

3.1 Основные формулировки второго закона термодинамики

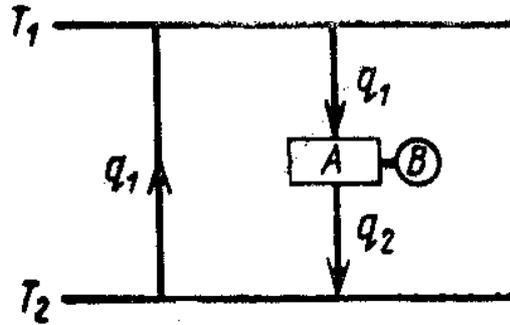
Второй закон термодинамики формулирует условия взаимных превращений теплоты и работы, не затрагивая вопроса об их количественных соотношениях.

Р. Клаузиус (1850 г.): Теплота не может переходить от холодного тела к более нагретому сама собой, даровым процессом (без компенсации).

В. Томсон (1851 г.): Невозможно при помощи неодушевленного материального двигателя получить от какой-либо массы веществ механическую работу путем охлаждения ее ниже самого холодного из окружающих предметов.

М. Планк: *Невозможно построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию некоторого груза и охлаждению теплового источника.*

В. Ф. Оствальд: *Осуществление вечного двигателя второго рода (который мог бы совершать механическую работу только за счет охлаждения источника теплоты) невозможно.*

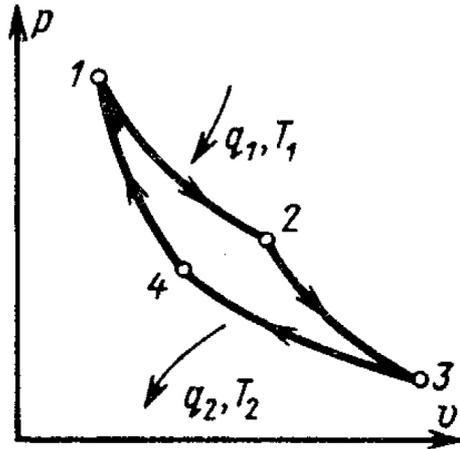


Рассмотрим систему, в которой теплота q_1 , отнимаемая от верхнего источника с температурой T_1 , передается рабочему телу, совершающему обратимый цикл в двигателе A . В результате производится полезная работа $l_0 = q_1 - q_2$, передаваемая машине B , а теплота q_2 сбрасывается в нижний источник.

Общая форма: Если в заданной системе какие-либо процессы могут протекать самопроизвольно, то обратные по отношению к ним процессы возможны лишь при условии определенных компенсирующих изменений состояния системы, а протекать самопроизвольно они не могут.

Иными словами, все самопроизвольные процессы природы необратимы.

3.2 Цикл Карно



В цикле, предложенном С. Карно, теплота подводится и отводится по изотермам при температурах горячего источника теплоты и холодного теплоприемника.

Термический к.п.д. прямого цикла Карно

$$h_T = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$

где $q_1 = RT_1 \ln \frac{J_2}{J_1}$ и $q_2 = RT_2 \ln \frac{J_3}{J_4}$

для адиабат 2-3 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{J_2}{J_3}\right)^{k-1}$ и 3-4 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{J_1}{J_4}\right)^{k-1}$

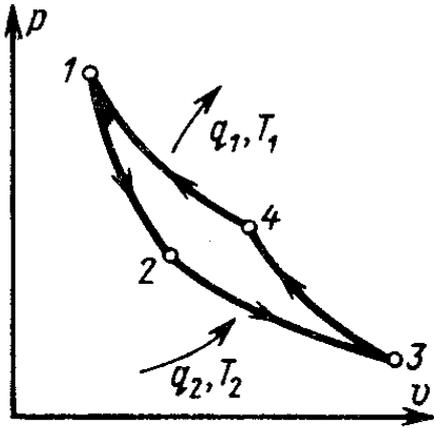
следовательно $\frac{J_2}{J_3} = \frac{J_1}{J_4}$ и $\frac{J_2}{J_1} = \frac{J_3}{J_4}$.

Окончательно $h_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ или $h_T = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Термический к.п.д. прямого цикла Карно тем больше, чем выше температура горячего источника теплоты и чем ниже температура холодного теплоприемника.

