

Кръгов, обратим и необратим процес. Топлинни машини. Цикъл на Карно. Коефициент на полезно действие на топлинна машина. Втори принцип на термодинамиката. Ентропия. Изменение на ентропията при термодинамичните процеси

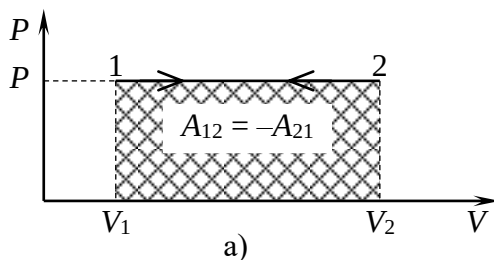
Кръгов процес. Топлинни машини. Обратим и необратим процес

Законът за запазване на енергията, на който се основава първият принцип на термодинамиката, не разрешава да получим повече енергия от тази, която сме внесли в системата, ако самата система не намалява енергията си. Той обаче не забранява преобразуването на енергия от един вид в друг. Тъй като повечето опити за използването на различните видове енергия са свързани с преобразуването в механична работа, именно първият принцип на термодинамиката ни подсказва начин, по който можем да използваме един от най-разпространените видове енергия – топлината. Чрез такива разсъждения се е стигнало до откриване на принципа на топлинната машина в средата на 18 век – ако предадем определено количество топлина Q на дадена термодинамична система (идеален газ), той може да извърши определена работа A при разширяването си, т.е. това е устройство, което преобразува топлинната енергия в механична работа.

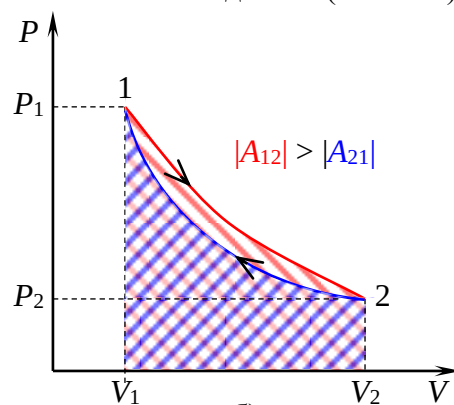
Асансьор ...

Газът обаче не може да се разширява безкрайно – ако искаме машината да върши някаква полезна работа, трябва да намерим начин да върнем работното тяло (в случая газът) в началното му състояние. Такъв термодинамичен процес се нарича кръгов (или цикличен) – работното тяло, което разглеждаме, преминава през различни термодинамични състояния и се връща отново в изходното (начално) състояние. Това обаче е

свързано с намаляване на обема на газа – той върши отрицателна работа (т.е. ние вършим работа за свиването му). Напр. ако загреем дадено количество газ (предадем му количество топлина) изобарно (фиг. 1а), той ще се разшири и ще извърши работа $A_{12}=P(V_2-$



а)



фиг. 1

б)

$V_1)$. Ако ние използваме същия изобарен процес при свиването му, ще извършим точно същата по големина работа върху газа (следователно газът ще извърши същата по големина работа, но с обратен знак $A_{21}=P(V_1-V_2)$), т.е. при този кръгов процес ние не печелим нищо, тъй като общата работа, извършена от газа е нула – $A_{12}=-A_{21}$, $A_{121}=A_{12}+A_{21}=0$. Ако обаче газът извършва различни процеси при преходите от състояние 1 до състояние 2 и обратно в 1 (фиг.1б), е възможно пълната работа на газа за този цикъл да е положителна ($A_{121}=A_{12}+A_{21}>0$). На подобен принцип – извършване на кръгов (цикличен) процес чрез различни термодинамични процеси (най-често изопроцеси) – се основава действието на топлинните машини. С други думи, топлинната машина е устройство, което преобразува топлинната енергия в механична работа, чрез кръгов термодинамичен процес.

