

Второй закон термодинамики

Второе начало термодинамики устанавливает наличие в природе фундаментальной асимметрии, т.е. однонаправленности всех происходящих в ней самопроизвольных процессов. Об этой асимметрии свидетельствует все, окружающее нас: горячие тела с течением времени охлаждаются, однако холодные сами по себе никогда не становятся горячими; прыгающий мяч в конце концов останавливается, но покоящийся мяч самопроизвольно не начинает подскакивать. Здесь проявляется свойство природы, отличное от свойства сохранения энергии. Это свойство состоит в том, что, хотя баланс энергии должен сохраняться в любом процессе, распределение имеющейся энергии изменяется необратимым образом. Второе начало термодинамики указывает естественное направление, в котором происходит изменение распределения энергии, причем это направление не зависит от ее общего количества.

Первый закон термодинамики, являясь частным случаем всеобщего закона о сохранении и превращении энергии, разрешает проведение любого процесса, не устанавливая условий, при которых возможен этот процесс. Он не решает вопроса о том, будет ли теплота передаваться от горячего тела к холодному или наоборот. Этот вопрос решает второй закон, выделяя из всех воображаемых процессов только те, которые в действительности могут произойти.

Смысл второго начала заключается в том, что любая система, предоставленная самой себе, стремится к одному вполне определенному состоянию – состоянию равновесия с окружающей средой. Такое состояние соответствует минимуму энергии системы. Это отражено в наиболее общей формулировке второго начала термодинамики, предложенной Л.Больцманом: *природа стремится к переходу от менее вероятных состояний к более вероятным.*

Из всех форм движения наиболее вероятно хаотическое движение молекул. Опытом установлено, что различные формы энергии могут самопроизвольно переходить в теплоту, но невозможны обратные самопроизвольные превращения теплоты в другие виды энергии. Это отражено в другой формулировке второго закона: *любой реальный самопроизвольный процесс необратим.* Например, переход работы в теплоту является самопроизвольным процессом и осуществляется полностью: трение,



удар, торможение и т.д. В противоположность этому самопроизвольного превращения теплоты в работу никто не наблюдал. Такое превращение возможно только в организованном процессе и не полностью. В соответствии с формулировкой М.Планка: *невозможно построить периодически действующую машину, результатами действия которой были бы только получение механической работы и охлаждение источника теплоты.*

Для осуществления несамопроизвольного процесса получения работы необходимо построить тепловой двигатель, имеющий два источника теплоты с разными температурами – горячий источник (нагреватель) и холодный источник (холодильник). Теплота, полученная от нагревателя, частично превращается в работу, а частично передается холодильнику. Иными словами природа требует с нас «контрибуции» всякий раз, когда теплота преобразуется в работу.

Следует отметить, что второй закон не ограничивается рамками техники, его действие распространяется на химию, биологию, астрономию, социологию и даже на явления жизни.

Термодинамические циклы

Ряд последовательных термодинамических процессов, представляющих собой один замкнутый, называется круговым термодинамическим процессом или циклом.

В рассмотренных ранее политропных процессах изучались вопросы получения работы вследствие подведенной теплоты, изменения внутренней энергии рабочего тела или вследствие того и другого. При однократном расширении газа в цилиндре можно получить лишь ограниченное количество работы, так как при любом процессе расширения все же наступит момент, когда температура и давление рабочего тела станут равными температуре и давлению окружающей среды и на этом прекратится получение работы. Для повторного получения работы необходимо осуществить процесс сжатия и вернуть рабочее тело в первоначальное состояние. Таким образом, для непрерывного производства работы рабочее тело должно участвовать в круговом термодинамическом процессе (рис. 1).

