

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Функция состояния, дифференциал которой $\frac{dQ}{T} = dS$, называется – *энтропией*.

Энтропия обозначается S – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре при которой произошла эта отдача.

Изучение всевозможных равновесных круговых процессов показало, что сумма отношений $\Delta Q_1/T_1$, подсчитанных для участков процесса, при которых система получает теплоту, всегда равна сумме отношений $\Delta Q_2/T_2$, вычисленных для участков процесса, при которых система отдает теплоту

$$\sum \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \sum \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

Энтропия

Адиабатические процессы в термодинамических системах могут быть равновесными и неравновесными. Для характеристики равновесного адиабатического процесса можно ввести некоторую физическую величину, которая оставалась бы *постоянной* в течение всего процесса; ее называли энтропией S .

Энтропия есть такая функция состояния системы, элементарное изменение которой при равновесном переходе системы из одного состояния в другое равно полученному или отданному количеству теплоты, деленному на температуру, при которой произошел этот процесс

для бесконечно малого изменения состояния системы

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{cm dT}{T}$$

Изменение энтропии в изопроцессах

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2 , то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T},$$

Найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а

$$dA = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$$

Или

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути перехода $1 \rightarrow 2$.

<i>изохорического процесса:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad V_1 = V_2$
<i>изобарического процесса:</i>	$\Delta S = \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad p_1 = p_2$
<i>изотермического процесса:</i>	$\Delta S = m R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad T_1 = T_2$
<i>адиабатного процесса:</i>	$dQ = 0, \quad \Delta S = 0,$

Следовательно, $S = \text{const}$, адиабатный процесс по другому называют – *изоэнтропийным процессом*.

Во всех случаях, когда система получает извне теплоту, то Q — положительно, следовательно, $S_2 > S_1$ и энтропия системы *увеличивается*.

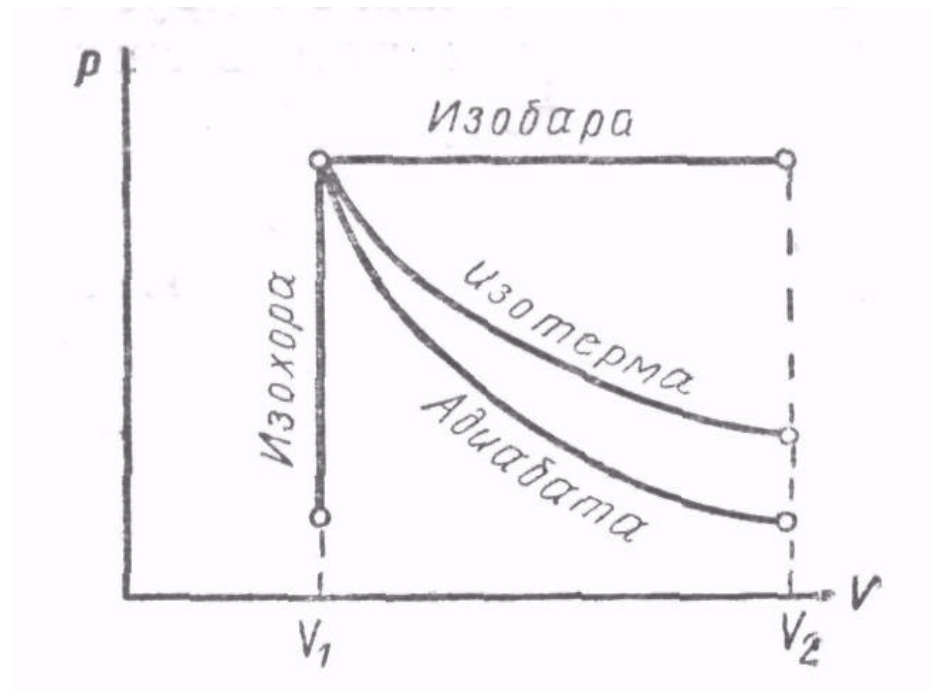
Если же система отдаст теплоту, то Q имеет отрицательный знак и, следовательно, $S_2 < S_1$; энтропия системы *уменьшается*.

Энтропия системы пропорциональна массе (или числу частиц) этой системы

$$Q = c m \Delta T$$

Масса системы представляется в виде суммы масс ее составных частей, поэтому *энтропия всей системы будет равна сумме энтропии ее составных частей*, т. е. энтропия есть аддитивная величина.

Изопроцессы могут быть изображены графически в координатных системах, по осям которых отложены параметры состояния.



давление **p** - объем **V**

температура **T** – объем **V**

температура **T** – давление **p**

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}$$

$V_1 \longrightarrow V_2$

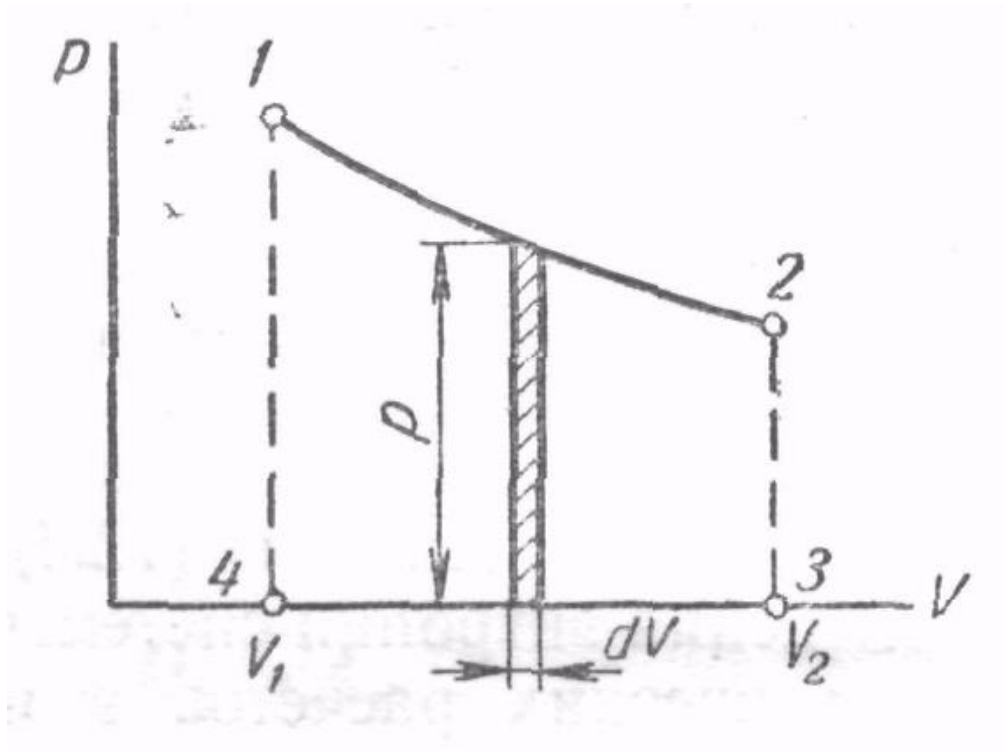
$$p_1 - p_2 = \text{const} \left(\frac{T_1}{V_1} - \frac{T_2}{V_2} \right)$$

При **адиабатическом** расширении внешняя работа совершается только за счет внутренней энергии газа, вследствие чего внутренняя энергия, а вместе с ней и температура газа уменьшаются ($T_2 < T_1$)

При **изотермическом** процессе $T_2 = T_1$

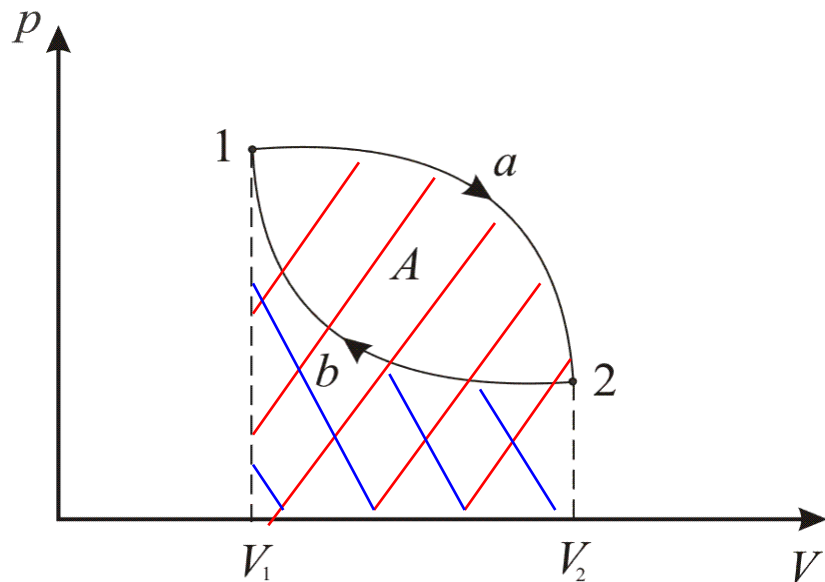
Удобство координатной системы p, V

В масштабе чертежа внешняя работа изображается площадью, ограниченной кривой процесса 1—2 и ординатами начального и конечного состояний