От друга страна всички термодинамични процеси могат да се разделят на два основни типа – обратими и необратими. Обратим е този процес, при който е възможно връщането на работното тяло от крайното в началното състояние точно по същия път и без настъпващи изменения в околната среда. При този процес, когато тялото се върне в изходното състояние, всички тела, с които то е взаимодействало, също трябва да се върнат в началните си състояния. Като пример за такъв процес може да разгледаме газ, поставен в цилиндър с подвижно бутало. Ако увеличим температурата на газа с ΔT , той ще се разшири и ще измести буталото, ако след това го охладим и намалим температурата му с ΔT , той ще се върне в изходното си състояние. Това се изпълнява обаче само ако пренебрегнем силите на триене и съпротивление, при които загубите на топлина са необратими. Строго обратими процеси в природата не съществуват. Това са идеализирани процеси, при които силите на триене и съпротивление не се вземат под внимание. Процесите, които не отговарят на условието за обратимост, се наричат необратими. При тях работното тяло не се връща в изходното състояние, т.е. в околната среда нещо се променя. Примери

за необратими процеси са отдаването на количество топлина от по-топлите към по-студените тела, смесването на два газа с различни концентрации и др.

Парфюм в стая ...

Основната разлика между обратимите и необратимите процеси е посоката, в която те могат да протичат. Обратимият процес се осъществява еднакво лесно в две противоположни посоки, наречени права и обратна. При необратимите процеси двете посоки не са равностойни. Всеки необратим процес протича спонтанно в една определена посока, която се нарича естествена. Обратната посока на необратимия процес, в която той никога не протича от само себе си, се нарича неестествена. В зависимост от посоката, в която протичат, необратимите процеси биват естествени и неестествени. Естествени процеси са дифузията, топлопроводността, намаляването на скоростта на дадено тяло под действието на силата на триене и др. Неестествени процеси са преминаването на топлина от по-студено към по-топло тяло, свиването на газовете, разделянето на газова смес на съставните ѝ компоненти и др.

Разгледаните примери показват, че естествените процеси протичат спонтанно, докато неестествените могат да се осъществят само чрез външна намеса. Всички процеси в природата са необратими и естествени.

Цикъл на Карно. Коефициент на полезно действие на топлинна машина

Ще разгледаме принципното устройство на топлинна машина (фиг. 2а) на базата на идеализираният кръгов процес, предложен от френския инженер Карно. Изучавайки теоретично кръговите процеси, той достига до извода, че най-изгоден за практическо приложение е обратимият кръгов процес, който се състои от два изотермни и два адиабатни процеса, тъй като такъв цикличен процес има най-голям коефициент на полезно действие, т.е. най-голяма част от предадената топлина се превръща в полезна работа. Графиката на такъв цикъл в **P-V** диаграма е представена на **фиг. 2б** (1–2 и 3–4 са изотермни процеси при температури съответно T_1 и $T_2 < T_1$, а 2–3 и 4–1 са двата адиабатни процеса).

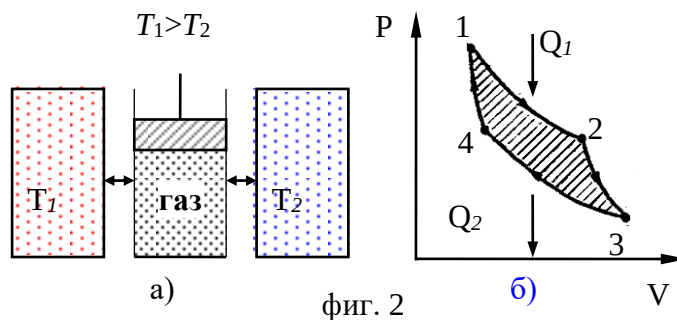
Нека определено количество газ се намира в идеално изолиран съд с подвижно бутало (фиг. 2а) при температура T_1 , с налягане P_1 и обем V_1 (това отговаря на състояние 1 на графиката на фиг. 2б). Когато поставим съда в топлинен контакт с много голям резервоар със същата температура T_1 , газът ще получи количество топлина Q_1 от резервоара и ще извърши процес на изотермно разширение 1–2, при което обемът му ще се повиши до стойност V_2 , а налягането му ще се понижи до P_2 . Ако в този момент отделим съда от резервоара, той ще продължи да се разширява, но адиабатно (без топлообмен с околната среда) до състояние 3. При адиабатното разширение намаляват и температурата и налягането на газа и параметрите му в 3 ще бъдат P_3 , V_3 , T_2 . От състояние 3 в състояние 4 газът извършва още един изотермен процес – свиване, като съдът с газа се поставя в топлинен контакт с друг много голям резервоар, с температура $T_2 < T_1$, на когото при охлаждането предава количество топлина Q_2 . Параметрите му в 4 ще бъдат P_4 , V_4 , T_2 . Тогава съдът се отделя от втория резервоар и извършва още един адиабатен процес 4–1 (свиване), при което се връща в началното си състояние 1. Така цикълът е завършен, а полезната работа A , извършена от газа, можем да пресметнем като площта, заштрихована на фиг. 2б.