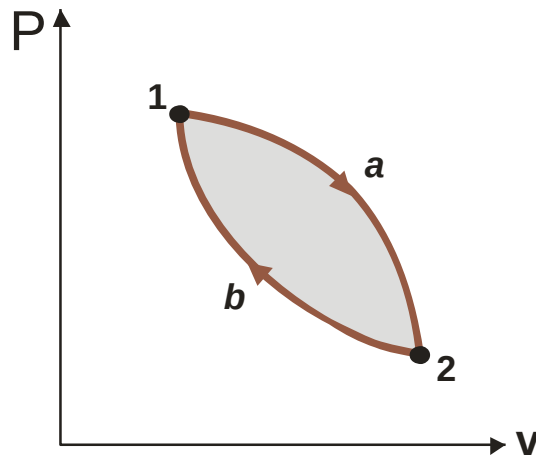


Рис. 1

Циклы могут быть *обратимыми*, состоящими из обратимых процессов, и *необратимыми*. В основе анализа эффективности современных тепловых машин лежат обратимые циклы, т.е. идеальные циклы, не учитывающие потери на трение и т.д.

Циклы подразделяются на прямые и обратные. Прямыми называются циклы, в которых теплота преобразуется в работу, обратными – в которых теплота передается от более холодного тела к более нагретому. При изображении циклов на термодинамических диаграммах последовательный обход процессов в прямом цикле происходит по часовой стрелке (см. рис. 1), в обратном цикле – против часовой стрелки.

Для всех циклов очевидным является условие:

$$\Delta U_{\text{цикла}} = 0,$$

так как цикл начинается и заканчивается в одной точке.

Тогда первый закон термодинамики для цикла запишется следующим образом:

$$Q_{\text{ц}} = L_{\text{ц}},$$

где $Q_{\text{ц}}$ – теплота, участвующая в цикле, равная алгебраической сумме количеств теплоты для каждого процесса; $L_{\text{ц}}$ – работа цикла (цикловая работа), равная соответственно алгебраической сумме работ в каждом процессе.

Прямой цикл. Прямой цикл – это цикл двигателя. В этом цикле происходит преобразование теплоты в механическую работу (рис. 2).

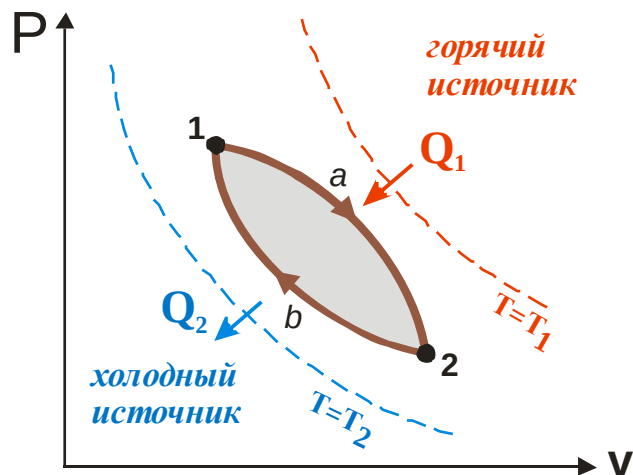


Рис. 2

В процессе 1-а-2 к рабочему телу от горячего источника температурой T_1 подводится теплота Q_1 и совершается положительная работа. В процессе 2-б-1 от рабочего тела к холодному источнику температурой T_2 отводится количество теплоты Q_2 и совершается отрицательная работа. Количество работы в процессе расширения L_{1a2} , больше, чем работа сжатия L_{2b1} , и цикловая работа будет положительна и равна:

$$L_{\text{ц}} = L_{1a2} - |L_{2b1}|.$$

На рисунке работа цикла изображается площадью фигуры пл.1-а-2-б-1. В соответствии с первым законом термодинамики для цикла:

$$Q_1 - |Q_2| = L_{\text{ц}}.$$

Для оценки эффективности преобразования теплоты в работу в прямом цикле используют *термический коэффициент полезного действия* (КПД), под которым понимают отношение работы, полученной в цикле, к затраченной теплоте:

$$\eta_t = \frac{L_{\text{ц}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$

Таким образом, термический КПД показывает какая часть теплоты, подведенной к циклу от нагревателя, превращена в полезную работу. Согласно второму закону термодинамики эта величина всегда меньше единицы ($<100\%$).

