

Лекция 19

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА

Термины и понятия

Вечный двигатель
Возрастание
Второго рода
Направление процесса
Необратимый процесс
Необратимый цикл
Неравенство Клаузиуса
Обратимый процесс

Обратимый цикл
Обратный цикл Карно
Прямой цикл Карно
Первого рода
Приведенная теплота
Произвольный
Самопроизвольный
Функция состояния
Энтропия

19.1. НЕКОТОРЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики определяет количественные соотношения между теплотой, работой и изменением внутренней энергии термодинамической системы, и выражает по существу закон сохранения энергии. Второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Формулировка второго начала термодинамики – это постулат, который является обобщением опытных фактов.

Основоположителем второго начала термодинамики является французский ученый С. Карно (1796 – 1832 гг.), исследовавший процессы превращения теплоты в работу. Второе начало термодинамики было сформулировано в 1850 – 1851 гг. немецким физиком Р. Клаузиусом и шотландским физиком В. Томсоном.

Формулировка Клаузиуса: *теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому.* Чтобы

процесс переноса теплоты от менее нагретого к более нагретому телу имел место, необходимо совершить работу. Пример: холодильная машина (домашний холодильник) охлаждает тела, находящиеся в нём отбирая у них теплоту и передавая её другим телам за счёт работы электромотора.

Формулировка Томсона: *невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счёт охлаждения теплого резервуара (уменьшения его внутренней энергии)*. Невозможно полностью превратить в работу A отобранное у теплого резервуара количество теплоты Q_1 , так, чтобы система вернулась при этом в начальное состояние и при этом никаких изменений в окружающей среде не произошло. Для получения полезной работы за счет теплоты Q_1 обязательно потребуется передать теплоту резервуару (холодильнику) некоторое количество теплоты Q_2 . Из формулировки Томсона второго начала термодинамики следует невозможность создания тепловой машины с КПД, равным единице. Действительно, если КПД равен единице: $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1$, то $Q_2=0$, и тепловая машина осуществляет процесс, запрещенный вторым началом термодинамики в формулировке Томсона.

Тепловая машина, которая превращала бы полученную от резервуара теплоту в работу полностью, называют **вечным двигателем второго рода**. Напомним, что **вечный двигатель первого рода** – это устройство, которое производит работу без затраты энергии, то есть из ничего. Существование вечного двигателя первого рода противоречит первому началу термодинамики. Возможность создания вечного двигателя второго рода противоречит второму началу термодинамики.

19.2. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА

Пусть тепловая машина, связанная в своей работе только с двумя резервуарами – нагревателем при температуре T_1 и холодильником при температуре T_2 , совершает цикл Карно. Тогда коэффициент полезного действия равен $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, с другой стороны коэффициент полезного действия машины, работающей по циклу Карно, определяется только температурой нагревателя и холодильника и равен $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Тогда

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad \text{Запишем это выражение иначе} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2},$$

где $\frac{Q_1}{T_1}$ – приведённая теплота нагревателя; $\frac{Q_2}{T_2}$ – приведённая теплота холодильника.

Приведённой теплотой называется величина $\frac{Q}{T}$, где Q – теплота, полученная термодинамической системой от резервуара с температурой T .

Таким образом, для равновесного обратимого цикла (цикла Карно) **приведенная теплота нагревателя равна приведённой теплоте холодильника.**

Выражение $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ можно записать иначе $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, где Q_1 и Q_2 – теплота, полученная рабочим телом от нагревателя ($Q_1 > 0$) и теплота, полученная рабочим телом от холодильника ($Q_2 < 0$). Если машина совершает цикл Карно, то сумма приведенной теплоты нагревателя и приведенной теплоты холодильника равна нулю: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (равенство Клаузиуса).

Пусть тепловая машина, связанная в своей работе только с двумя резервуарами – нагревателем при температуре T_1 и холодильником при температуре T_2 , совершает произвольный цикл, который возможно является неравновесным и необратимым. Тогда, зная что коэффициент любой тепловой машины равен $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, а коэффициент машины, работающей по циклу Карно равен $\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ и коэффициент машины, работающей по циклу Карно всегда больше, чем коэффициент полезного действия любой машины $\eta_k > \eta$, имеем: $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ или

$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}$ – приведённая теплота холодильника больше приведенной теплоты нагревателя.