Парна машина, ДВГ, ядрен реактор ...

Коефициент на полезното действие η на една топлинна машина се нарича отношението на полезната работа A , извършена от машината при един цикъл, към количеството топлина Q_1 , постъпило в съда с газ от нагревателя, за този цикъл. Така, за коефициента на полезно действие на идеална топлинна машина, работеща по идеалния цикъл на Карно, получаваме:

$$(1) \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}}{Q_1}.$$

Работата на газа при всеки един от процесите в цикъла ще пресметнем по формулите, получени за изотермен и адиабатен процес:



$$\begin{aligned}
A_{12} &= \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \\
A_{23} &= -\frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1) \\
(2) \quad A_{34} &= \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_2 \\
A_{41} &= -\frac{m}{\mu} R(T_1 - T_2) = -A_{23}
\end{aligned}$$

Като заместим (2) в (1) получаваме:

$$(3) \quad \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Трябва да имаме предвид, че $Q_1 > 0$, а $Q_2 < 0$, следователно $\eta < 1$. Като приложим уравнението, получено за адиабатните процеси в параметри T и V към процеси 2–3 и 4–1 можем да покажем, че $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$:

$$(2-3) \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$(4-1) \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

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

и (3) ще придобие вида:

$$(4) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1.$$

От формула (4) се вижда, че коефициентът на полезно действие на идеалния цикъл на Карно не зависи от вида на работното вещество, а само от температурите T_1 и T_2 . За да се увеличи неговата стойност, е необходимо да се увеличава T_1 или да се намалява T_2 . Очевидно при $T_2 = 0 \text{ К}$ или при $T_1 \rightarrow \infty$ $\eta = 1$, но това на практика е неосъществимо.

Охлаждане на ядрен реактор ...

Следователно коефициентът на полезно действие (КПД) дори на идеална топлинна машина, работеща по идеалния цикъл на Карно, винаги ще бъде по-малък от единица. За реална топлинна машина, чието работно вещество е реален, а не идеален газ, не можем да приложим законите за идеалния газ, които ни доведоха от (1) до (4). Тук можем да ползваме само определението за КПД (1):

$$\eta_p = \frac{A}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

За съвременните топлинни машини, които работят по различни необратими цикли, коефициентът на полезното действие е около два пъти по-малък от този на цикъла на Карно.

Цикълът на Карно, както и другите цикли, които се използват в реалните топлинни машини, могат да протичат и в обратна посока. Тогава се получава цикъл на хладилна машина.

Хладилник, климатик ...

Втори принцип на термодинамиката

Казахме, че процесите в природата са необратими и естествени – протичат спонтанно само в една посока. Например, ако поставим в топлинен контакт две тела с различна температура, топлината ще се предава от по-топлото към по-студеното тяло. Ако поставим в дифузионен контакт два съда с различни газове, те ще се смесят. Обратните процеси на горепосочените не се наблюдават, въпреки че не са забранени от първия принцип на термодинамиката (ЗЗЕ). Следователно трябва да съществува друга забрана, свързана с посоката на естествените процеси. Такава забрана се налага от **втория принцип на термодинамиката, т.е. той определя посоката на процесите, които протичат в природата**. Известни са