Обратный цикл. Обратный цикл служит для производства холода или теплоты. В нем рабочее тело переносит теплоту от холодного источника к горячему. Для совершения такого несамопроизвольного процесса



затрачивается работа цикла. Обратные циклы реализуются в холодильных машинах и тепловых насосах (рис. 3).

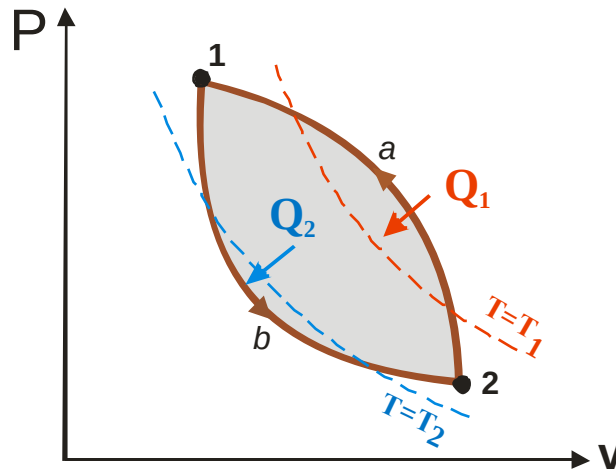


Рис. 3

В процессе расширения 1-b-2 температура рабочего тела ниже T_2 , в результате чего от холодного источника к рабочему телу передается количество теплоты Q_2 . В процессе сжатия 2-a-1 температура рабочего тела выше T_1 и горячему источнику от рабочего тела передается количество теплоты Q_1 . Так как на процесс сжатия работы затрачивается больше и она отрицательна, работа цикла будет равна:

$$L_{1b2} - |L_{2a1}| = L_{\text{ц}} < 0 .$$

Первый закон термодинамики имеет вид:

$$|Q_1| - Q_2 = |L_{\text{ц}}| .$$

Для оценки работы холодильных машин применяется так называемый *холодильный коэффициент*, определяемый отношением полезной теплоты Q_2 , отнятой от холодного источника ограниченной емкости, к затраченной работе:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{|L_{\text{ц}}|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} .$$

В холодильной машине теплота Q_1 передается в окружающую среду – источник неограниченной емкости.

Машины, основным продуктом производства которых является теплота Q_1 , передаваемая в источник ограниченной емкости, называются тепловыми насосами. Эффективность работы в этом случае оценивается *отопительным*

коэффициентом, представляющим собой отношение теплоты Q_1 , переданной потребителю, к затраченной работе:

$$\varphi = \frac{Q_1}{L_{\text{ц}}} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2}.$$

В цикле теплового насоса теплота Q_2 отбирается от источника неограниченной емкости (например, атмосфера).

Значения холодильного и отопительного коэффициентов могут изменяться в широких пределах и могут быть как меньше, так и больше единицы (100%).

Цикл Карно и его эффективность

В 1844 г. французский инженер Сади Карно опубликовал работу «Размышление о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу», которая стала основой теории тепловых машин. В этой работе Карно впервые сформулировал положения второго закона термодинамики о возможностях превращения теплоты в работу, а также рассмотрел цикл теплового двигателя, который служит эталоном для оценки совершенства идеальных циклов, так как имеет максимальное значение КПД в системе с двумя изотермическими источниками теплоты.

Цикл Карно состоит из четырех обратимых процессов: двух изотермических и двух адиабатных. Он может быть реализован как в тепловом двигателе, так и в холодильной машине. Процессы подобраны таким образом, что эффективность преобразования энергии в цикле оказывается максимально возможной по сравнению с любым другим циклом, реализованном в том же диапазоне температур.

На рис. 4 изображен обратимый цикл Карно для теплового двигателя.

