

308

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра физики № 1

25

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе "Определению
приращения энтропии" для студентов
строительных специальностей всех
видов обучения

М и н с к 1 9 8 7

В работе изложены основные термодинамические понятия, необходимые для восприятия второго начала термодинамики. Основное внимание уделено второму началу термодинамики и его статистическому толкованию, а также понятию энтропии. Описывается методика исследования изменения энтропии замкнутой системы, в которой происходит необратимый процесс теплообмена.

Составили:

С.И.Петренко, А.А.Ярошевич

Рецензенты:

Ф.Г.Китунович, В.М.Добрянский

© Белорусский политехнический институт, 1987.

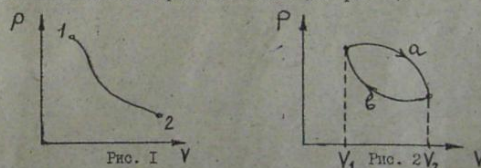
Цель работы: 1) изучение второго начала термодинамики;
2) исследование изменения энтропии замкнутой системы, в которой происходит необратимый процесс теплообмена.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. Обратимые и необратимые процессы. Круговой процесс

Совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой), называется термодинамической системой. Система называется замкнутой, если она не обменивается энергией с внешней средой.

Состояние термодинамической системы характеризуется набором термодинамических параметров: температурой T , давлением P , объемом V и другими. Состояние системы, при котором ее параметры имеют определенные значения, оставшиеся постоянными неограниченно долго при неизменных внешних условиях, называется равновесным. На диаграмме состояний равновесное состояние изображается точкой (см. рис. 1).



Термодинамическим процессом называют переход системы из одного состояния в другое. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется равновесным или квазистатическим. Равновесным может быть только бесконечно медленный процесс. Графически равновесный процесс изображается непрерывной кривой (см. рис. 1).

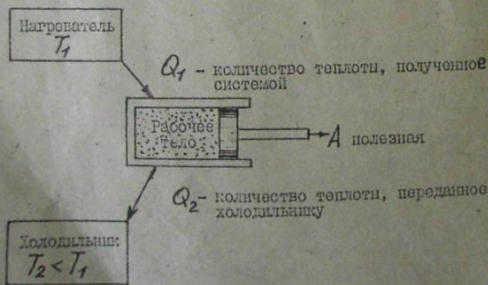
Процесс называется **обратимым**, если его можно провести в обратном направлении так, что система пройдет через те же промежуточные состояния и при этом в окружающей среде никаких изменений не произойдет. Процесс, для которого это условие не выполняется, называется **необратимым**.

Обратимыми могут быть только равновесные процессы. К числу обратимых процессов можно отнести чисто механические процессы без трения, например, абсолютно упругий удар, незатухающие колебания маятника, а также бесконечно медленное расширение или сжатие газа.

Примерами необратимых процессов является быстрое расширение газа в вакуум, явления теплопроводности, диффузии, внутреннего трения. Как правило, все реальные процессы необратимы.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется **круговым процессом** или **циклом**. Графически цикл изображается замкнутой кривой (рис. 2). Если за цикл совершается положительная работа $A = \oint p dV > 0$ (цикл протекает по часовой стрелке), то он называется **прямым**. Если за цикл совершается отрицательная работа $A = \oint p dV < 0$ (цикл протекает против часовой стрелки), то он называется **обратимым**.

Прямой цикл используется в тепловой машине - периодически действующем двигателе, совершающем работу за счет полученной извне теплоты. Тепловая машина состоит из нагревателя, рабочего тела, холодильника



В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние и, следовательно, полное изменение внутренней энергии ΔU рабочего тела равно нулю. Поэтому первое начало термодинамики для кругового процесса запишется так:

$$Q = \Delta U + A = A,$$

т.е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученного извне теплоты. Однако в результате кругового процесса система не только получает теплоту, но и отдает, поэтому

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 - количество теплоты, полученное системой, Q_2 - количество теплоты, отданное системой. Поэтому коэффициент полезного действия для тепловой машины равен

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Тепловая машина тем выгоднее, чем ближе η к 1. Для того чтобы $\eta = 1$, должно быть выполнено условие $Q_2 = 0$, т.е. тепловая машина должна иметь один источник теплоты или другими словами, чтобы все подводимое тепло превратилось в работу.