много различни формулировки на този принцип. Една от формулировките е на Клаузиус, според която **топлината в естествени условия преминава винаги от по-топлото към по-студеното тяло**. Пренасянето на топлина от по-студено към по-топло тяло е невъзможно от само себе си и може да се осъществи единствено чрез външна намеса, т.е. ако върху системата се извърши работа. По друг начин можем да формулираме втория принцип чрез резултатите, получени при разглеждане на цикъла на Карно – **не е възможно да се построи периодично действаща топлинна машина, която да превръща изцяло топлинната енергия в механична работа**. Видяхме, че винаги $\eta < 1$ и следователно винаги $A < Q$. Вторият принцип на термодинамиката отразява качествените различия между топлинните и механичните процеси. Извършената механична работа върху едно тяло може да се превърне изцяло в топлина, но погълнатата от едно тяло топлина не е възможно да се превърне изцяло в работа. От формулата за коефициента на полезно действие чрез температурите следва още, че за действието на всяка топлинна машина е необходимо температурата на нагревателя T_1 да бъде различна и то по-голяма от тази на охладителя T_2 . Ако $T_1 = T_2$, $\eta = 0$. От това следва още една формулировка на втория принцип на термодинамиката, дадена от лорд Келвин: **не е възможно построяването на топлинна машина без охладител**.

Ентропия

Тези формулировки на втория принцип на термодинамиката са твърде конкретни, тъй като се отнасят към определен вид процеси. Най-точната формулировка на втория принцип, която не зависи от типа на извършвания от газа процес, се дава чрез величината ентропия S на термодинамичната система – това е **еднозначна функция на състоянието на системата, чието изменение при равновесен процес се дава от количеството топлина, което приема или отдава системата при дадена температура**:

$$(5) \quad dS = \frac{dQ}{T}.$$

От (5) се вижда, че мерната единица е $[J/K]$. Също както при вътрешната енергия, ние ще се интересуваме само от промяната на ентропията. При преминаване на системата от някакво начално състояние **1** до крайно състояние **2** при равновесен процес, промяната на ентропията ще бъде:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

За кръгов обратим процес ентропията не трябва да се променя, тъй като тялото (системата) се връща в първоначалното си състояние т.е. крайното състояние съвпада с началното, а ентропията е еднозначна функция на състоянието ($S_1 = S_2$):

$$(6) \quad \Delta S = \oint_{\text{обр}} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Ако процесът, който протича е реален (т.е. неравновесен и необратим), системата няма да се върне в началното си състояние и промяната на ентропията ще бъде различна от нула. Тази промяна можем да пресметнем, ако знаем параметрите на системата в началното и крайно състояние, тъй като ентропията е еднозначна функция на състоянието и няма значение по какъв начин е достигнала от **1** до **2**. С други думи, ако системата преминава от състояние **1** до състояние **2** по различни начини, но е с едни и същи начални и крайни параметри, промяната на ентропията ѝ е една и съща, независимо от процесите, които се извършват при прехода между двете състояния.

Ентропията, също както и енергията, е адитивна величина – ентропията на цялата система е сума от ентропиите на отделните части. Следователно, промяната на ентропията на една сложна система можем да пресметнем като сумираме промяната на ентропиите на отделните ѝ подсистеми.

Изменение на ентропията при термодинамичните процеси

Първо ще пресметнем изменението на ентропията при произволен необратим и неравновесен процес в изолирана термодинамична система – напр. потапяме тяло с температура T_1 в съд с вода с температура T_2 . След определено време, вследствие топлообмена между телата, трябва да настъпи топлинно равновесие в системата при някаква температура T_0 . При това по-топлото тяло ще отдаде количество топлина Q на по-студеното. Промяната на ентропията на системата тяло–вода след като пуснем тялото във водата ще бъде сума от измененията на ентропията на двете тела. За опростяване на пресмятането ще предположим, че топлинните капацитети на тялото и на водата са еднакви ($C_1 = C_2 = C$). В такъв случай промяната на температурата на двете тела трябва да е една и съща, но с противоположен знак:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= C_1 \Delta T_1, & Q_2 &= C_2 \Delta T_2 \\ C_1 &= C_2 = C \\ Q_1 &= -Q_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta T_1 = -\Delta T_2.$$

За изменението на ентропията на системата при процеса на достигане до топлинно равновесие, независимо от температурите на тялото и водата, ще получим:

$$(7) \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_1^2 dS_1 + \int_1^2 dS_2 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dQ_2}{T} = C \left(\int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} \right) = C \left(\ln T \Big|_{T_1}^{T_0} + \ln T \Big|_{T_2}^{T_0} \right) = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}.$$

Ако температурите на тялото и водата са равни ($T_1 = T_2 = T_0$), от (7) следва, че промяната на ентропията е равна на нула. Ако температурите T_1 и T_2 са различни, имаме два възможни случая:

1. $T_1 > T_2$ – потапяме горещо тяло в студена вода.