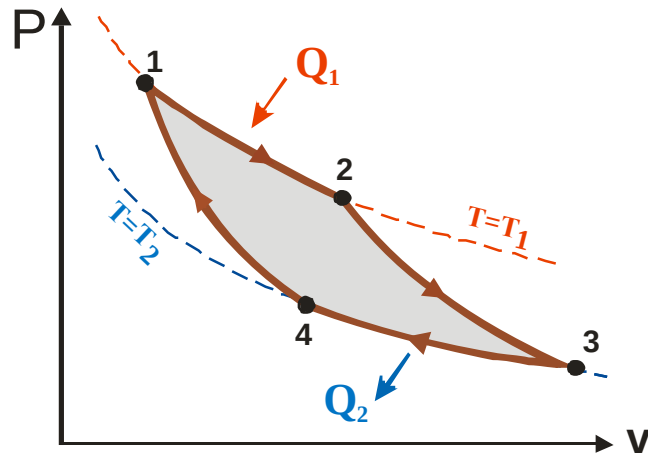


Рис. 4

Цикл осуществляется между двумя источниками теплоты: нагревателем температурой T_1 и холодильником температурой T_2 . Предполагается, что источники теплоты обладают бесконечным запасом энергии и подвод или отвод некоторого количества теплоты не изменит их температуры.

Пусть в цилиндре под поршнем находится некоторое количество газа с параметрами p_1 , V_1 , T_1 . При взаимодействии с нагревателем рабочее тело изотермически расширяется с подводом теплоты Q_1 (процесс 1-2). Работа в процессе:

$$L_{12} = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0.$$

В точке 2 цилиндр изолируется от нагревателя, и газ продолжает расширяться адиабатно в процессе 2-3. В этом процессе в работу расширения превращается часть внутренней энергии газа и его температура понижается до T_2 , равной температуре холодильника. Работа процесса:

$$L_{23} = \frac{mR}{k-1}(T_1 - T_2) > 0.$$

Сжатие рабочего тела происходит за счет части энергии, накопленной в маховике – аккумуляторе механической работы. Газ сжимается изотермически при взаимодействии с холодильником и передает ему количество теплоты Q_2 . Работа в процессе 3-4:

$$L_{34} = mRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0.$$



В точке 4 рабочее тело изолируется от холодильника, и дальнейшее сжатие происходит адиабатно с повышением температуры газа до T_1 . Работа в процессе 4-1:

$$L_{41} = \frac{mR}{k-1}(T_2 - T_1) < 0.$$

Работа цикла складывается из работ, совершенных в каждом процессе, причем, как видно из приведенных формул, работы в адиабатных процессах при суммировании взаимно уничтожаются:

$$L_{\text{ц}} = \sum_{i=1}^n L_i = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + mRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - mRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right).$$

Используя связь между параметрами в адиабатном процессе

$$TV^{k-1} = \text{const},$$

можно показать, что

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} = \varepsilon.$$

Тогда с учетом $Q_1 = L_{12}$ выражение для термического КПД цикла будет иметь вид:

$$\eta_t = \frac{L_{\text{ц}}}{Q_1} = \frac{mR \ln \varepsilon (T_1 - T_2)}{mR T_1 \ln \varepsilon} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Эффективность цикла не зависит от свойств рабочего тела, а определяется только диапазоном температур. Чем больше этот диапазон, тем больше КПД.

Пример:

Найти термический КПД цикла в температурном диапазоне:

$$T_1 = 2000\text{K}$$

$$T_2 = 200\text{K}$$

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{200}{2000} = 0,9 = 90\%.$$



Второй закон термодинамики. Математическая формулировка

Для обратимого цикла Карно можем записать:

$$\eta_t = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ или } \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Величина Q_2 – количество теплоты, отдаваемой рабочим телом, имеет знак минус, поэтому

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ или } \sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Отношение $\frac{Q}{T}$ называется приведенной теплотой, и полученное выражение можно прокомментировать так: в обратимом цикле Карно сумма приведенных теплот равна нулю.