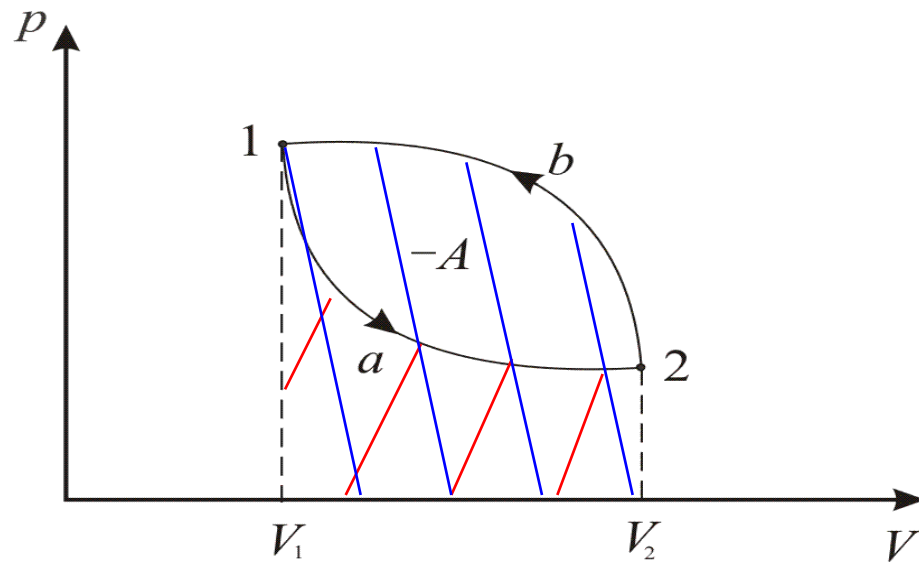
Круговые (замкнутые) процессы

Совокупность термодинамических процессов, в результате которых система возвращается в исходное состояние, называется круговым процессом (циклом).



Прямой цикл – работа за цикл

$$A = \oint p dV > 0$$



Обратный цикл – работа за цикл

$$A = \oint p dV < 0$$

Равенство Клаузиуса

$$\sum \left[\left(\frac{+\Delta Q_1}{T_1} \right) + \left(\frac{-\Delta Q_2}{T_2} \right) \right] = 0$$

$$\sum \frac{\pm \Delta Q}{T} = 0$$

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

Это выражение называют равенством Клаузиуса.

знак «=» равенства соответствует обратимому процессу

«плюс», если dQ поступает в систему извне, и

«минус», если dQ отдается системой в окружающую среду.

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает.
выражение $dS > 0$ называют неравенством Клаузиуса.

Следствия из равенства Клаузиуса :

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

Так как для каждого из подвергнутых исследованию круговых процессов сумма равна нулю, то выражение универсально, т.е. соблюдается для всех без исключения круговых процессов и термодинамических систем.

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

Для того чтобы найти формулировку единого закона, произведем исследование равенства Клаузиуса и вытекающих из него следствий.

1. круговые процессы, в течение которых система только получает, но не отдает теплоту, невозможны.

$$\sum \left[\left(\frac{+\Delta Q_1}{T_1} \right) + \left(\frac{-\Delta Q_2}{T_2} \right) \right] = 0$$

В этом случае все элементарные количества теплоты были бы со знаком «плюс», сумма $\sum \frac{\Delta Q}{T}$ была бы отлична от нуля. Т.е. отсутствовали бы отрицательные члены этой суммы $\sum \frac{-\Delta Q}{T}$, соответствующие отдаче тепла от системы в окружающую среду.

такие процессы не противоречили бы первому закону термодинамики, т. е. закону сохранения энергии, так как система, получив извне теплоту Q_1 могла бы совершить эквивалентное количество положительной внешней работы $A = Q_1$ и вернуться в исходное состояние с тем же значением внутренней энергии.

