

## Глава 2. Второе начало термодинамики. Энтропия

### § 7. Второе начало термодинамики. Цикл Карно.

При количественной эквивалентности теплоты, как меры изменения внутренней энергии системы, и работы между ними существует качественное отличие, обусловленное статистической природой теплоты. Механическая работа может быть нацело превращена в теплоту (например, за счет трения) так, что единственным результатом совершения работы будет увеличение внутренней энергии системы, выражающееся в ее нагреве. Превращение же теплоты в работу связано с определенными ограничениями, делающими невозможным существование вечно-го двигателя второго рода. Эти ограничения выражены **вторым началом термодинамики**, которое исторически было сформулировано раньше первого.

Существует большое число эквивалентных формулировок второго начала термодинамики. Мы рассмотрим две из них, а именно, постулат Кельвина и постулат Клаузиуса.

**Постулат Кельвина** гласит. Невозможен процесс, **единственным** конечным результатом которого будет превращение в работу теплоты, взятой от **одного источника**. Важной частью данного постулата является условие, что превращение теплоты в работу является единственным конечным результатом процесса. В § 5 мы рассмотрели, например, изотермическое расширение газа в цилиндре с подвижным поршнем. В этом процессе газ совершает работу за счет теплоты, взятой от одного источника. Однако совершение работы не является здесь единственным результатом. Для того чтобы совершать работу, газ должен увеличивать свой объем.

**Постулат Клаузиуса** предполагает существование двух тел с разными температурами и утверждает следующее. Невозможен процесс, **единственным** конечным результатом которого был бы переход теплоты **от менее** нагретого тела **к более** нагретому. Докажем эквивалентность постулатов Кельвина и Клаузиуса.

Предположим, что постулат Кельвина может не выполняться. Это означает, что существует некоторый процесс, **единственным** конечным результатом кото-

рого является полное превращение в работу теплоты, взятой от одного источника. Пусть  $T_1$  – температура этого источника. Тогда путем трения можно снова превратить эту работу в теплоту, увеличивая температуру другого тела, имевшего первоначально температуру  $T_2$ , которая вполне могла быть и больше, чем  $T_1$ . Таким образом, единственным конечным результатом данного процесса был бы переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу, что нарушает постулат Клаузиуса.

Для доказательства, что нарушение постулата Клаузиуса влечет за собой и нарушение постулата Кельвина, нам потребуется специальный «инструмент» – **цикл Карно**. Этот цикл интересен и сам по себе, поскольку является одним из важнейших элементов рассуждений, проводимых в термодинамике.

Согласно постулату Кельвина, невозможно превратить в работу теплоту, полученную системой от одного источника, так чтобы по окончании процесса система вернулась в исходное состояние. Последнее важно для практики. Если мы хотим сделать двигатель, работающий за счет какого-либо источника теплоты, то желательно (или даже необходимо), чтобы по завершении работы двигатель был таким же, как и в начале работы.

Естественно допустить, что система, совершившая положительную работу за счет теплоты, взятой от некоторого источника теплоты с температурой  $T_2$ , сможет вернуться в исходное состояние, лишь отдав определенное количество теплоты другому источнику теплоты (холодильнику), имеющему температуру  $T_1 < T_2$ . Важнейшим вариантом процесса, в ходе которого система совершает работу, обмениваясь теплотой с источниками теплоты с температурами  $T_2$  и  $T_1$ , является цикл Карно. Следует также отметить, что цикл Карно представляет собой единственно возможный обратимый цикл, в котором совершение работы происходит при использовании двух источников теплоты с фиксированными температурами.

Рассмотрим некоторое количество газа, помещенного в цилиндр с подвижным поршнем. Газ в цилиндре обычно называют рабочим телом. Газ может приводиться в тепловой контакт с одним из двух источников теплоты – с нагревателем,

имеющим температуру  $T_2$ , и холодильником, имеющим температуру  $T_1$ . Исключим из рассмотрения те изменения, которые по ходу процесса будут происходить с веществом цилиндра и поршня. Считая, что процесс изменения состояния газа происходит квазистатически, изобразим его наглядно на диаграмме  $(p, V)$  на рис 3.

Пусть в начальном состоянии  $a$  цилиндр с газом при температуре  $T_2$  находится в тепловом контакте с нагревателем. При сохранении этого контакта газу предоставляется возможность изотермического расширения до состояния  $b$  (например, понемногу уменьшается груз, лежащий на поршне и уравнивающий давление газа). В состоянии  $b$  исключается тепловой контакт с нагревателем, цилиндр с газом изолируется от источников теплоты, и газ продолжает расширяться уже адиабатически. По достижении температурой газа при адиабатическом расширении значения  $T_1$  в состоянии  $c$  газ приводится в тепловой контакт с холодильником, имеющим температуру  $T_1$ .