Можно показать, что равенство нулю приведенной теплоты будет выполняться для любого обратимого цикла.

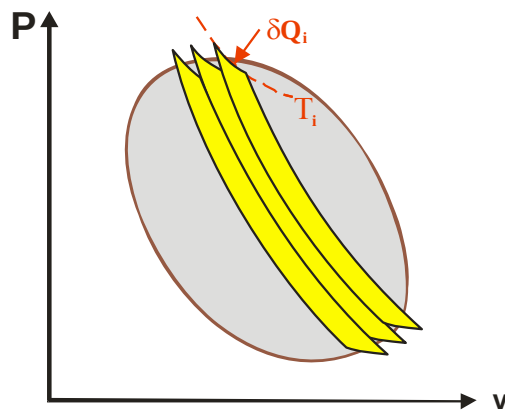


Рис. 5

Представим произвольный цикл состоящим из множества элементарных циклов Карно (рис. 5). Изотермические участки подвода и отвода теплоты пересекают контур нашего цикла. В предельном случае, когда циклов Карно бесконечно много, изотермические участки подвода и отвода теплоты в точности повторяют контур произвольного цикла. Тогда можно записать:



$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \text{ или при } n \rightarrow \infty \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Полученное выражение называют *первым интегралом Клаузиуса*.

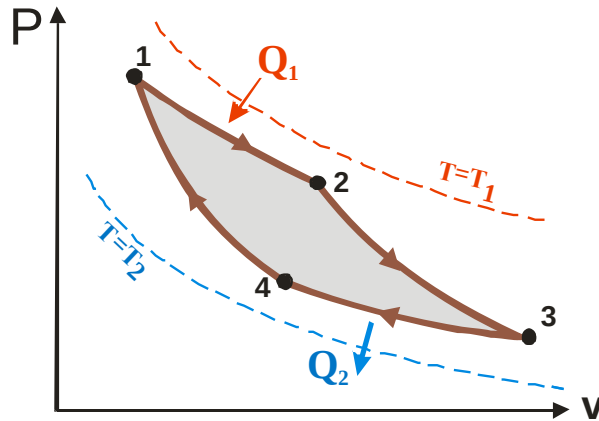


Рис. 6

В необратимом цикле Карно (рис. 6) при тех же температурах нагревателя и холодильника, что и в обратимом цикле, цикловая работа, а следовательно и термический КПД, оказываются меньше, чем у обратимого цикла:

$$\eta_t = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Тогда

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \text{ или } \frac{|Q_2|}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}.$$

Учитывая знак Q_2 , приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

В пределе для всех необратимых циклов

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

Выражение называют *вторым интегралом Клаузиуса*. В общем случае для любых циклов можно записать:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

здесь знак равенства относится к обратимым циклам, а неравенства – к необратимым.



Из математики известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции.

Следовательно, $\frac{dQ}{T}$ есть полный дифференциал функции, которая в термодинамике получила название *энтропии*:

$$dS = \frac{dQ}{T} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right].$$

Удельная энтропия:

$$s = \frac{S}{m} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{кг}} \right].$$

Так как энтропия имеет полный дифференциал, она является параметром состояния, т.е. ее изменение в термодинамическом процессе равно разности значений функции в начальном и конечном состояниях и не зависит от вида процесса.

