Лекція №8

Другий закон термодинаміки. Колові процеси. Цикл Карно. Коефіцієнт корисної дії теплової машини. Ентропія

Викладач – д.ф.-м.н., доцент Шкурдода Ю.О.

Суми 2021

Другий закон термодинаміки. Колові процеси. Цикл Карно. Коефіцієнт корисної дії теплової машини. Ентропія

1. Рівняння Майєра
2. Адіабатний процес. Рівняння Пуассона
3. Коловий процес. Оборотні і необоротні процеси
4. Коефіцієнт корисної дії теплових машин
5. Цикл Карно та його ККД
6. Ентропія
7. Другий закон термодинаміки

Рівняння Майєра

U = f(T, V) (8.1)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (8.2)$$

Оскільки $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V\, dT,$$

$$C_V = \left(\frac{\partial' Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

$$d'Q = C_V\, dT + p dV. \quad \textbf{(8.3)}$$

Для ізобарного процесу $pdV = RdT$. Тоді з рівняння **(8.3)** $p = \text{const}$ дістаємо

$$d'Q = C_V\, dT + RdT. \quad \textbf{(8.4)}$$

$$\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = C_p = C_V + R \quad \textbf{(8.5)}$$

- Рівняння Майєра

Рівняння Майєра

Рівняння (8.5) називається *рівнянням Майєра* і воно показує, що величина C_p завжди більша C_V за величину на величину універсальної газової сталої *R*. Це пояснюється тим, що під час нагрівання газу при сталому тиску потрібна додаткова кількість теплоти на виконання роботи розширення газу, оскільки сталість тиску забезпечується збільшенням об’єму газу.

Величини C_p і C_V визначаються числом ступенів вільності молекули газу:

$$C_V = \frac{i}{2}R \quad \textbf{(8.6)} \qquad C_p = \frac{i+2}{2}R \quad \textbf{(8.7)}$$

Адіабатний процес. Рівняння Пуассона

Процес, який відбувається без обміну теплотою $(\delta Q = 0)$ між термодинамічною системою і зовнішнім середовищем, називається *адіабатним процесом*. Цей процес не є ізопроцесом, оскільки при його протіканні змінюються всі параметри ідеального газу (*p, V, T*).

Адіабатний процес у ТС можна здійснити тоді коли або систему оточують адіабатною оболонкою, або зміна параметрів у ТС відбувається настільки швидко, що процес теплообміну між ТС і зовнішнім середовищем практично не відбувається (швидкоплинний процес).

$$dU + \delta A = 0 \quad \textbf{(8.8)}$$

$$-C_V dT = RT\frac{dV}{V}, \text{ або } \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} \quad \textbf{(8.9)}$$

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}}.$$

p=RT/V

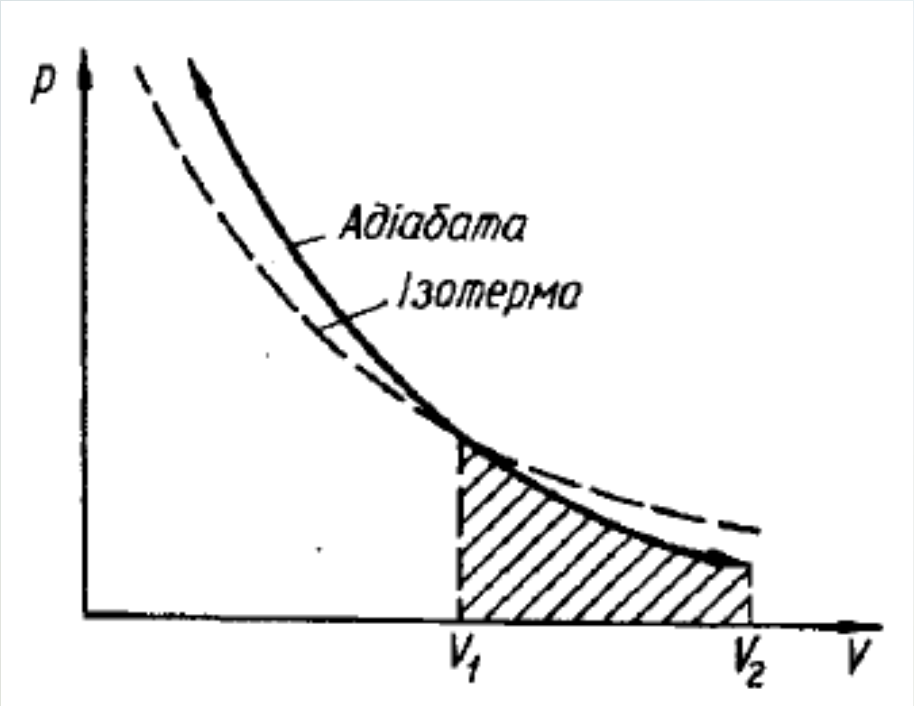
Оскільки $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$, де $R = C_p - C_V$ і $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, то

