Историческая формулировка Второго закона. Цикл Карно.

П. стр. 41-47, Э. стр.165-172, Е. стр. 67-72

1. Исторические формулировки второго закона.

Набирается полтора десятка таких формулировок. Обычно это экспериментальные факты, которые превращены в аксиомы. Эти аксиомы запрещают некоторые процессы в нашей природе. Многие формулировки начинаются со слова «невозможно». «Невозможно» - значит, никогда не наблюдалось экспериментально, хотя эксперименты проводились множество раз. Различные формулировки Второго закона эквиваленты. Если одну (любую) формулировку считать аксиомой, то остальные становятся теоремами. Их можно доказать.
Вспомним формулировку Второго закона из лекции 4. Назовем эту формулировку «нашей»:
«Существует функция состояния, называемая энтропией. Полный дифференциал энтропии определяется формулой

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \geq 0 \qquad (1)$$

где $\delta S_i \geq 0$ - *называется производством энтропии, а,* δQ - *это тепло вносимое или удаляемое из системы».* Для изменения энтропии при переходе системы из состояния (1) в состояние (2), можно записать

$$\int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(1)}^{(2)} \delta S_i$$

Теперь возвращаемся к историческим формулировкам.

1.1 *Клаузиус: «Невозможен самопроизвольный переход тепла от менее нагретой части изолированной системы к более нагретой».*

Посмотрим на рис.1. В изолированной системе есть области с бóльшей и меньшей температурой, T(1) > T(2). Происходит перенос количества тепла δQ из одной области в другую. Изменение энтропии изолированной системы равно производству энтропии, поэтому, при подобном переносе

$$dS = \delta S_i = -\frac{\delta Q(1)}{T_1} + \frac{\delta Q(2)}{T_2} \geq 0$$

Очевидно, что $-\delta Q(1) = \delta Q(2)$. Если процесс переноса самопроизволен, то $dS \geq 0$ и должно быть T(1) > T(2). Перенос тепла обозначенный голубой стрелкой может идти самопроизвольно. Клаузиус постулирует: «Переход тепла по красной стрелке невозможен». Это подтверждает и наша формулировка.

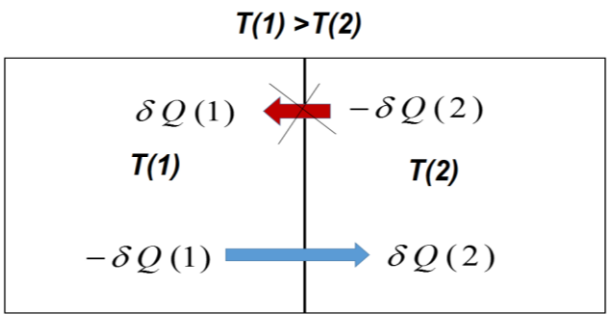


Рис. 1. Постулат Клаузиуса. Изолированная система состоит из двух частей: более нагретой (1) и менее нагретой (2). Тепло может самопроизвольно переходить только из области (1) в область (2).

1.2. Томпсон (Кельвин) *«Невозможно построить периодически действующую машину, которая бы только охлаждала тепловой резервуар и производила бы механическую работу»*.

Постулат Томпсона описывает действие воображаемого устройства, превращающего теплоту в работу (рис.2). Устройство состоит из двух частей: *Источника тепла* и *Рабочего тела*. Рабочее тело – это есть сама машина. Из источника берется тепло Q и передается рабочему телу. В рабочем теле происходит процесс, и тепло полностью превращается в работу. Томпсон рассматривает круговой процесс в рабочем теле. Он называет свое устройство «периодически действующей машиной». Принимая тепло, машина находится в состоянии (1) и возвращается в это состояние (1), превратив тепло в работу. Рабочее тело готово к принятию новой порции тепла. Поскольку процесс в рабочем теле начинается и заканчивается в одном состоянии, должно быть, $\Delta U = 0 = Q + W$, $Q = -W$. Работа устройства Томпсона согласуется с Первым законом термодинамики. Однако, Томпсон постулирует: *«Такая машина не существует»*. Покажем, что работа машины Томпсона несовместима и с «нашей» формулировкой Второго закона. Рассмотрим рабочее тело, как систему. В ней совершается круговой процесс. Посчитаем изменение энтропии в этом процессе. Энтропия изменяется за счет внесения в систему положительного тепла Q, и, возможно, за счет производства энтропии:

$$\int_{(1)}^{(1)} dS = \int_{(1)}^{(1)} \frac{Q}{T} + \int_{(1)}^{(1)} \delta S_i \qquad (3)$$