Рассмотрим обратимый цикл, состоящий из 2-х процессов:

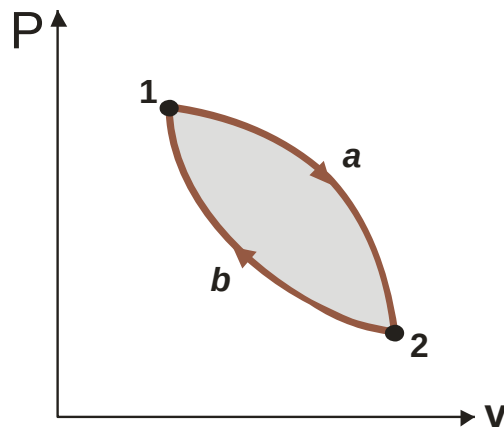


Рис. 7

Для него можно записать:

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

или представляя интеграл в виде суммы

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Меняя пределы интегрирования во втором интеграле, получаем:

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} - \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{или} \quad \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1.$$



Независимо от пути перехода из одного состояния в другое значение интеграла одинаково, следовательно, подынтегральная функция представляет собой функцию состояния.

Если один из процессов необратим, например, 1-а-2, то интеграл будет отрицательным, и мы получим в итоге:

$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} < \int_{1b2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

То есть, для необратимого процесса значение интеграла меньше, чем изменение энтропии:

$$\frac{dQ}{T} < dS.$$

Для замкнутых систем (т.е. предоставленных самим себе) и адиабатно изолированных от окружающей среды ($dQ = 0$):

$$dS \geq 0.$$

Следовательно, для обратимых процессов $dS = 0$ и $S_2 = S_1$, а для необратимых $dS > 0$ и $S_2 > S_1$, т.е. энтропия увеличивается.

Выражение $dQ = TdS$ представляет собой математическую формулировку второго закона термодинамики. Это выражение можно объединить с первым законом термодинамики и получить *термодинамические тождества*:

$$TdS = dU + dL,$$

$$TdS = dI + dL',$$

$$Tds = c_v dT + pdv,$$

$$Tds = c_p dT - vdp.$$

По аналогии с работой расширения-сжатия, количество теплоты можно определить графически на термодинамической T-S диаграмме. Количество теплоты определяется в виде определенного интеграла

$$Q_{12} = \int_1^2 TdS$$

и представляет собой площадь под линией процесса (рис. 8).

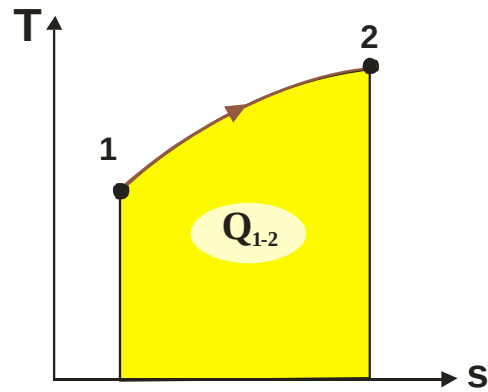


Рис. 8

В связи с этим T-S диаграмму называют *тепловой диаграммой*.

Так как абсолютная температура всегда положительна:

$ds > 0 \rightarrow dq > 0$ – тепло подводится, процессы идут вправо;

$ds < 0 \rightarrow dq < 0$ – тепло отводится, процессы идут влево.

Покажем на примере, что самопроизвольный процесс теплообмена между двумя телами проходит с увеличением энтропии системы и проиллюстрируем это на тепловой диаграмме.

**Пример:**

Пусть система состоит из двух тел (рис. 9): твердое тело помещено в газовую среду.

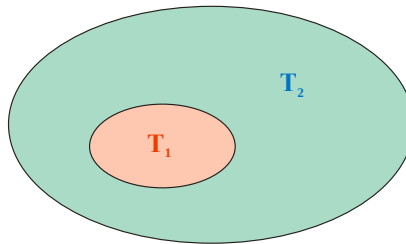


Рис. 9

Будем считать, что система помещена в теплонепроницаемую оболочку. Температура твердого тела T_1 , температура газа T_2 , причем $T_1 > T_2$. После окончания процесса теплообмена в системе установится некая средняя температура $T_{\text{ср}}$.

Изобразим процесс теплообмена на тепловой диаграмме. Твердое тело передает газовой среде количество теплоты Q_1 и его энтропия уменьшается на величину $\Delta S_1 < 0$. При подводе этого же количества теплоты к газу его энтропия возрастает на величину $\Delta S_2 > 0$.