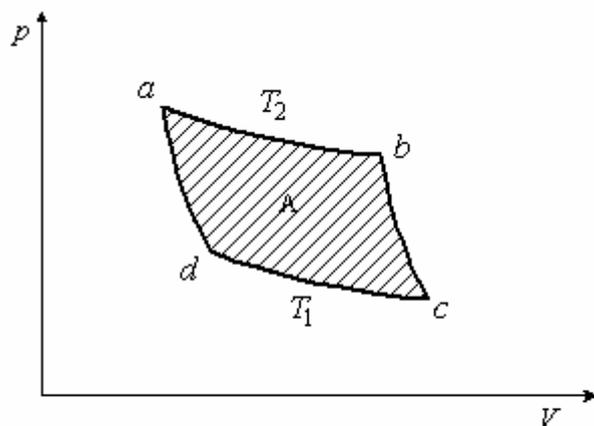


Рис. 3. Диаграмма состояний газа в цикле Карно

Поднимая поршень с грузом при переходе из состояния  $a$  в состояние  $c$ , газ совершает некоторую положительную работу, которая геометрически изображается площадью под кривой  $abc$ . Возвращение газа в исходное состояние  $a$  начинается с изотермического сжатия газа (например, путем постепенного увеличения груза, лежащего на поршне) при температуре холодильника  $T_1$  до такого состояния  $d$ , из которого газ может быть переведен в состояние  $a$  уже путем дальней-

шего адиабатического сжатия. На этом отрезке цикла совершает работу внешняя сила, сжимающая газ сначала изотермически, а затем адиабатически. Эта работа геометрически изображается площадью под кривой  $adc$ . Полезная работа  $A$ , произведенная рабочим телом (газом) представлена площадью цикл  $abcd$ . Отличие этой работы от нуля геометрически связано, очевидно, с разным наклоном изотерм и адиабат.

Во время изотермического расширения от состояния  $a$  до состояния  $b$  рабочее тело получает от нагревателя с температурой  $T_2$  количество теплоты  $Q_2$ . При изотермическом сжатии от состояния  $c$  до состояния  $d$  рабочее тело отдает количество теплоты  $Q_1$  (поглощает количество теплоты  $-Q_1$ ) холодильнику с температурой  $T_1$ . Общее количество теплоты  $Q$ , полученной рабочим телом за время цикла, равно разности этих величин:

$$Q = Q_2 - Q_1. \quad (7.1)$$

Поскольку рабочее тело по окончании цикла возвращается в исходное состояние, то результирующее изменение его внутренней энергии равно нулю. Из первого начала термодинамики заключаем тогда, что работа  $A$ , совершенная рабочим телом за время цикла, равна

$$A = Q = Q_2 - Q_1. \quad (7.2)$$

Видно, таким образом, что только часть количества теплоты  $Q_2$ , полученной рабочим телом от нагревателя, переходит в цикле Карно в работу. Количество теплоты  $Q_1$  из общего количества  $Q_2$  с необходимостью передается холодильнику, без чего рабочее тело не может вернуться в исходное состояние.

Идеализированная тепловая машина, в которой реализуется цикл Карно, может быть охарактеризована коэффициентом полезного действия (к.п.д. цикла Карно). Поскольку теплота, отданная холодильнику, в этом цикле считается безвозвратно потерянной, то под к.п.д.  $\eta$  понимается отношение совершенной рабочим телом работы  $A$  к количеству теплоты  $Q_2$ , взятой от нагревателя:

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (7.3)$$

В силу обратимости всех, составляющих цикл Карно процессов, он может быть проведен в обратном направлении. При этом на отрезке цикла  $dc$  при изотермическом расширении газа от холодильника будет получено количество теплоты  $Q_1$ , а при изотермическом сжатии газа на отрезке цикла  $ba$  нагревателю будет передано количество теплоты  $Q_2$ . Для реализации обратного цикла над рабочим телом должна быть совершена положительная внешняя работа:

$$-A = Q_2 - Q_1. \quad (7.4)$$

С помощью обратного цикла Карно можно, таким образом, совершая работу, передавать некоторое количество теплоты от менее нагретого тела (дополнительно охлаждая его) к более нагретому телу. При использовании цикла Карно для охлаждения (в холодильной машине) естественно понимать под эффективностью машины  $\chi$  отношение взятой в цикле от охлаждаемого источника теплоты  $Q_1$  к совершенной при реализации цикла внешней работе  $-A$ :

$$\chi = \frac{Q_1}{-A} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad (7.5)$$

где учтены (7.3), (7.4).

Применим цикл Карно для окончательного доказательства эквивалентности постулатов Кельвина и Клаузиуса.

Допустим, что постулат Клаузиуса не верен и возможен процесс, единственным конечным результатом которого стала передача некоторого количества теплоты  $Q_2$  от менее нагретого тела с температурой  $T_1$  более нагретому телу с температурой  $T_2$ . Дополним этот процесс циклом Карно, использующим данные тела с температурами  $T_2$  и  $T_1$  в качестве нагревателя и холодильника, соответственно. Пусть цикл, действуя в прямом направлении, получает от нагревателя количество теплоты  $Q_2$ . Часть этой теплоты превращается в работу цикла  $A$ , а часть в количестве  $Q_1$  возвращается телу с температурой  $T_1$ . В результате реализации описанного сложного процесса состояние тела с температурой  $T_2$  не изменится. Сколько теплоты это тело получило в нарушение постулата Клаузиуса от менее нагретого тела с температурой  $T_1$ , столько же оно отдало рабочему телу в цикле Карно.

Единственным результатом сложного процесса будет, таким образом, совершение в цикле Карно работы  $A$  за счет количества теплоты  $Q_2 - Q_1$ , взятой от одного источника. Это противоречит постулату Кельвина.