Энтропия – функция состояния, и должно быть $\int_{(1)}^{(1)} dS = 0$. С другой стороны, поскольку первое слагаемое в правой части (3) положительно, а второе – неотрицательно, то $\int_{(1)}^{(1)} \frac{Q}{T} + \int_{(1)}^{(1)} \delta S_i > 0$. Таким образом, равенство (3) невыполнимо. Существование машины Томпсона запрещено Вторым законом в «нашей» формулировке. Само утверждение Томпсона является известной формулировкой Второго закона.

Итак, нельзя добиться полного превращение тепла в работу с помощью повторяющегося циклического процесса.

Заметим, что устройство Томпсона может осуществлять обратный процесс: полностью превращать работу в тепло. В этом случае, $\Delta U = 0 = Q + W$, $-Q = W$ по Первому закону, но равенство (3) выполнимо. По-прежнему, левая часть равна нулю $\int_{(1)}^{(1)} dS = 0$, но может быть равна нулю и правая. Теперь первое слагаемое в правой части отрицательно, а второе - может быть положительно (процесс в рабочем теле неравновесный и сопровождается производством энтропии), и, тогда может быть

$$\int_{(1)}^{(1)} \frac{Q}{T} + \int_{(1)}^{(1)} \delta S_i = 0$$

Периодически действующая машина – это т.н. вечный двигатель «второго рода», который берет тепло из окружающей среды и полностью превращает его в работу.

При формулировке Второго закона можно взять за основу аксиому о невозможности самопроизвольного перехода тепла от менее нагретого тела к более нагретому и доказать существование функции состояния S (энтропии) для любой системы. Такой набор лемм и теорем предложили Карно и Клаузиус.
Классическая формулировка Карно-Клаузиуса – весьма громоздкая процедура. Здесь мы ограничимся лишь несколькими замечаниями о работе цикла Карно. Этот цикл сыграл существенную роль в истории Второго закона.

Цикл Карно – это циклический процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (Рис.1). Пусть этот процесс совершается квазистатически (т.е. равновесно) над идеальным одноатомным газом.

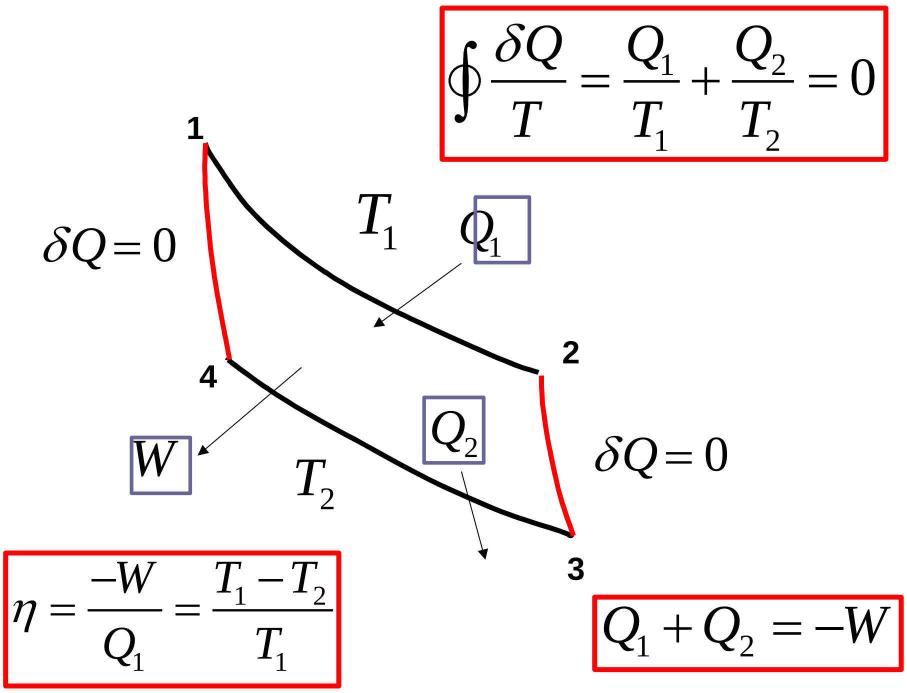


Рис.1. Цикл Карно.