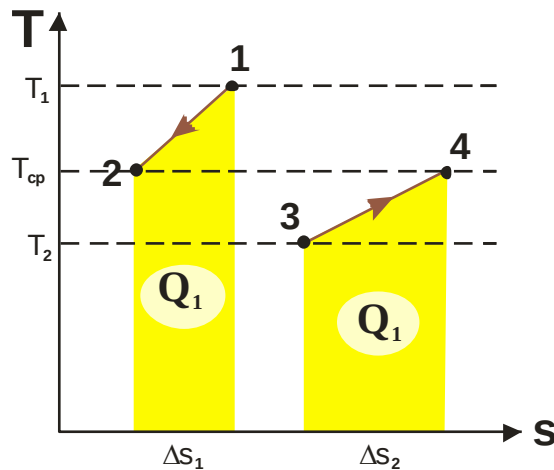


Рис. 10

Резльтирующее изменение энтропии системы равно алгебраической сумме этих величин и, как следует из рисунок, будет положительным:

$$\Delta S_{\text{сист.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0.$$

Следовательно, энтропия нашей системы увеличилась.



Расчет изменения энтропии в процессах. Тепловая диаграмма политропных процессов

Используя математическое выражение второго закона термодинамики

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

можно рассчитать изменение энтропии в различных термодинамических процессах.

Так для обратимого адиабатного процесса ($dq = 0$, $n = k$) следует:

$$ds = 0 \rightarrow s = \text{const},$$

т.е. энтропия системы в процессе остается постоянной (изоэнтропийный процесс). На тепловой диаграмме адиабатный процесс изображается в виде вертикальной линии (рис. 11).

Из термодинамических тождеств можно получить:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{pdv}{T}, \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{vdp}{T}.$$

Используя уравнение состояния, имеем:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}, \quad \frac{v}{T} = \frac{R}{p}.$$

Тогда

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad \text{и} \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.$$

Предполагая, что теплоемкости не зависят от температуры, интегрируем эти выражения:

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1},$$

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Эти два уравнения позволяют определить изменение энтропии в основных процессах идеального газа:

- изохорный процесс $\rightarrow n = \pm \infty \rightarrow \Delta s_{12} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1};$
- изобарный процесс $\rightarrow n = 0 \rightarrow \Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1};$



$$- \text{изотермический процесс} \rightarrow n=1 \rightarrow \Delta s_{12} = R \ln \frac{v_2}{v_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Изменение энтропии в произвольном политропном процессе можно найти, подставляя в уравнения соответствующие параметры состояния в начале и конце процесса. При известной теплоемкости политропного процесса можно воспользоваться формулой:

$$ds = \frac{dq}{T} = c_\varphi \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta s_{12} = c_\varphi \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Изотермический процесс на тепловой диаграмме (рис. 11) представляется горизонтальной прямой, параллельной оси энтропий. Изобарный и изохорный процессы изображаются логарифмическими кривыми. Учитывая, что теплоемкость изобарного процесса больше $c_p > c_v$, то при одинаковом изменении температуры, т.е. при $\ln \frac{T_2}{T_1} = idem$, энтропия в изобарном процессе изменится больше, чем в изохорном $\Delta s_p > \Delta s_v$. В соответствии с этим линия изобарного процесса идет на диаграмме более полого, чем изохорного. Так же, как на ранее рассмотренной рабочей диаграмме политропных процессов, на рис. 11 обозначены номера секторов, образованных изопроцессами, в пределах которых знаки приращения параметров состояния одинаковы. Анализ термодинамических процессов удобно проводить с использованием обеих диаграмм – тепловой и рабочей (рис. 12).