2. круговые процессы, в течение которых система только отдает теплоту, но не получает **НЕВОЗМОЖНЫ**.

$$\sum \left[\left(\frac{+\Delta Q_1}{T_1} \right) + \left(\frac{-\Delta Q_2}{T_2} \right) \right] = 0$$

Тогда все элементарные количества теплоты были бы со знаком «минус», сумма $\sum \frac{\Delta Q}{T}$ была бы отлична от нуля. Т.е. отсутствовали бы положительные члены этой суммы $\sum \frac{+\Delta Q}{T}$, соответствующие получению тепла системой от окружающей среды отсутствовали бы.

Такие процессы также не противоречили бы закону сохранения энергии, так как работой внешних сил можно было бы полностью компенсировать убыль энергии системы от отдачи теплоты в окружающую среду ($-A = -Q_2$), и система могла бы вернуться в исходное состояние с общим балансом энергии, равным нулю.

осуществить такой круговой процесс, в результате которого система полностью превращала бы в механическую работу всю полученную извне теплоту Q_1 невозможно; часть этой теплоты Q_2 система обязательно возвращает в окружающую среду.

Пользуясь понятием коэффициента использования теплоты при круговых процессах

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

можно утверждать, что этот коэффициент никогда не может быть равен единице.

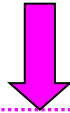
Пусть получение теплоты извне и отдача ее окружающим телам происходит **изотермически**.

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

или

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

т. е. система, совершающая круговой процесс в прямом направлении ($Q_1 > Q_2$), получает теплоту Q_1 от тел, имеющих высокую температуру T_1 , и отдает теплоту Q_2 телам, имеющим низкую температуру T_2 .

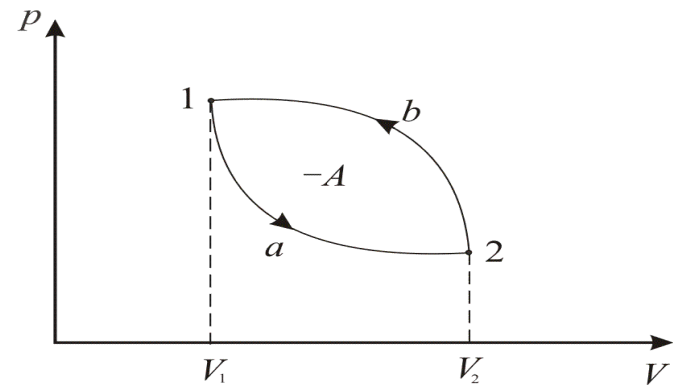


Для осуществления кругового процесса необходимо существование **разности температур** между окружающими систему телами.

В результате прямого кругового процесса не только происходит превращение некоторого количества теплоты $Q = Q_1 - Q_2$ в механическую работу, но обязательно имеет место «непроизводительный» переход теплоты Q_2 от горячих тел к холодным.

Чем больше разность между температурой T_1 , при которой система получает теплоту Q_1 и температурой T_2 , при которой отдается неиспользуемая теплота Q_2 , тем выше коэффициент полезного действия кругового процесса $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ и, следовательно, тем меньше Q_2 .

В результате круговых процессов, идущих в обратном направлении, система получает теплоту Q_1 от окружающих тел, имеющих низкие температуры, использует работу A , совершаемую внешними силами, для повышения температуры и затем передает теплоту $Q_2 = Q_1 + A$ телам, имеющим высокие температуры.



$$\sum \left[\left(\frac{+\Delta Q_1}{T_1} \right) + \left(\frac{-\Delta Q_2}{T_2} \right) \right] = 0$$

3. при круговом процессе увеличение энтропии системы от притока теплоты полностью компенсируется уменьшением энтропии от отдачи теплоты, и суммарное изменение энтропии равно нулю.

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \sum \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

в каждом определенном равновесном состоянии система имеет вполне определенное значение энтропии.

