underset{\text{для 1 моля газа}}{\Rightarrow} \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

$$S(T,V) = C_V \ln T + R\ln V + S_0$$

Энтропия известна с точностью до аддитивной постоянной.

Энтропия аддитивна по числу молей:

$$S(T,V) = \nu\left(C_V \ln T + R\ln\frac{V}{\nu} + S_0\right),$$

$$S(T,P) = \nu\left(C_P \ln T - R\ln P + S_0'\right).$$

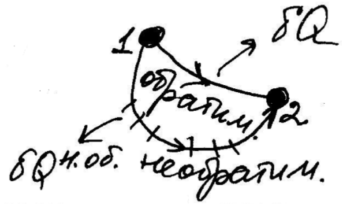

Рис. 3.10.

3.5. Неравнство Клаузиуса

Имеется один тепловой резервуар (рис. 3.10) и два пути: обратимый и необратимый.

$$\delta Q^{\text{н.об.}} = dU + \delta A^{\text{н.об.}},$$

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Из этого можно сделать круговой процесс обращением обратимого процесса:

$$\delta Q^{\text{н.об.}} - \delta Q = \delta A^{\text{н.об.}} - \delta A < 0 \quad \Rightarrow \quad \delta Q^{\text{н.об.}} < \delta Q = T\,dS \quad \Rightarrow$$

$\boxed{dS > \frac{\delta Q^{\text{н.об.}}}{T}}$ — неравенство Клаузиуса.

$$\oint dS = 0 > \oint \frac{\delta Q^{\text{н.об.}}}{T} \quad \Rightarrow$$

$\boxed{\oint \frac{\delta Q^{\text{н.об.}}}{T} < 0}$ — неравенство Клаузиуса в интегральной форме.

$$\Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q^{\text{н.об.}}}{T} < \frac{1}{T^{max}} \oint \delta Q^{\text{н.об.}} < 0$$

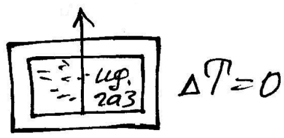

Рис. 3.11.

Пусть есть адиабатически изолированный сосуд (рис. 3.11).

$$dS > \frac{\delta Q^{\text{н.об.}}}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad dS > 0$$

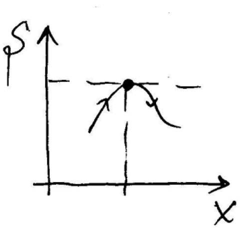

Рис. 3.12.

Энтропия выросла при расширении в вакуум. Энтропия съезжает из максимума в случае флуктуаций — самопроизвольные явления, когда система выходит из положения равновесия.

3.6. Второе начало термодинамики

У всякой равновесной системы существует функция состояния, которая называется энтропией, которая не убывает при любых процессах в адиабатически изолированных системах. Количество теплоты, которое отдается холодному резервуару в цикле Карно называется компенсацией.

Вечным двигателем второго рода называется тепловая машина, работающая без компенсации. Вечный двигатель второго рода невозможен. Невозможно ни одну калорию теплоты от горячего источника не отдать холодному источнику.