В обратном цикле Карно холодильный коэффициент

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



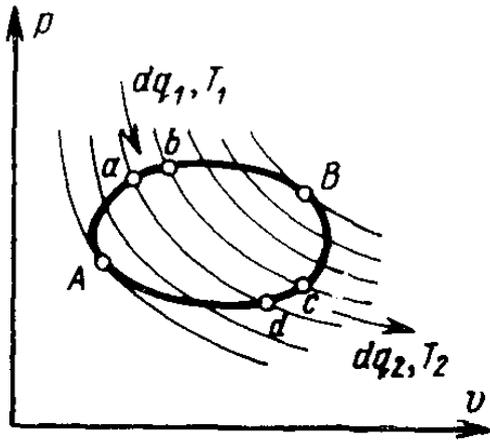
3.3 Энтропия

Для прямого цикла Карно вытекает, что

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$$

Теплота q_2 отводится в цикле, и поэтому отрицательна

$$\frac{q_1}{T_1} = -\frac{q_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$



В каждом элементарном цикле (например, в цикле а–b–с–d–а) теплота подводится на верхнем участке в количестве dq_1 при температуре T_1 и отводится на нижнем участке в количестве dq_2 при температуре T_2 .

Для каждого из них можно написать:

$$\frac{dq_1}{T_1} + \frac{dq_2}{T_2} = 0$$

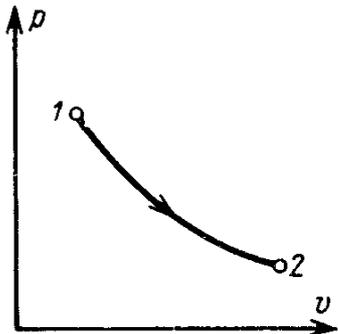
Взяв линейный интеграл, получаем

$$\int_{AB} \frac{dq_1}{T_1} + \int_{BA} \frac{dq_2}{T_2} = 0 \quad \text{или} \quad \oint \frac{dq}{T} = 0$$

Если линейный интеграл, взятый по любому замкнутому контуру, равен нулю, то под интегралом находится полный дифференциал, в данном случае:

$$\frac{dq}{T} = ds$$

Если тело переходит из состояния 1 в состояние 2, то по какому бы пути не был осуществлен переход, величина



$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}$$

будет иметь одно и то же значение.

Функция состояния S названа Клаузиусом *энтропией*.

Изменение энтропии в любом обратимом процессе является признаком наличия теплообмена между рабочим телом и окружающей средой.

Энтропию можно рассматривать как параметр состояния и, следовательно, изменение ее можно вычислить для любого процесса если известно изменение двух других параметров состояния.

Дифференцируя уравнение состояния идеального газа, получаем

$$pdJ + Jdp = RdT$$

Разделив левую часть уравнения на pJ , а правую на RT , получаем

$$\frac{pdJ}{pJ} + \frac{Jdp}{pJ} = \frac{RdT}{RT} \quad \text{или} \quad \frac{dJ}{J} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

Если в качестве независимых переменных заданы ϑ и T :

На основании первого закона термодинамики

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du + pdJ}{T} = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}dJ$$

поскольку $du = c_J dT$, $p/T = R/J$

получаем $ds = c_J \frac{dT}{T} + R \frac{dJ}{J}$

Интегрируя, получим $s_2 - s_1 = c_J \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{J_2}{J_1}$

Если в качестве независимых переменных заданы p и T :

$$\frac{dJ}{J} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p},$$

получаем $ds = c_J \frac{dT}{T} + R \left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \right),$

или, поскольку $c_v + R = c_p$, имеем $ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.$

Интегрируя: $s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$

Если в качестве независимых переменных заданы ϑ и p :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dJ}{J} + \frac{dp}{p}$$

получаем $ds = c_J \left(\frac{dJ}{J} + \frac{dp}{p} \right) + R \frac{dJ}{J}$ или $ds = c_p \frac{dJ}{J} + c_J \frac{dp}{p}$

Интегрируя: $s_2 - s_1 = c_J \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{J_2}{J_1}$

Начало отсчета энтропии – нормальные условия $p_0 = 760$ мм.рт.ст и $t_0 = 0^\circ\text{C}$. Тогда при любых других условиях, заданных параметрами p и T значение энтропии можно определить:

$$s = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

Очевидно, что при одинаковых температурах теплоотдатчика и теплоприёмника термический КПД цикла с наличием необратимых процессов будет ниже, чем в полностью обратимом цикле:

$$h_{\text{необр}} < h_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{необр}} < \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{обр}}$$

Но для прямого обратимого цикла термический КПД можно выразить через температуры (см. раздел 3.2):

$$\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)_{\text{необр}} < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)_{\text{обр}}$$

Отсюда, $\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$, или $\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}$.

Как известно, алгебраическая сумма приведённых теплот для произвольного цикла равна нулю:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Теплота $\frac{Q_2}{T_2}$ имеет отрицательный знак, т.к. она отводится в цикле, поэтому:

$\frac{Q_1}{T_1} + \left(-\frac{Q_2}{T_2} \right) < 0$, и, следовательно, при наличии в цикле необратимых процессов (для необратимых циклов в целом):

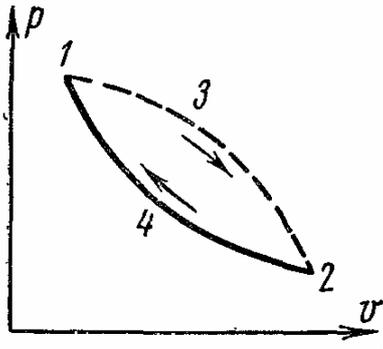
$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Ранее было получено выражение изменения энтропии в процессе:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}$$

В обратимом адиабатном процессе $dq = 0$, а значит $ds = 0$.