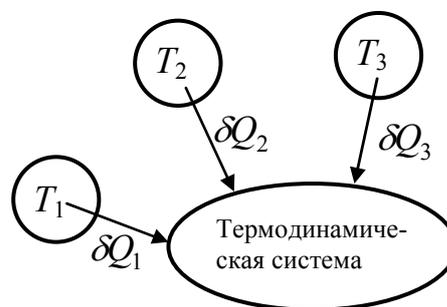
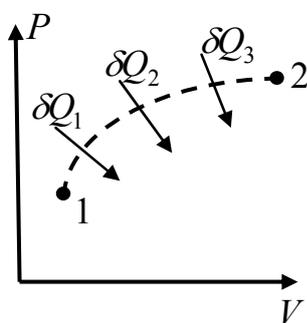
Выражение $\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}$ можно записать иначе

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$ – **приведенная теплота произвольного замкнутого цикла меньше нуля.** Если машина совершает произвольный круговой цикл, то сумма приведенной теплоты нагревателя и приведенной теплоты холодильника меньше нуля: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$ (неравенство Клаузиуса).

Если тепловая машина связана только с двумя тепловыми резервуарами – нагревателем и холодильником, и совершает произвольный цикл (обратимый или необратимый), то неравенство Клаузиуса можно записать: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$, где $(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2})$ – сумма приведенной теплоты нагревателя и холодильника.

Приведенная теплота произвольного кругового цикла меньше или равна нулю (в случае обратимого цикла имеет место знак равенства).

Неравенство Клаузиуса в общем виде. Пусть над произвольной термодинамической системой совершается процесс, когда система переходит из одного равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 2 по пути, который не обязательно является равновесным. Тогда на графике такой переход можно изобразить не сплошной, а пунктирной линией. При переходе из состояния 1 в состояние 2 система обменивается теплом с внешней средой, которую можно рассматривать как совокупность тепловых резервуаров, имеющих различные температуры. Тепловой процесс тогда можно рассматривать как последовательность передачи системе элементарных количеств теплоты δQ_i от тепловых резервуаров с температурами T_i , где индекс i – порядковый номер резервуара.

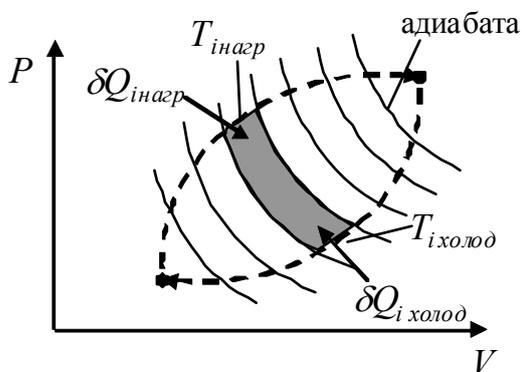


Элементарной приведённой теплотой называется величина $\frac{\delta Q_i}{T_i}$,

где δQ_i – элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой от теплового резервуара при температуре T_i . Приведенной теплотой перехода термодинамической системы из начального равновесного состояния 1 в произвольное конечное равновесное состояние 2, называется сумма величин $\frac{\delta Q_i}{T_i}$ (при стремлении числа тепловых резервуаров к бесконечности, сумма превращается в интеграл):

$$\lim \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Если система совершает произвольный круговой процесс, то разделим график рассматриваемого кругового процесса на элементарные участки системой адиабат. Адиабаты должны быть расположены настолько близко друг к другу, чтобы каждый выделяемый ими участок кругового процесса соответствовал взаимодействию системы только с одним тепловым резервуаром определенной температуры T_i . Для каждой пары тепловых резервуаров с одинаковым номером i имеет место неравенство



$$\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ холод}}}{T_{i \text{ холод}}} \leq 0. \quad \text{Запишем}$$

аналогичные выражения для всех пар резервуаров с одинаковым номером i и просуммируем эти неравенства, получим

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_{i \text{ нагр}}}{T_{i \text{ нагр}}} + \frac{\delta Q_{i \text{ холод}}}{T_{i \text{ холод}}} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Приведённая теплота произвольного неравновесного и необратимого кругового процесса меньше или равна нулю: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ – неравенство Клаузиуса в общем виде.