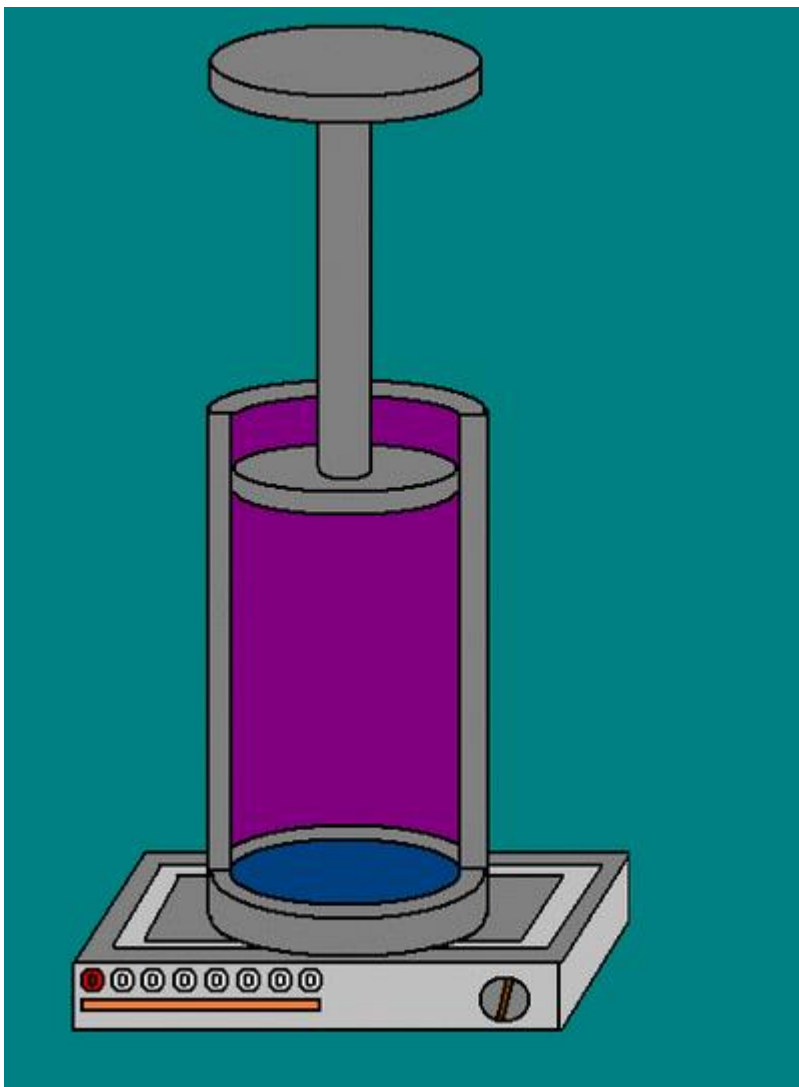
Второе начало термодинамики

1) невозможны круговые процессы, в результате которых система только получала бы извне теплоту Q_1 и совершала эквивалентную положительную внешнюю работу $A = Q_1$

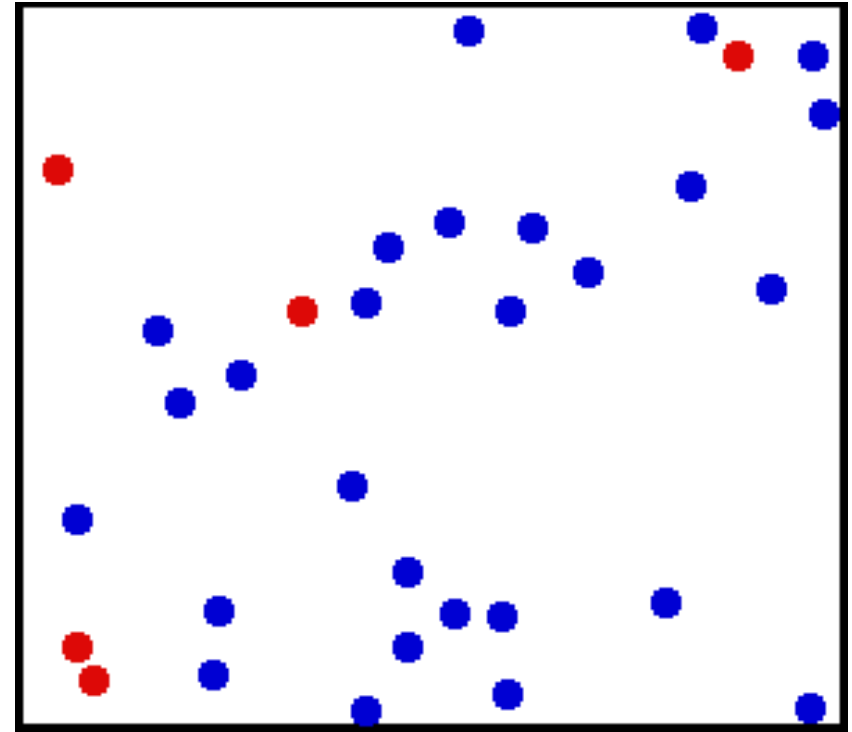
2) круговые процессы, совершаемые любыми термодинамическими системами, сопровождаются получением некоторого количества теплоты Q_1 от тел, имеющих высокие температуры, обязательной отдачей части этой теплоты Q_2 телам, имеющим низкие температуры, и превращением разности $Q_1 - Q_2$ в механическую работу.