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad \textbf{(8.10)}$$

Адіабатний процес. Рівняння Пуассона

де $\gamma = C_p / C_V$ називають *показником адіабати*, який дорівнює: $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$

Числові значення адіабатної сталої для ідеального газу можуть набувати таких значень: $\gamma = 1{,}67$ (*i=3*, одноатомний газ), $\gamma = 1{,}40$ (*i=5*, двоатомний газ), $\gamma = 1{,}33$ (*i=6*, для триатомного та багатоатомного газу).



Схематичне зображення ізотермічного та адіабатного процесів

Тангенс кута нахилу адіабати в γ разів більший, ніж в ізотермі. Це пояснюється тим, що при адіабатному стисненні тиск газу збільшується не лише внаслідок зменшення його об’єму, як при ізотермічному стисненні, а й внаслідок збільшення температури. При адіабатному розширенні газу температура газу знижується і тому тиск зменшується швидше, ніж при ізотермічному розширенні.

Роботи, яка виконується ТС при адіабатному процесі

$$A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) \qquad \textbf{(8.10)}$$

Враховуючи, що $C_V = R/(\gamma - 1)$ з формули (8.10) та рівнянь Пуассона, роботу ТС при адіабатному процесі можна записати у таких формах:

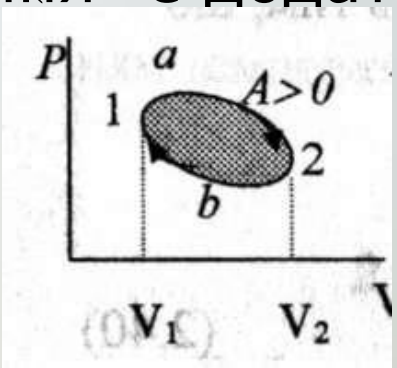
$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \cdot \begin{cases} 1 - \dfrac{T_2}{T_1}, \\ 1 - \left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}, \\ 1 - \left(\dfrac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}. \end{cases} \qquad \textbf{(8.11)}$$

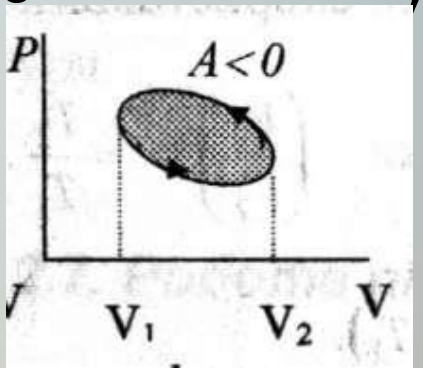
Робота, яка здійснюється газом при адіабатному розширенні (заштрихована область на рис), менша у порівнянні з ізотермічним розширенням газу. Це обумовлено тим, що при адіабатному розширенні газ охолоджується, тоді як при ізотермічному – температура підтримується сталою за рахунок підведення еквівалентної кількості теплоти із зовнішнього середовища.