Периодически действующий двигатель, который производит бы работу за счет охлаждения одного источника тепла, получил название вечного двигателя второго рода.

1.2. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики - один из основных законов термодинамики. Он установлен при анализе работы тепловых машин. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала.

1. Невозможен вечный двигатель второго рода.
2. Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.
3. Коэффициент полезного действия тепловой машины всегда строго меньше единицы: $\eta < 1$.
4. Без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать более нагретому (или: теплота никогда не может переходить сама собой от тел с более низкой температу-

рой к телам с более высокой температурой.

5. При любых процессах, происходящих в замкнутой системе, ее энтропия S не может убывать: $\Delta S \geq 0$, где знак равенства относится к обратимым, а неравенства - к необратимым процессам.

1.3. Энтропия

Энтропия S - одна из важнейших физических величин, характеризующих состояние термодинамической системы. Понятие энтропии введено в термодинамику Р.Клаузиусом в 1865 году.

Энтропия наряду с внутренней энергией является одной из основных функций состояния. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее энтропия принимает присущее этому состоянию значения, независимо от предистории системы. Следовательно, при переходе системы из одного состояния в другое изменение энтропии ΔS всегда равно разности значений энтропии в этих состояниях, независимо от пути по которому совершался переход, т.е. независимо от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое. Разность значений энтропии системы в двух произвольных состояниях определяется формулой

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

где δQ - количество теплоты, сообщаемое системе на бесконечно малом участке процесса при абсолютной температуре T , $\frac{\delta Q}{T}$ - приведенное количество теплоты, $\frac{\delta Q}{T} = dS$ - полный дифференциал энтропии. Расчеты показывают, что для замкнутых систем $\Delta S \geq 0$, где знак "=" относится к обратимым процессам, а знак ">" относится к необратимым процессам, т.е. энтропия замкнутой системы, совершающей обратимый цикл, остается неизменной: $\Delta S = 0$, а энтропия замкнутой системы, совершающей необратимый цикл, возрастает: $\Delta S > 0$ (в отличие от внутренней энергии, которая в замкнутой системе остается постоянной при любых процессах как обратимых, так и необратимых).

Поэтому энтропия позволяет судить о том, какое состояние является начальным, а какое конечным. По изменению энтропии можно судить об обратимости или необратимости процессов, происходя-

щих в замкнутой системе: чем меньше ΔS , тем ближе процесс к обратимому. Энтропия является величиной, с помощью которой учитывают потери теплоты, происходящие в реальных процессах, превращение теплоты в другие виды энергии. Так, например, увеличение энтропии ΔS при каком-либо процессе показывает, что часть теплоты, содержащейся в системе (или переданной системе при данном процессе), равная $T\Delta S$, не может быть превращена в работу, так как будет рассеяна между окружающими телами.

Энтропия - величина аддитивная. Это означает, что энтропия S сложной системы равна сумме энтропий подсистем, т.е.

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

В современной термодинамике рассматриваются процессы, происходящие не только в замкнутых системах. Для характеристики этих процессов также вычисляется изменение энтропии. Но если система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом.

1.4. Статистический смысл второго начала термодинамики

Состояние системы, которое задается набором термодинамических параметров, называется макросостоянием. Состояние микроскопической системы, заданное набором координат и импульсов всех молекул, составляющих систему, называется микросостоянием. Любое макросостояние может быть реализовано различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние. Число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью W . В процессе чаще осуществляются те микросостояния, которым соответствует большее число микросостояний или большая термодинамическая вероятность. Большая термодинамическая вероятность соответствует большей неоднородности молекул (или более равносному состоянию).

Больцман показал, что энтропия как функция состояния системы однозначно связана с термодинамической вероятностью W этого состояния

$$S = k \ln W$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ - постоянная Больцмана. Формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности систем. В самом деле, чем больше число микросостояний, реализуемых данным микросостоянием, тем больше энтропия. В состоянии равновесия - наиболее вероятного состоянии системы - число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия. Согласно представлениям термодинамики процессы в замкнутой системе идут в сторону возрастания энтропии до максимума. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут от менее вероятных состояний к более вероятным до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной.