теплота связана с беспорядочным движением частиц системы, а механическая работа обусловлена упорядоченным движением этих частиц. Можно утверждать, что превращение теплоты в механическую работу есть переход энергии беспорядочного движения молекул системы в энергию упорядоченного движения. В связи с этим второй закон термодинамики можно понимать иначе:

3) при помощи круговых процессов, совершаемых какой-нибудь термодинамической системой, невозможно полностью превратить энергию беспорядочного теплового движения частиц окружающих тел в энергию упорядоченного движения самих этих тел



Совершение над газом работы на элементарном участке dh . Совершаемая работа показана красными лампочками



Тепловое движение молекул одноатомного газа идёт в среднем тем интенсивнее, чем больше его внутренняя энергия. Скорость каждой отдельной молекулы при этом может изменяться даже при постоянстве внутренней энергии всего газа

$$U_2 - U_1 = Q - A$$

Применяя это соотношение к круговым процессам, полагали $U_1 = U_2$, и поэтому $Q = A$. При этом считалось очевидным, что, возвращаясь в исходное состояние, система приобретает в точности то же самое значение внутренней энергии, которое она имела вначале.

внутренняя энергия термодинамических систем есть однозначная функция состояния этих систем.

I начало термодинамики

при равновесном круговом процессе суммарное изменение энтропии термодинамических систем равно нулю, т. е., возвращаясь в исходное состояние, система приобретает в точности то же самое значение своей энтропии, которую она имела вначале.

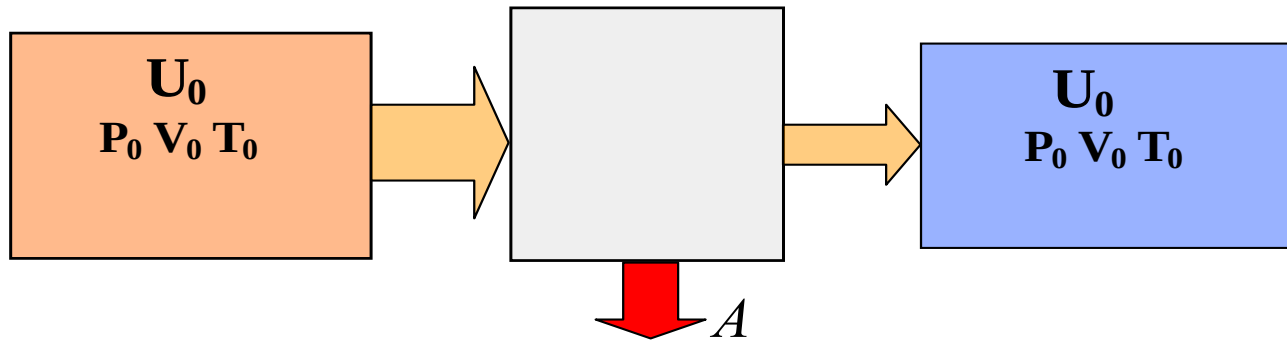
II начало термодинамики

4) энтропия термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии, есть однозначная функция этого состояния.

Первый и второй законы термодинамики определяют работу периодически действующих тепловых и холодильных машин, предназначенных для превращения теплоты в механическую работу и обратно.

Первый закон термодинамики утверждает: невозможно построить такую периодически действующую тепловую машину, которая, не получая никакой энергии извне, совершала бы некоторое количество внешней работы и возвращалась бы точно в исходное состояние.