Коловий процес. Оборотні і необоротні процеси

- Теплова машина – це пристрій, який використовує теплову енергію для здійснення механічної роботи і вона складається з нагрівача температурою T1 (передає тепло двигуну), холодильника температурою T2 (охолоджувачем є навколишнє середовище) та робочого тіла і для роботи теплової машини потрібен замкнений цикл.
- *Коловим процесом* або *циклом* називається процес, під час якого система, пройшовши через низку станів, повертається у вихідний. На діаграмі процесів цикл зображується за допомогою замкненої кривої. Тіло, яке здійснює коловий процес і обмінюється енергією з іншими тілами, *називається робочим тілом*. Зазвичай таким тілом є газ. Цикл, здійснюваний ідеальним газом, можна розбити на процеси розширення (1-2) і стиснення (2-1) газу. Робота розширення $(dV > 0)$ є додатною $(dV < 0)$, а робота стиснення є від'ємною .
- Робота, виконувана газом за цикл дорівнює:

$$A = \int_{1a}^{2} pdV + \int_{2b}^{1} pdV = A_{1-2} - A_{2-1} \qquad \textbf{(8.12)}$$





Коловий процес. Оборотні і необоротні процеси

• Якщо цикл відбувається за годинниковою стрілкою, то протягом циклу виконується додатна робота. Такий цикл називається *прямим.* Якщо ж цикл відбувається проти стрілки годинника, то протягом циклу виконується від'ємна робота. Такий цикл називається *оберненим*.

• Прямий цикл використовується у теплових двигунах. Обернений цикл використовується у холодильних машинах, у яких за рахунок роботи зовнішніх сил теплота переноситься до тіла з вищою температурою.

• Здійснивши цикл, робоча речовина (газ) повертається у вихідний стан. Тому внутрішня енергія за цикл не змінюється: $\Delta U = 0$. Кількість тепли Q, наданої робочому тілу за цикл, дорівнює $Q = Q_1 - Q_2$, де Q_1 – тепло, отримуване робочим тілом від нагрівача при розширенні, а Q_2 – тепло, віддане холодильнику при стисненні. Тоді:

(8.13)

$$A = Q_1 - Q_2 .$$

Коефіцієнт корисної дії (ККД) теплових машин

- Кожна теплова машина характеризується коефіцієнтом корисної дії (ККД), який визначається як відношення роботи , виконаної робочим тілом у прямому коловому процесі, до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівача:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \qquad \textbf{(8.14)}$$

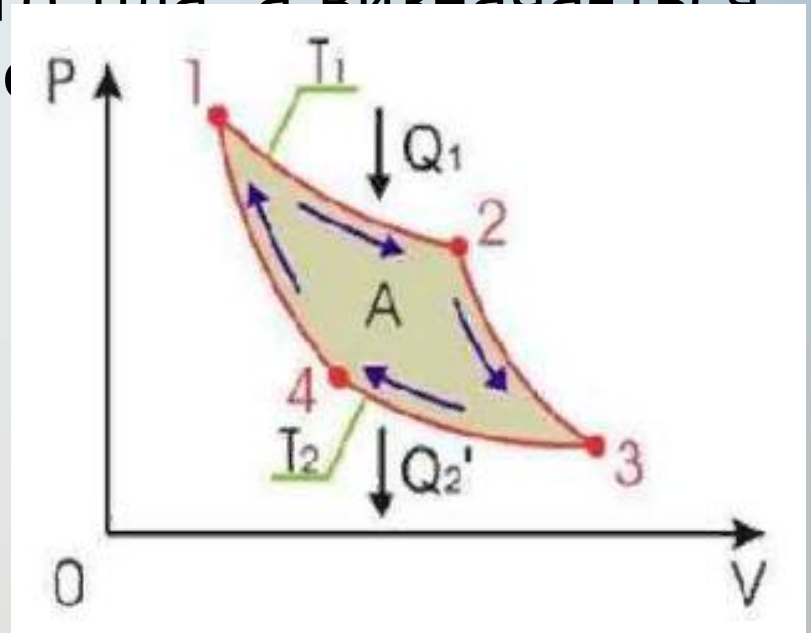
- Колові процеси поділяють на *оборотні і необоротні*. Нехай ТС переходить із деякого стану 1 у стан 2, проходячи через послідовність проміжних станів. Якщо можливо провести обернений процес із кінцевого стану 2 у початковий 1 таким чином, щоб система пройшла через усі проміжні стани прямого процесу, то такі процеси називаються *оборотними.* При оборотних процесах у оточуючому середовищі та у самій системі не відбуваються ніякі зміни. Необоротні процеси - це ідеалізація реальних процесів, оскільки в дійсності усі процеси у природі є необоротними.