Тогда на изотермическом участке $(1 \to 2)$ в систему вносится тепло Q_1. На изотермическом участке $(3 \to 4)$ из системы выводится тепло Q_2. На адиабатических участках система не обменивается теплом с окружающей средой. Для всего цикла посчитаем интеграл по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = R\ln\frac{V_2}{V_1} + R\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (1)$$

Выражение справа следует из формул для изотермического расширения-сжатия идеального газа.
Адиабаты у идеального газа описываются уравнением

$$pV^{\gamma} = const = RTV^{\gamma-1};$$

$$TV^{\gamma-1} = const *$$

Пары точек (1) и (4), а также (2) и (3) находятся каждая на одной адиабате.
Для одноатомного идеального газа γ не зависит от температуры, поэтому

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

Отсюда получаем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4};\ \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Таким образом, для нашего цикла из уравнения (1) следует:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q(1)}{T_1} + \frac{Q(2)}{T_2} = 0 \qquad (2)$$

Мы видим, что для квазстатического цикла Карно с одноатомным идеальным газом можно определить функцию состояния S, энтропию, изменение которой определяется соотношением

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad (3)$$

Теперь попробуем определить энтропию для более широкого круга систем.
Введем *коэффициент полезного действия (КПД) цикла Карно,* η.
КПД равно работе, произведенной циклом (двигателем!), деленной на подведенную к циклу теплоту:

$$-\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \eta \qquad (4)$$

Равенство числителей непосредственно следует из Первого закона. Для нашего цикла с идеальным газом из (2) получаем

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1},\ \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (5)$$

В нашем примере (одноатомный идеальный газ), коэффициент полезного действия определяется только температурами изотерм, т.е. температурами «нагревателя» и «холодильника» (см. рисунок 1)

Далее было доказано следующее утверждение:
«*КПД любого обратимого (квазистатического) цикла Карно определяется по формуле*

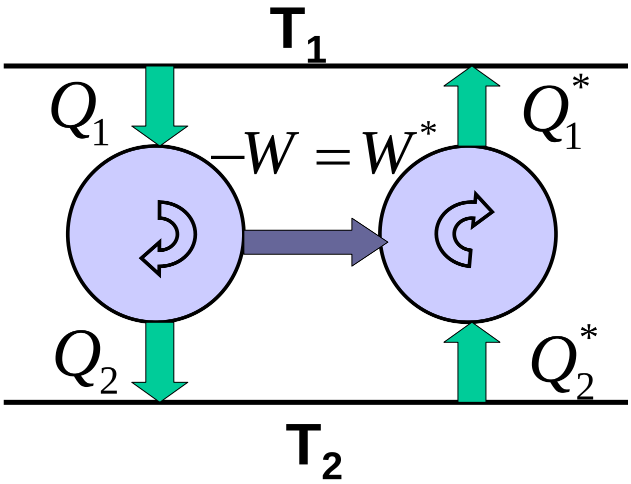
$\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$»

Теперь в цикле Карно работает не одноатомный идеальный газ, а любое вещество.

Доказательство основывается на аксиоме, согласно которой *«невозможен некомпенсированный перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому»*.
Пусть у нас есть два обратимых цикла Карно (рис.2). Первый –цикл Карно с «одноатомным идеальным газом», другой – «произвольный цикл Карно». Циклы работают от одного нагревателя T_1 и отдают тепло одному холодильнику T_2. КПД первого двигателя рассчитывается по формуле (5). Пусть у второго цикла КПД меньше, чем у первого, т.е.

$$\frac{-W}{Q_1} > \frac{-W^*}{Q_1^*}. \qquad (6)$$

Соединим два таких цикла в одну машину, как показано на рис.2.



$$\boxed{\eta > \eta^* \ (?) \quad \to \ > -Q_1^* > Q_1 \ (??)}$$

Рис.2. Два обратимых цикла Карно работают от общих нагревателя и холодильника. У них должен быть одинаковый КПД!