Если процесс равновесный и, следовательно, обратимый, то имеет место равенство (равенство Клаузиуса):

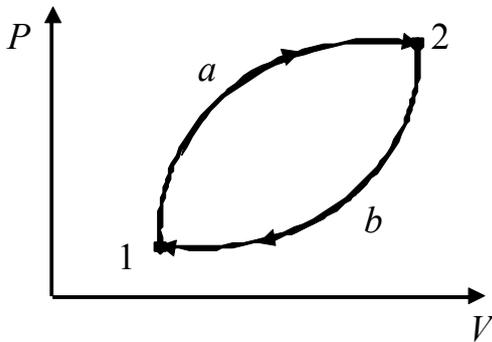
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

19.3. ЭНТРОПИЯ

Энтропия при обратимых процессах. Рассмотрим произвольный обратимый круговой процесс 1–a–2–b–1, график которого представлен на рисунке. Как следует из равенства Клаузиуса, приведенная теплота

этого процесса равна нулю: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ или $\oint_{1-a-2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Приведенную теплоту кругового процесса можно представить как сумму двух слагаемых – приведенной теплоты процесса 1–a–2 и процесса 2–b–1. Интеграл в равенстве



$\oint_{1-a-2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = 0$ равен сумме интегралов

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{или}$$

$\int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T}$. Так как процесс обратимый, то

$$\int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2-a-1} \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{тогда} \quad \int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Это равенство означает, что приведенная теплота процесса перехода системы из произвольного начального состояния 1 в произвольное конечное состояние 2 по пути 1–a–2 и по пути 1–b–2 одинакова. Таким образом, **приведенная теплота обратимого перехода системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние не зависит от пути перехода, а определяется только параметрами начального и конечного состояний.**

Проведем аналогию с механикой: работа консервативных сил не зависит от формы пути перехода механической системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние. С работой консервативных сил связано понятие потенциальной энергии. Потенциальная энергия – функция координат начального и конечного состояний механической системы. Изменение потенциальной энергии равно работе консервативных сил.

Приведенная теплота обратимого термодинамического процесса также имеет свойство – она не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Поэтому можно сделать вывод, что существует такая термодинамическая функция состояния термодинамической системы, изменение которой при обратимом переходе системы из произвольного начального состояния в произвольное конечное состояние равно приведенной теплоте такого перехода. Эта функция состояния называется **энтропия**.

Итак, энтропия S – это функция состояния термодинамической системы, приращение которой равно приведенной теплоте обратимого перехода системы из произвольного начального состояния 1 в произвольное конечное состояние 2:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или в дифференциальной}$$

форме $dS = \frac{\delta Q}{T}$, где δQ – элементарное количество теплоты, полученное термодинамической системой из внешней среды в обратимом процессе, T – температура термодинамической системы.

Энтропия идеального газа. Найдем выражение для энтропии идеального газа как функции его параметров состояния. Воспользуемся выражением $dS = \frac{\delta Q}{T}$, подставив в него в соответствии с первым началом термодинамики величину $\delta Q = dU + PdV$:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT + \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}.$$

В преобразованиях учтено, что $dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT = \frac{m}{\mu} C_V dT$ и

$P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$, полученное из уравнения состояния идеального газа.

Интегрируя обе части равенства, получим энтропию идеального газа:

$$S = \frac{m}{\mu} C_V \ln T + \frac{m}{\mu} R \ln V + const.$$

Изменение энтропии при переходе идеального газа из состояния, характеризуемого параметрами $T_{нач}$, $V_{нач}$ в состояние, характеризуемое

параметрами $T_{кон}, V_{кон}$ можно определить по формуле:

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_{кон}}{T_{нач}} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_{кон}}{V_{нач}}.$$

Энтропия при необратимых процессах. Рассмотрим переход термодинамической системы из одного равновесного состояния 1 в другое равновесное состояние 2. Пусть система совершила переход 1-a-2. Этот переход является необратимым переходом. Процесс обратного перехода системы 2-b-1 равновесный и обратимый. Поскольку круговой процесс состоит из равновесного и неравновесного переходов, то в целом круговой процесс 1-a-2-b-1 является необратимым. Для него справедливо неравенство Клаузиуса: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ или $\oint_{1-a-2-b-1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$.

Приведенную теплоту кругового процесса можно представить как сумму двух слагаемых – приведенной теплоты процесса 1-a-2 и процесса 2-b-1. Интеграл в неравенстве

суме $\oint_{1-a-2-b-1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ равен сумме



интегралов

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \text{ или}$$

$$\int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} \leq - \int_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как процесс обратного перехода системы 2-b-1 равновесный и обратимый, то $\int_{2-b-1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T}$, тогда

$$\int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T}. \text{ Но } \int_{1-b-2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \text{ по определению энтропии, сле-}$$

довательно $S_2 - S_1 \geq \int_{1-a-2} \frac{\delta Q}{T}$. Так как процесс 1-a-2 необратимый, то

выражение можно записать $S_2 - S_1 \geq \int_{необр} \frac{\delta Q}{T}$. Если состояние 2 беско-

нечно мало отличается от состояния 1, неравенство можно записать в дифференциальной форме следующим образом: $dS \geq \frac{dQ}{T}$.