Цикл Карно та його ККД

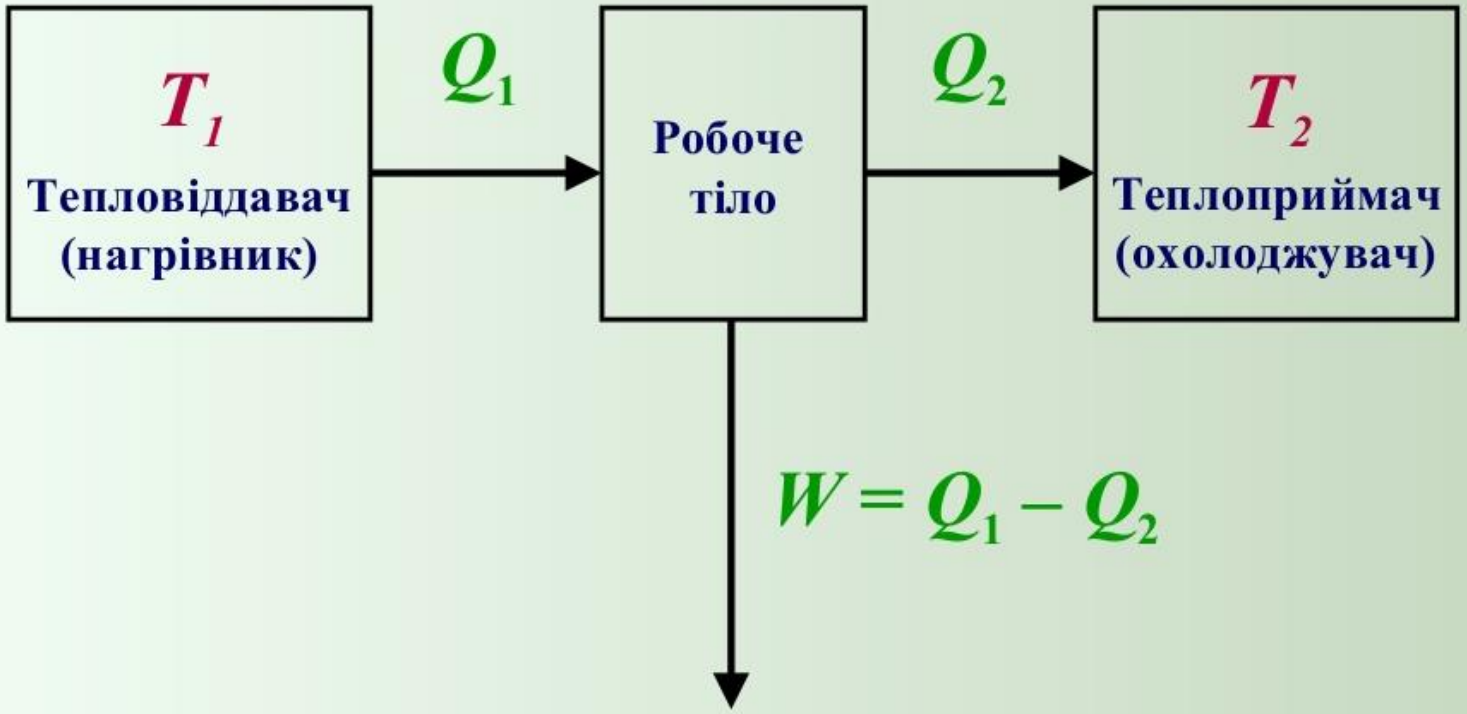
• Поміж різних колових процесів важливе значення у термодинаміці має цикл Карно. Це оборотний цикл, здійснюваний тілом, яке має теплообмін із двома тепловими резервуарами нескінченно великої місткості з температурами T_1 і T_2, причому $T_1 > T_2$ і такий, що складається з 2 ізотерм і 2 адіабат.

