

Лекция

7

Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, выражая закон сохранения и превращения энергии, не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов.

Кроме того, существует ряд процессов, не противоречащих первому началу термодинамики, в которых энергия сохраняется, а в природе они не осуществляются.

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

термодинамических процессов.

Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса, второе начало термодинамики можно сформулировать как закон возрастания энтропии замкнутой системы при необратимых процессах:

любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.

Более краткая формулировка второго начала термодинамики: в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает.

Здесь существенно, что речь идет о **замкнутых системах**, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя любым образом (убывать, возрастать, оставаться постоянной). Кроме того, **энтропия остается постоянной в замкнутой системе только при обратимых процессах.** При необратимых процессах в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.

Формула Больцмана (57.8) позволяет объяснить постулируемое вторым началом термодинамики возрастание энтропии в замкнутой системе при необратимых процессах: *возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния.*

Таким образом, формула Больцмана позволяет дать статистическое толкование второго начала термодинамики. Оно, являясь статистическим законом, описывает закономерности хаотического движения большого числа частиц, составляющих замкнутую систему.

Существуют еще две формулировки второго начала термодинамики:

по Кельвину: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;

по Клаузиусу: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Довольно просто доказывается эквивалентность этих формулировок, если акцентировать внимание на слово «единственным».

Теоретически показано, что если в замкнутой системе провести воображаемый процесс, противоречащий второму началу термодинамики в формулировке Клаузиуса, то он сопровождается уменьшением энтропии.

Это же доказывает эквивалентность формулировки Клаузиуса (а следовательно, и Кельвина) и статистической формулировки, согласно которой энтропия замкнутой системы не может

В середине XIX века возникла проблема так называемой **тепловой смерти Вселенной**. Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней второе начало термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума. Это означает, что со временем все формы движения должны перейти в тепловую. Переход же теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т.е. наступит полное тепловое равновесие и все процессы во Вселенной прекратятся - наступит тепловая смерть Вселенной.

Ошибочность вывода о тепловой смерти заключается в том, что **бессмысленно применять второе начало термодинамики к незамкнутым системам**, например к такой безграничной и бесконечно развивающейся системе, как Вселенная.

Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле Кельвина. Они дополняются третьим началом термодинамики, или теоремой Нернста-Планка: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

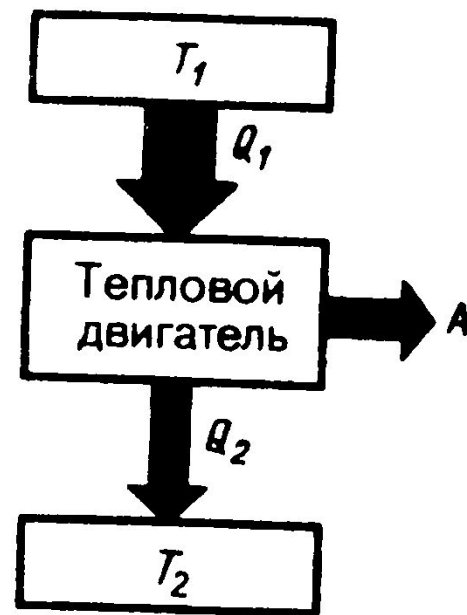
Так как энтропия определяется с точностью до аддитивной постоянной, то эту постоянную удобно взять равной нулю. Отметим, однако, что это произвольное допущение, поскольку энтропия по своей сущности всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной. C_V

Из теоремы Нернста-Планка следует, что теплоемкость при 0 К равны нулю.

Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его к.п.д. для идеального газа.

Из формулировки второго начала термодинамики по Кельвину следует, что вечный двигатель второго рода - периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет охлаждения одного источника теплоты, - **невозможен**.

Принцип действия **теплового** двигателя приведен на рис. От термостата, который определяется, как термодинамическая система, которая обменивается теплотой с телами без изменения температуры, с более высокой температурой T_1 , называемым **нагревателем**, за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому **холодильником**, за цикл передается количество теплоты Q_2 . При этом совершается работа $A = Q_1 - Q_2$.



Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был равен 1, необходимо выполнение условия

т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно. Карно показал, что **для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами, иначе это противоречило бы второму началу термодинамики.**

Двигатель второго рода, будь он возможен, был бы практически вечным. Охлаждение, например, воды океанов на 1° дало бы огромную энергию. Масса воды в Мировом океане составляет примерно 10^{18} т, при охлаждении которой на 1° выделилось бы примерно 10^{24} Дж теплоты, что эквивалентно полному сжиганию 10^{14} т угля. Железнодорожный состав, нагруженный этим количеством угля, растянулся бы на расстояние 10^{10} км, что приблизительно совпадает с размерами Солнечной системы.

Процесс, обратный происходящему в тепловом двигателе, используется в **холодильной** машине, принцип действия которой представлен на рис. Системой за цикл от термостата с более низкой температурой отнимается количество теплоты и отдается термостату с более высокой температурой количество теплоты. Для кругового процесса, согласно (56.1) по условию $Q = Q_2 - Q_1 < 0$, поэтому $A < 0$

$$Q_2 - Q_1 = -A \quad \text{или} \quad Q_1 = Q_2 + A$$

и т.е. количество теплоты отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре, больше количества теплоты, полученного от источника теплоты при более низкой температуре на величину работы, совершенной над системой.



Следовательно, без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать ее более нагретому. Это утверждение есть не что иное, как второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Однако второе начало термодинамики не следует представлять так, что оно совсем запрещает переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Ведь именно такой переход осуществляется в холодильной машине. Но при этом надо помнить, что внешние силы совершают работу над системой, т.е. этот переход не является единственным результатом процесса.

Основываясь на втором начале термодинамики, Карно вывел теорему, носящую его имя:

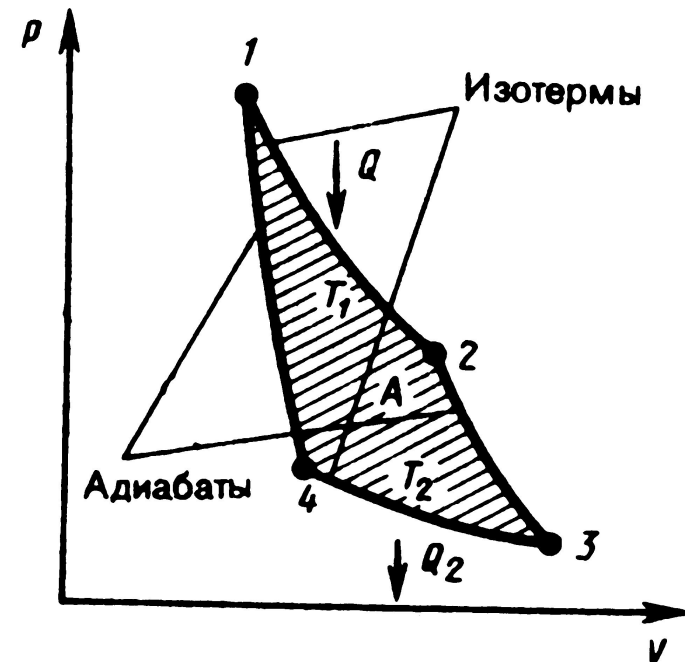
из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей T_1 и холодильников T_2 , наибольшим к.п.д. обладают **обрати-мые** машины;

при этом к.п.д. обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей T_1 и холодильников T_2 равны друг другу и не зависят от природы **рабочего тела** (тело, совершающее круговой процесс и обменивающееся энергией другими телами), а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

Карно теоретически проанализировал обратимый наиболее экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Его называют циклом Карно.

Прямой цикл Карно в качестве рабочего тела использует идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.

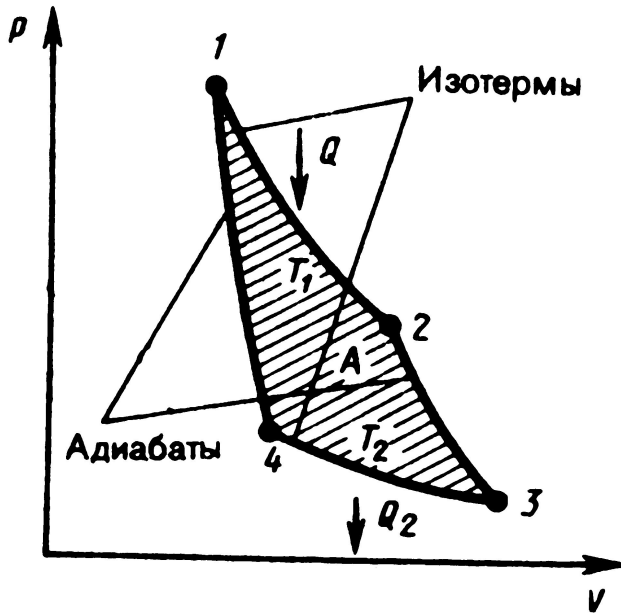
Цикл Карно изображен на рисунке, где **изотермические** расширение и сжатие заданы соответствующими кривыми 1-2 и 3-4, а **адиабатические** расширение и сжатие – кривыми 2-3 и 4-1.