Оба неравенства $S_2 - S_1 \geq \int_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T}$ и $dS \geq \frac{dQ}{T}$ означают, что при-

ращение энтропии термодинамической системы в произвольном (обратимом или необратимом) процессе всегда больше или равно приведенной теплоте этого процесса.

19.4. ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Пусть при необратимом процессе 1–а–2 система является адиабатически изолированной. Так как адиабатический процесс осуществляется без теплообмена с окружающей средой $\delta Q = 0$, то приведенная теп-

лота процесса 1–а–2 равна нулю $\int_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T} = 0$. С учетом этого условия

неравенства $S_2 - S_1 \geq \int_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T}$ и $dS \geq \frac{dQ}{T}$

можно записать: $S_2 - S_1 \geq 0$ и $dS \geq 0$.

Полученные неравенства выражают **закон возрастания энтропии**: *в любом процессе, который осуществляется в адиабатически изолированной системе, энтропия либо возрастает, либо остаётся постоянной.*

Для равновесных обратимых адиабатических процессов $S_2 - S_1 = 0$ и $dS = 0$, то есть энтропия остается постоянной ($S = \text{const}$).

Если все процессы в системе, в конце концов, завершились, и система перешла из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, её энтропия имеет максимальное значение.

Итак, в произвольном (обратимом или необратимом) процессе любой термодинамической системы приращение энтропии больше или

равно приведенной теплоте процесса: $S_2 - S_1 \geq \int_{\text{необр}} \frac{\delta Q}{T}$; $dS \geq \frac{dQ}{T}$. Знак

равенства имеет место для равновесных (обратимых) процессов. В произвольном (обратимом или необратимом) процессе с адиабатически изолированной системой приращение энтропии больше или равно нулю (энтропия возрастает): $\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0$; $dS \geq 0$, знак равенства имеет место для обратимых процессов.

Пример. Рассмотрим пример необратимого процесса, протекающего в адиабатически изолированной системе, и покажем, что при этом энтропия возрастает. Пусть теплоизолированный сосуд разделен на две

части перегородкой. В одной части сосуда объёмом V_1 находится идеальный газ в количестве 1 моль. В другой части сосуда объёмом V_2 – вакуум. Перегородку убирают, и газ расширяется, занимая объём V_1+V_2 . Найдём изменение энтропии газа ΔS .

Проверим, возможен ли такой переход системы? Рассмотрим систему в целом. Процесс является адиабатическим, поэтому $Q = 0$. Объём термодинамической системы остаётся постоянным и газ при расширении в вакуум работы не совершает, следовательно $A = 0$. Из первого начала термодинамики следует, что внутренняя энергия идеального газа в этом процессе остаётся постоянной: $\Delta U = Q - A = 0$. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то можно сделать вывод, что температура газа в процессе его адиабатического расширения в вакуум остаётся постоянной: $T = const$.

Таким образом, существует один способ равновесного обратимого перевода системы из состояния с объёмом V_1 в состояние с объёмом $V_1 + V_2$ при $T = const$. Обратим внимание на то, что изменение энтропии не зависит от способа перехода системы из одного равновесного состояния в другое.

Итак, в рассматриваемом примере расширение газа из начального равновесного состояния в конечное равновесное состояние осуществляется в результате равновесного изотермического расширения газа. Воспользуемся выражением, полученным ранее. Изменение энтропии при переходе идеального газа из состояния, характеризуемого параметрами $T_{нач}, V_{нач}$ в состояние, характеризуемое параметрами $T_{кон}, V_{кон}$ можно

определить по формуле: $S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_{кон}}{T_{нач}} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_{кон}}{V_{нач}}$.

Для нашего примера $T_{нач} = T_{кон}$; $V_{нач} = V_1$, $V_{кон} = V_1 + V_2$, тогда $\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_{кон}}{V_{нач}} = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$. Как видно из полученного выра-

жения $\Delta S = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$, значит энтропия возрастает при адиабатиче-

ском расширении газа в вакуум. Следовательно, рассматриваемый процесс является необратимым.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой процесс называется обратимым процессом? Необратимым?
2. Напишите неравенство Клаузиуса.

3. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая от нагревателя, полностью преобразуется в работу?
4. В каком направлении может изменяться энтропия замкнутой системы? незамкнутой системы?
5. Дайте понятие энтропии.
6. Изобразите в координатах T, S изотермический и адиабатический процессы.
7. Представьте графически цикл Карно в координатах T, S .