• Карно теоретично обґрунтував (теорема Карно), що з усіх періодично діючих теплових машин, найбільший ККД мають оборотні машини, причому ККД не залежить від природи робочого тіла, а визначається лише температурою нагрівача T_1 і температур

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \textbf{(8.15)}$$



Робота теплової машини ($T_2 < T_1$)



Ентропія

- Відношення Q/T називається *зведеною кількістю теплоти*. На основі останнього співвідношення можна сказати, що сума зведених теплот при будь-якому оборотному процесі дорівнює нулю:

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

або в диференціальній формі:

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

- Із рівності нулю інтеграла по замкненому контуру випливає, що підінтегральний вираз $\delta Q / T$ є *повним диференціалом* деякої функції, яка визначається лише станом системи і не залежить від процесу, яким система прийшла у цей стан. Однозначна функція стану, повний диференціал якої визначається виразом

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad [S] = \text{Дж/К} \qquad \textbf{(8.16)}$$

називається *ентропією* тіла

Фізичний зміст ентропії

- Розглянемо фізичний зміст ентропії. Із формули

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

для ККД ідеальної теплової машини Карно випливає, що для отримання найбільшої роботи температура нагрівача має бути якомога вищою. Передана нагрівачем робочому тілу кількість теплоти є додатною величиною, отже, зміна ентропії теж буде додатною – ентропія робочого тіла зростає. Якщо передача теплоти відбувається при нижчій температурі нагрівача, то ККД буде нижчим, а зростання ентропії більшим, оскільки у виразі для ентропії температура входить до знаменника. Отже більшому зростанню ентропії відповідає зменшення ККД, зменшення цінності нагрівача як джерела роботи. Тому ентропію можна розглядати як міру знецінення енергії тіла.

Другий закон термодинаміки

- Існують численні формулювання другого закону термодинаміки. Наведемо деякі з них:
- теплота не може самочинно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого (формулювання Клаузіуса);
- вічний двигун другого роду неможливий, де під вічним двигуном другого роду розуміють машину, яка виконувала б роботу лише за рахунок охолодження навколишнього середовища;
- ентропія замкненої системи не може зменшуватися.

Перший закон термодинаміки, виражаючи закон збереження і перетворення енергії, не дає змоги встановити напрям перебігу термодинамічних процесів. Можна уявити безліч процесів, що не суперечать першому закону, в яких енергія зберігається, а у природі вони не здійснюються. Наприклад, нагріте тіло, поміщене на шматок льоду, може його розтопити, але обернений процес спонтанно

II Закон термодинаміки

II закон термодинаміки для зворотних процесів

■ Із експериментів випливає, що кожну систему можна характеризувати деякою величиною S, яка зберігається при адіабатичних процесах і є однозначною функцією стану – ***ентропією.***

■ Ентропія, як і внутрішня енергія може бути визначена лише з точністю до деякої константи.

■ При дослідженні термодинамічних процесів нас буде цікавити зміна ентропії. Ентропія є адитивною величиною: ентропія складної системи рівна сумі ентропій всіх її однорідних частин $S = S_1 + S_2$.

■ Неможливо створити такі періодично діючі пристрої, які б виконували роботу тільки за рахунок відбору теплоти від одного і того ж джерела. Ніякі дві адіабати не можуть перетинатися. Отже, одному і тому ж стану відповідає тільки одне значення функції S(P,V) .