При изотермическом

$$U = \text{const}$$

Процессе количество теплоты Q_1 , полученное газом от нагревателя, равно работе расширения, совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

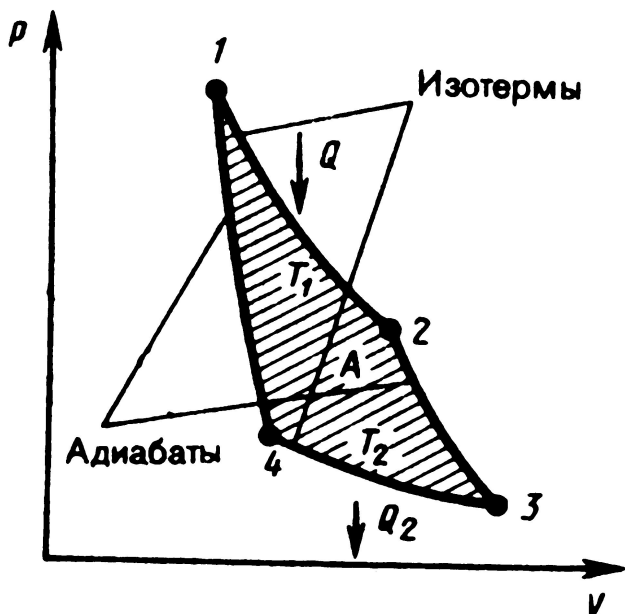


$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \quad (59.1)$$

При адиабатическом расширении 2-3 теплообмен с окружающей средой отсутствует A_{23} и работа расширения совершается за счет изменения внутренней энергии:

$$A_{23} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$$

Количество теплоты Q_2 , отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия A_{34}



$$A_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 \quad (59.2)$$

Работа адиабатического сжатия

$$A_{41} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}$$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса,

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

Она определяется площадью, заштрихованной на рисунке

Термический к.п.д. цикла Карно, согласно (56.2),

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(Q_1 - Q_2)}{Q_1}$$

Применив уравнение (55.5) для адиабат 2-3 и 4-1,

получим $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ и $T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \text{ откуда} \quad (59.3)$$

Подставляя (59.1) и (59.2) в формулу (56.2) и учитывая (59.3), получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (59.4)$$

Для цикла Карно к.п.д. определяется **ТОЛЬКО** температурами нагревателя и холодильника. Для его повышения необходимо увеличивать разность температур нагревателя и холодильника. Например, при $T_1 = 300\text{ К}$ и $T_2 = 30\text{ К}$ имеем $\eta = 0.25$. Если же температуру нагревателя повысить на 100 К , а температуру холодильника понизить на 50 К , то $\eta = 0.5$.

К.п.д. всякого реального теплового двигателя из-за трения и неизбежных тепловых потерь гораздо меньше вычисленного для цикла Карно.

Теорема Карно послужила основанием для установления термодинамической шкалы температур. Сравнивая левую и правую части формулы (59.4), получим

$$T_2 / T_1 = Q_2 / Q_1 \quad (59.5)$$

Для сравнения температур T_1 и T_2 и двух тел необходимо осуществить обратимый цикл Карно, в котором одно тело используется в качестве нагревателя, другой – холодильника. Из равенства (59.5) видно, что отношение температур тел равно отношению отданного в этом цикле количества теплоты к полученному.

Согласно теореме Карно, химический состав рабочего тела не влияет на результаты сравнения температур, поэтому такая термодинамическая шкала температур не связана со свойствами какого-либо определенного термометрического тела.

Однако, практически таким образом сравнивать температуры трудно, так как реальные термодинамические процессы являются необратимыми.