Составляя выражения $\Delta S \geq 0$ и $S = k \ln W$, можно сформулировать второе начало термодинамики, отражающее статистический смысл: при необратимых процессах, происходящих в замкнутой системе, вероятность состояния возрастает, при обратимых - остается неизменной.

Второе начало термодинамики применено к системам, состоящим из конечного, но достаточно большого числа частиц и не применимо к отдельным молекулам и небольшим группам молекул, а также ко всей Вселенной в целом.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Если в замкнутой системе привести в соприкосновение несколько тел с различными температурами, то в результате теплообмена их температуры выравняются. Этот процесс является необратимым. Такое (далеко не идеальной) адиабатически изолированной системой является калориметр. Если в калориметр, содержащий определенное количество воды при заданной температуре, опустить нагретое до большей температуры тело, произойдет теплообмен и установится общая температура. Процесс выравнивания температур тем ближе к обратимому,

2. ВЫВОД РАБОЧЕЙ ФОРМУЛЫ.

В данной работе определяется изменение энтропии при нагревании и плавлении олова.

Для того, чтобы олово расплавилось, его необходимо вначале нагреть от комнатной температуры T_k до температуры плавления T_n . Процесс плавления олова происходит при постоянной температуре и является изотермическим. Общее изменение энтропии ($S_2 - S_1$) в данном случае складывается из изменения ее в отдельных процессах, т.е.

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

где ΔS_1 - изменение энтропии при нагревании олова от температуры T_k до температуры T_n ; ΔS_2 - изменение энтропии при плавлении олова при температуре T_n .

Определим ΔS_1 и ΔS_2 .

Общая формула для нахождения изменения энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

а) При нагревании твердого тела от комнатной температуры до температуры плавления элементарное количество сообщенной теплоты выражается так:

$$dQ = mc dT$$

где m - масса олова, c - удельная теплоемкость олова.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_k}^{T_n} \frac{mc dT}{T} = mc \int_{T_k}^{T_n} \frac{dT}{T} = mc \ln T \Big|_{T_k}^{T_n} = \\ &= mc (\ln T_n - \ln T_k) = mc \ln \frac{T_n}{T_k} \end{aligned}$$

б) При плавлении олова $T = T_n = \text{const}$

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{dQ_2}{T_n} = \frac{1}{T_n} \int_1^2 dQ_2 = \frac{1}{T_n} \int_1^2 \lambda dm$$

где λ - удельная теплота плавления олова dm элементарная масса расплавленного олова.

$$\Delta S_2 = \frac{1}{T_n} \int_1^2 \lambda dm = \frac{\lambda}{T_n} \int_1^2 dm = \frac{\lambda m}{T_n}$$

Общее изменение энтропии олова равно:

$$\Delta S = \Delta S_1 = mc \ln \frac{T_n}{T_k} + \frac{\lambda m}{T_n} \quad (8)$$

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для проведения опыта изображена схематически на рис. 2а.

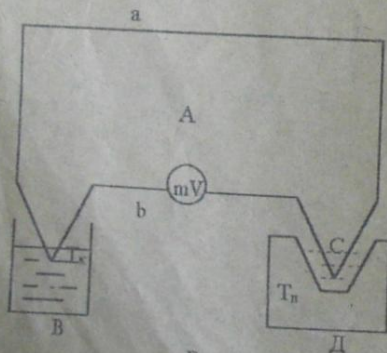


Рис. 2а

А - термопара, Д - печь для плавления олова, С - олово, В - сосуд с жидкостью комнатной температуры, а, в - разнородные проводники.

Для измерения температуры плавления олова в данной работе применяется термопара. Термопара представляет собой замкнутую цепь из двух разнородных проводников, спаянных у их концов. В разрыв одного из проводников включен милливольтметр. При разности температур ($T_n - T_k$) в такой цепи возникает электродвижущая сила, численное значение которой пропорционально разности температур спаясь, т.е.

$$\mathcal{E} = c(T_n - T_k)$$

где c - коэффициент пропорциональности (постоянная термопары). ЭДС термопары фиксируется вольтметром. В данной работе применяется термопара, состоящая из проводов, которые сделаны из сплавов металлов: один провод - из сплава хромель, другой - из сплава алломель. Термопара предварительно градуирована. К описанию работы прилагается график градуировки термопары.