II Закон термодинаміки

Ентропія **(*S*)** – міра безпорядку (невпорядкованості) системи, яка прямує до *max* (уведена Р. Клаузіусом)

Її називають елементарною приведеною теплотою процесу.

Ентропія – функція стану системи, яка вимірюється у Дж/(моль·К)

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

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

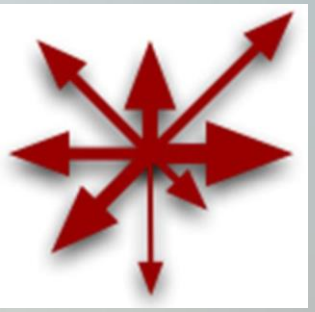
ІІ Закон термодинаміки

Неможливим є такий процес, єдиним результатом якого є виконання роботи, еквівалентної кількості теплоти, отриманої від зовнішніх тіл.

Тобто, процес перетворення енергії впорядкованого руху тіла як цілого у енергію невпорядкованого руху частинок з яких воно складається є необоротним.

Енергія впорядкованого руху → енергія невпорядкованого руху (кінетична цілого тіла у внутрішню) без будь-яких додаткових процесів.

Але зворотній перехід енергії невпорядкованого руху у енергію впорядкованого руху не може бути єдиним результатом термодинамічного процесу.



II Закон термодинаміки

Робота необоротного процесу менша за роботу оборотного процесу. А зміна внутрішньої енергії – однакова.

Теплота необоротного процесу менша за теплоту оборотного процесу.

$$\frac{\delta Q_{оборот}}{T} > \frac{\delta Q_{необорот}}{T} \qquad dS > \frac{\delta Q_{необорот}}{T}$$

Аналітичний вираз *II* закону термодинаміки

для оборотних та необоротних процесів:

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

Ентропія ізольованої системи

- в оборотних процесах не змінюється ($S_2 = S_1$)
- в необоротних (самодовільних) – збільшується ($S_2 > S_1$)
- самовільний процес прямує до рівноважного стану (ентропія досягає максимуму)

II Закон термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta W$$ *(I закон термодинаміки для оборотного процесу)*

Враховуючи, що

$$\delta Q = TdS, \quad dU = C_V\, dT, \quad \delta W = pdV,$$

одержуємо:

$$TdS = C_V\, dT + pdV,$$

звідки:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + p\frac{dV}{T}.$$

II Закон термодинаміки

$$p = \frac{RT}{V}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

Інтегруючи це рівняння в інтервалі від T_1 до T_2, отримуємо:

$$S_2 - S_1 = C_V \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

II Закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки носить статистичний характер, тобто застосовується для систем, що складаються з великого числа частинок.

Один термодинамічний стан, що характеризується тиском, об'ємом, температурою може відповідати різним положенням молекул у просторі і різним розподілом енергії між ними.

