

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



Основные понятия и формулировки:

- **Самопроизвольные процессы** – это процессы, которые протекают без вмешательства со стороны окружающей среды.
- Такие процессы сопровождаются уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы.

Основные понятия и формулировки:

- **Несамостоятельные процессы** – это процессы, которые сами собой совершаться не могут, протекающие за счет «вмешательства извне». Например: выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне, переход теплоты от холодного тела к горячему и др.

Основные понятия и формулировки:

- **Обратимые процессы** – это процессы, после протекания которых, и систему, и окружающую среду можно вернуть в первоначальное состояние. При этом в обратном процессе система проходит через те же промежуточные состояния, что в прямом направлении, то в обратном порядке.

Основные понятия и формулировки:

- **Необратимые процессы** – процессы, после протекания которых, систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние.
- При необратимом процессе систему можно вернуть в первоначальное состояние, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения.
- К необратимым процессам относятся: механическое трение твердых поверхностей, потеря тепла в окружающую среду, электрическое сопротивление, переход вещества из области с высоким давлением в область с низким давлением и т.д. Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия.

Формулировки второго начала термодинамики

- **Р. Клаузис:** «Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному является единственным результатом процесса»
- **У. Томсон:** «Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса»

Формулировки второго начала термодинамики

- **В. Оствальд:** «Вечный двигатель второго рода не возможен. Под вечным двигателем второго рода понимают машину, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды без передачи части тепла холодильнику»

Энтропия

- Энтропия – это мера связанной энергии, является функцией теплоты процесса.

$$\Delta S = f(Q)$$

- Величина энтропии является критерием работоспособности изолированной системы: чем больше S , тем больше связанная энергия TS , и меньше свободная энергия, тем меньше работоспособность системы.

Математическое выражение второго начала термодинамики:

- Для обратимых и необратимых процессов математическая запись второго начала термодинамики в дифференциальном виде:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad TdS \geq \delta Q$$

- Где $\frac{\delta Q}{T}$ - приведенная работа

Второе начало термодинамики

- для обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}}$$

- для обратимых процессов:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

- для изолированных систем:

$$\delta Q = 0$$

$$dS \geq 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться лишь такие процессы, в результате которых энтропия системы возрастает.

Значение второго начала термодинамики

- Второй закон термодинамики отвечает на вопрос возможен ли процесс вообще, и если возможен, то в каком направлении и с какой полнотой он будет протекать в заданных условиях, то есть является критерием направления процесса.

Изменение энтропии как критерий направления процесса в изолированной системе:

- Изолированная система имеет постоянную внутреннюю энергию и постоянный объем.
- Если $\Delta S_{U,V} > 0$, то в изолированной системе протекает необратимый самопроизвольный процесс
- Если $\Delta S_{U,V} = 0$, то в изолированной системе протекает обратимый равновесный процесс
- Если $\Delta S_{U,V} < 0$, то в изолированной системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс