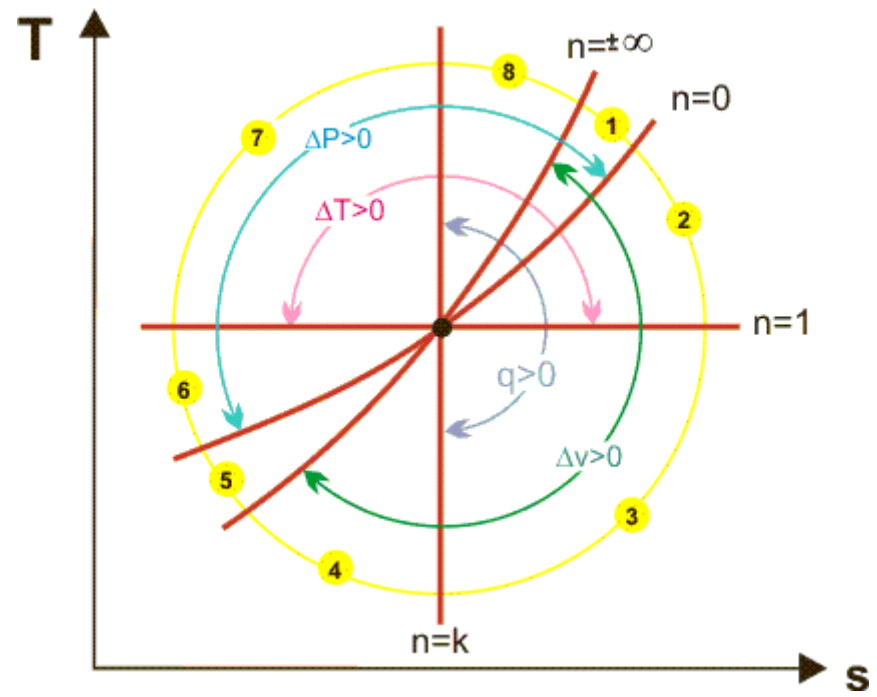


Рис. 11

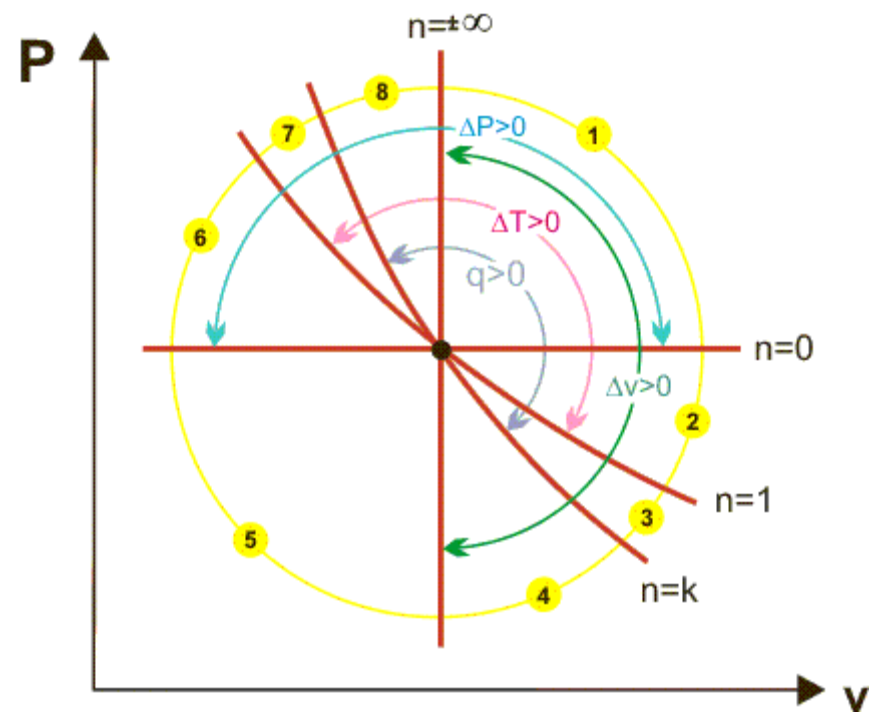


Рис. 12