Первый двигатель, с б*о*льшим КПД, работает в прямом направлении, второй двигатель работает в обратную сторону, за счет первого. Он берет тепло при низкой температуре T_2 и отдает ее при температуре T_1. Работа здесь затрачивается, а не производится. Двигатели работают совместно таким образом, что $-W = W^*$. Второй двигатель использует тепло, отдаваемое первым двигателем, $-Q_2 = Q_2^*$

Решая неравенство (6) в нашем случае, получаем

$$-Q_1^* > Q_1 \qquad (7)$$

Это означает, что единственным результатом работы двух двигателей является перенос тепла от более низкой температуры T_2 к более высокой температуре T_1, т.е. от тела менее нагретого, к более нагретому, что противоречит нашему постулату. Если КПД

второго двигателя больше, чем у цикла Карно с идеальным газом, то на рис.2 двигатели нужно соединить в обратном порядке, и неравенство (7) будет вновь получено. Следовательно, наше предположение о том, что КПД двух обратимых двигателей Карно могут быть различны, неверно.
КПД всех обратимых двигателей Карно, работающих между нагревателем T_1 и холодильником T_2 одинаков, и следовательно, может быть рассчитан по формуле (5), выведенной для одноатомного идеального газа. Отсюда следует, что существует функция состояния, называемая “энтропией”, изменение которой для любых обратимых циклов Карно можно рассчитать по формуле (5).

Затем было доказано, что любой обратимый циклический процесс можно себе представить как сумму нескольких циклов Карно. Отсюда следует, что энтропия является функцией состояния уже для любого обратимого процесса. Оставалось доказать, что энтропия сохранит свои свойства и для необратимых процессов тоже. Это было сделано. Следовательно, энтропия является функцией состояния для любых систем. Ее изменение рассчитывается по соотношению (3), а для необратимых процессов работает неравенство Клаузиуса

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{8}$$

Объединяя (3) и (8) можно записать

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}; \qquad \text{или} \qquad dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i \tag{9}$$

Итак, мы видели, что опираясь на аксиому о невозможности некомпенсированного переноса тепла от менее нагретого тела к более нагретому, можно доказать существование функции состояния энтропии.
Рациональным кажется и другой подход. Можно принять за аксиому сразу само существование энтропии, определяемой уравнениями (3),(8),(9). По этому пути мы пошли в наших лекциях.
Заметим, что в обоих случаях нельзя обойтись без аксиом!

Цикл Карно – абсолютный термометр.

Цикл Карно можно использовать для строгого определения понятия абсолютной температуры. Мы показали, что КПД любых обратимых двигателей Карно определяется температурами холодильника и нагревателя. Поэтому

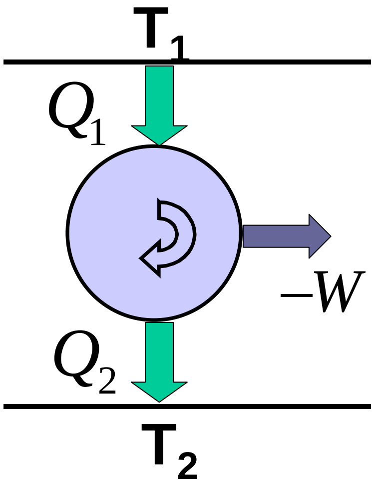
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta; \quad T_2 = T_1 \times (1 - \eta) \tag{10}$$

(см. Рис.3)

Выберем в качестве T_1 температуру тройной точки воды. Договоримся, что $T_1 = 273.15$. Тогда, измеряя КПД любого обратимого цикла Карно, однозначно найдем T_2 для всех $T_2 < T_1$ Температура T_2, при котором КПД равняется максимальной величине, т.е. единице – это ноль по абсолютной шкале. Для температур, больших $273{,}15\ K$, температуру тройной точки воды следует взять в качестве температуры холодольника, T_2, и измерять T_1 , т.е.

$$T_1 = \frac{T_2}{(1-\eta)} \tag{11}$$

Показания термометра –обратимого цикла Карно совпадают с показаниями газового термометра (см. Лекцию 1). Они не зависят от вещества, которое работает в этом цикле. В газовом термометре используется идеальный газ, а в обратимом цикле Карно рабочее вещество может быть любым! Измерения температуры по уравнениям (10), (11) основаны на *абсолютном свойстве*, присущем всем веществам. Это делает цикл Карно (на бумаге!) *абсолютным* термометром для измерения любых температур. Для практических измерений он не применяется.



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

$$T_2 = T_1(1-\eta)$$

Рис. 3. Измерение абсолютной температуры T_2 с помощью КПД обратимого цикла Карно.