Определим, как изменяется энтропия в необратимых процессах.



Между состояниями 1 и 2 осуществляется необратимый процесс. Обратимый процесс между этими состояниями показан линией 2-4-1. Таким образом, имеем необратимый цикл.

Для такого цикла справедливо записать

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{получено ранее}), \text{ или}$$

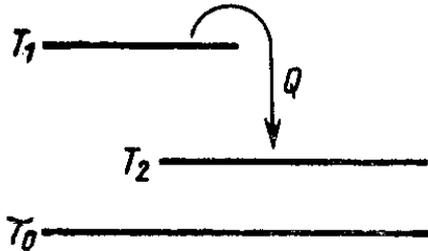
$$\int_{132} \frac{dQ}{T} + \int_{241} \frac{dQ}{T} < 0$$

Для обратимого цикла $S_1 - S_2 = \int_{241} \frac{dQ}{T}$, т.е. $S_2 - S_1 > \int_{132} \frac{dQ}{T}$, а
для элементарного необратимого процесса

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Значит, в необратимых процессах энтропия увеличивается.

3.4 Физический смысл энтропии и эксергия тела



Рассмотрим необратимый процесс передачи теплоты Q от горячего тела с температурой T_1 более холодному телу с температурой T_2 . При этом будем считать, что $T_1 > T_2 > T_0$ (T_0 – температура окружающей среды).

Изменение энтропии первого тела $\Delta S_1 = -Q/T_1$ (знак минус потому, что от первого тела отводится теплота, и, следовательно, его энтропия уменьшается).

Изменение энтропии второго тела $\Delta S_2 = +Q/T_2$, т.е. энтропия второго тела увеличивается.

Следовательно, суммарное изменение энтропии системы, состоящей из двух рассматриваемых тел, будет равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (*)$$

Как и следовало ожидать, энтропия системы увеличилась.

Максимальное количество работы за счет теплоты Q может быть получено при осуществлении в температурном интервале от T_1 до T_0 цикла Карно. При этом термический КПД цикла:

$$h_m = \frac{L_1}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

след., макс. кол-во работы, которое можно получить с помощью теплоты Q :

$$L_1 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

Теоретическая работа, которая могла быть получена от второго тела (следует напомнить, что часть теплоты Q при совершении работы в цикле с двумя тепловыми источниками T_1 и T_2 в соответствии со 2 законом термодинамики должна быть сброшена в нижний приёмник T_0):

$$L_2 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right)$$

В результате, рассматриваемый необратимый процесс сопровождается уменьшением работоспособности системы на величину

$$\Delta L = L_1 - L_2 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) = T_0 Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Подставляя в выражение (*), имеем:

$$\Delta L = T_0 \Delta S \quad (\text{уравнение Гуи – Стодолы}).$$

Это уравнение раскрывает физический смысл энтропии. Оказывается, что необратимые процессы перехода теплоты с более высокого на более низкий температурный уровень сопровождаются потерей работоспособности, т.е. деградацией энергии системы, а возрастание энтропии пропорционально этой потере работоспособности.

Максимально возможная работа, которую можно получить за счет теплоты, если холодным приемником является окружающая среда, называется *эксергией* E этой теплоты.

3.5 Аналитическое выражение второго закона термодинамики

При протекании в изолированной системе необратимых процессов энтропия системы увеличивается. Когда все необратимые процессы прекращаются, наступает состояние равновесия, а энтропия при этом достигает своего максимума, и далее, очевидно, не изменяется:

$$ds = 0, \quad d^2s < 0$$

Объединяя полученные ранее выражения изменения энтропии для обратимых и необратимых процессов, имеем:

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

Применительно к неизолированным системам знак равенства показывает, что все процессы обмена энергией между системой и окружающей средой обратимы, а знак неравенства свидетельствует о наличии необратимых процессов.

Применительно к изолированным системам, для которых $dq = 0$, аналитическое выражение второго закона термодинамики принимает вид $ds \geq 0$,

знак равенства показывает, что в системе необратимые процессы отсутствуют, а знак неравенства свидетельствует о наличии в ней необратимых процессов.

Аналитическому выражению второго закона термодинамики можно придать вид:

$$Tds \geq dq$$

по первому закону термодинамики

$$dq = du + dl$$

любой термодинамический процесс должен удовлетворять соотношению

$$Tds \geq du + dl$$