Тогава $T_0 = T_1 - \Delta T = T_2 + \Delta T$, $T_1 - T_2 = 2\Delta T$ и за промяната на ентропията получаваме:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 - \Delta T)(T_2 + \Delta T)}{T_1 T_2} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T (T_1 - T_2)}{T_1 T_2} - \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

2. $T_1 < T_2$ – потапяме студено тяло в гореща вода.

Тогава $T_0 = T_2 - \Delta T = T_1 + \Delta T$, $T_2 - T_1 = 2\Delta T$ и за промяната на ентропията получаваме:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_2 - \Delta T)(T_1 + \Delta T)}{T_1 T_2} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T (T_2 - T_1)}{T_1 T_2} - \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

Виждаме, че и в двата случая ентропията на системата се увеличава. Същият резултат ще получим и ако топлинните капацитети са различни. Следователно, при необратимите процеси ентропията на системата не може да намалява. Като обединим получения резултат за необратимите процеси (реални) и формула (6) за обратимите кръгови процеси (идеализирани) можем да запишем:

(8) $\Delta S \geq 0$.

Неравенството (8) се отнася за произволна изолирана система, в която протича някакъв термодинамичен процес (кръгов, обратим или необратим). Ако процесът е идеализиран (обратим) $\Delta S = 0$, а ако е реален – $\Delta S > 0$. Това неравенство (8) е най-общият израз на вторият принцип на термодинамиката – **в изолирана термодинамична система ентропията не може да намалява**.

Нека да видим как се променя ентропията в затворени, но не изолирани, системи. За тази цел ще пресметнем промяната на ентропията за четирите изопроцеса, които разгледахме. Ако системата е топлоизолирана ($dQ = 0$) имаме адиабатен процес. В такъв случай от (1) следва, че $dS = 0$. Следователно при адиабатен процес ентропията не се променя – той е изоентропиен процес.

Ако внесем в системата някакво количество топлина dQ ($dQ > 0$), в системата е възможно да се извърши някакъв друг изопроцес. При изохорен процес температурата трябва да се повишава ($T_2 > T_1$), при изотермен процес газът ще се разширява ($V_2 > V_1$), а при изобарен процес ще се повишава температурата и ще се увеличава обемът ($T_2 > T_1$ и $V_2 > V_1$). Изменението на ентропията ще получим от (1) и първия принцип на термодинамиката, като приложим и законът на Клапейрон – Менделеев:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{m}{\mu} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} \\ (9) \quad \Delta S &= \int_1^2 dS = \frac{m}{\mu} \left(C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned}$$

При изобарен процес се променят и температурата и обема (нарастват) и следователно $\Delta S > 0$:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (T_2 > T_1, V_2 > V_1).$$

При изотермен процес $T_1 = T_2$ и (5) ще придобие вида:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (V_2 > V_1),$$

т.е. ентропията също нараства. При изохорен процес ще получим същия резултат:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \quad (T_2 > T_1).$$

Това са естествените процеси, които протичат в системата. Виждаме, че при тях ентропията нараства. Ако извършим някаква работа над системата или ѝ отнемем количество топлина, можем да намалим ентропията ѝ – напр. ако охладим даден газ и го втечним или ако намалим обема му, чрез свиване в съд с подвижно бутало. Но при тези процеси не се нарушава вторият принцип на термодинамиката, защото термодинамичната система, която разглеждаме, не е изолирана.

От микроскопична (статистическа) гледна точка ентропията се свързва с възможните състояния на системата – колкото по-малко са те, толкова по-малка е ентропията. Най-малка е ентропията на система в основното ѝ състояние, което обикновено се достига при 0 К. Тогава системата е максимално „подредена“. При повишаване на температурата са възможни повече състояния и системата може да заеме всяко от тях – тя става по „хаотична“, т.е. ентропията може да се разглежда и като мярка за неопределеността на дадена термодинамична система.

Хаос – пясъчна кула, руини ...