II Закон термодинаміки

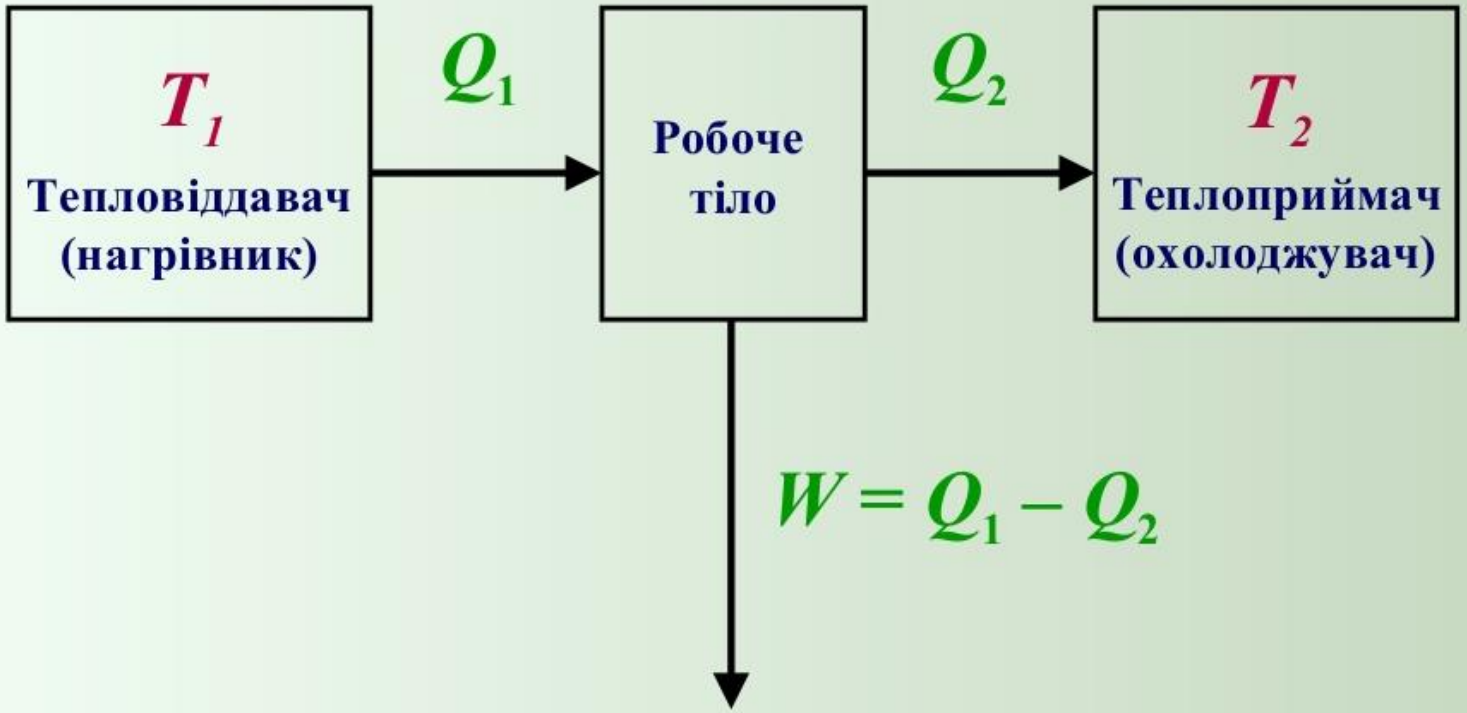
Кількісна залежність між ентропією і термодинамічною ймовірністю стану системи виражається рівнянням Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де W – термодинамічна ймовірність стану системи, k – стала Больцмана.

II Закон термодинаміки

Робота теплової машини ($T_2 < T_1$)



II Закон термодинаміки

Відношення кількості виконаної роботи до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівника — *термодинамічний коефіцієнт корисної дії* η *(к.к.д.):*

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Розглянувши цикл Саді Карно, на якому заснована робота теплової машини, отримуємо:

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

II Закон термодинаміки

максимальне значення η залежить лише від температури нагрівника та охолоджувача

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

III Закон термодинаміки

Експериментально встановлено, що при T1 → 0 величина S(V, T1) не залежить від об'єму: S(V, 0) = S_0.

Принцип Нернста (Вальтер Герман Нернст - Нобелівська премія в області хімії 1920 р.) або III закон термодинаміки:

при наближенні температури до абсолютного нуля T → 0 ентропія S прямує до скінченої границі S_0, що не залежить ні від тиску, ні від густини або складу системи .

Ентропія однорідної системи:

$$S(V,T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T}\,dT + S_0,$$

$$S(P,T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T}\,dT + S_0,$$

де C_P – теплоємність системи при сталому тиску. Оскільки, на досліді завжди вимірюється тільки різниця ентропій, то граничне значення ентропії можна взяти рівним нулю $S_0 = 0$.