

Основные формулировки второго закона термодинамики

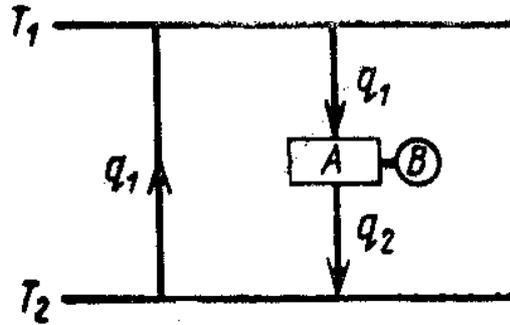
Второй закон термодинамики формулирует условия взаимных превращений теплоты и работы, не затрагивая вопроса об их количественных соотношениях.

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 неодоушевленного 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.*

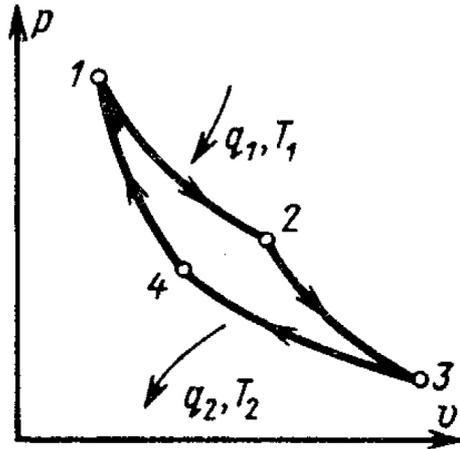


Рассмотрим систему, в которой теплота q_1 , отнимаемая от верхнего источника с температурой T_1 , передается рабочему телу, совершающему обратимый цикл в двигателе A . В результате производится полезная работа $l_0 = q_1 - q_2$, передаваемая машине B , а теплота q_2 сбрасывается в нижний источник.

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.

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 $q_2 = RT_2 \ln \frac{J_3}{J_4}$

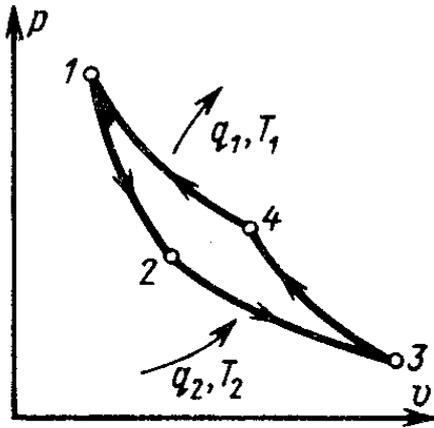
для адиабат 2-3 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{J_2}{J_3}\right)^{k-1}$ и 3-4 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{J_1}{J_4}\right)^{k-1}$

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



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

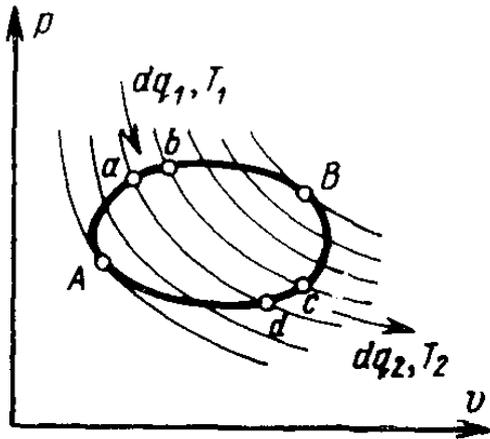
Энтропия

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 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 a–b–c–d–a) 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:

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

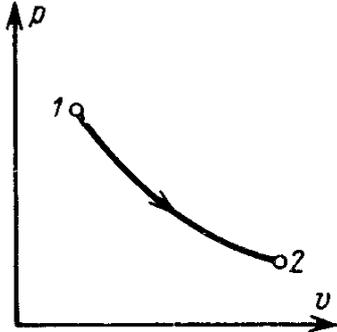
Взяв линейный интеграл, получаем

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

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 была 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:

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

Аналитическое выражение второго закона термодинамики

Энтропия неизолированной равновесной системы стремится к максимуму, достигая его, когда самопроизвольные процессы в ней прекращаются и система приходит в состояние равновесия.

Энтропия системы представляет собой параметр, изменение которого отражает не только качественные, но и количественные ограничения, накладываемые на тепловые процессы вторым законом термодинамики. В наиболее общей форме эти ограничения описываются формулой

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

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

$$Tds \geq du + dl$$