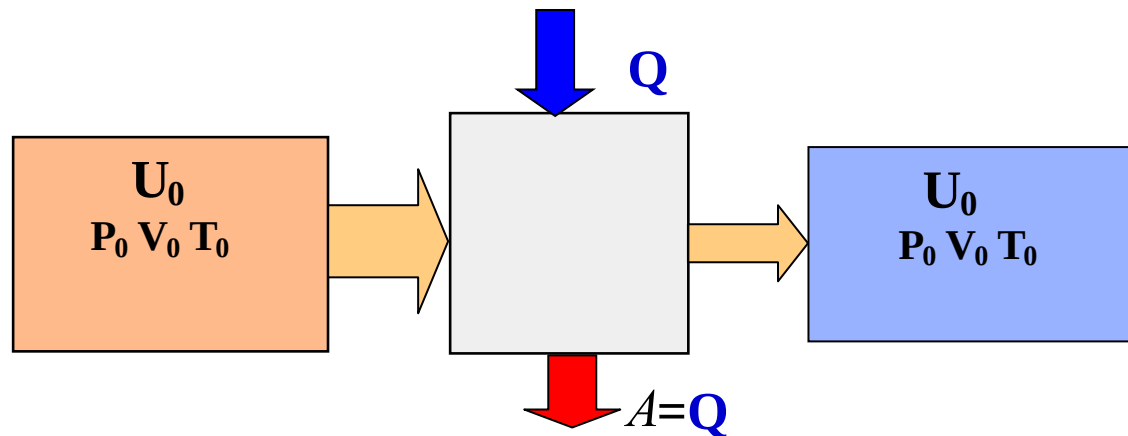
Вечный двигатель (перпетуум мобиле) первого рода невозможен.



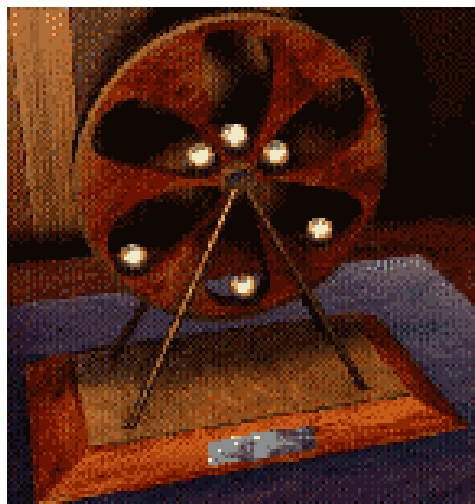
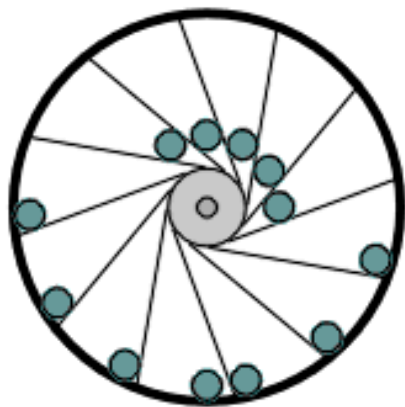
первый закон термодинамики допускает существование любых тепловых машин, которые совершали бы механическую работу за счет полученной извне теплоты.

Второй закон термодинамики ограничивает возможности превращения теплоты в механическую работу: невозможно построить такую периодически действующую тепловую машину, которая, получив извне некоторое количество теплоты при любой температуре, целиком превращала бы ее в механическую работу и при этом возвращалась бы точно в исходное состояние.

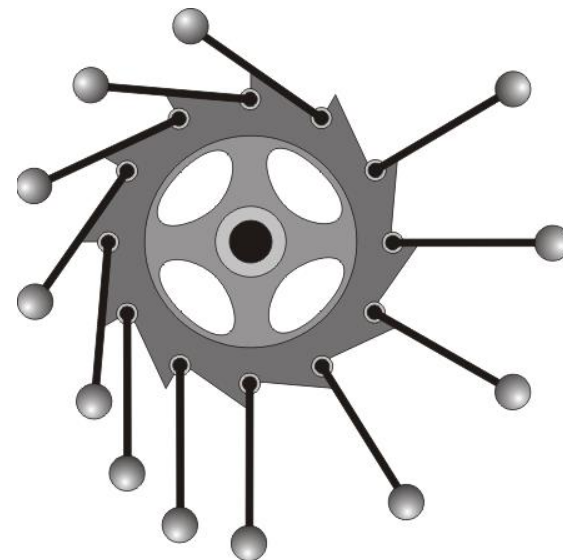
Вечный двигатель (перпетуум мобиле) **второго** рода невозможен.



Примеры конструкций вечного двигателя



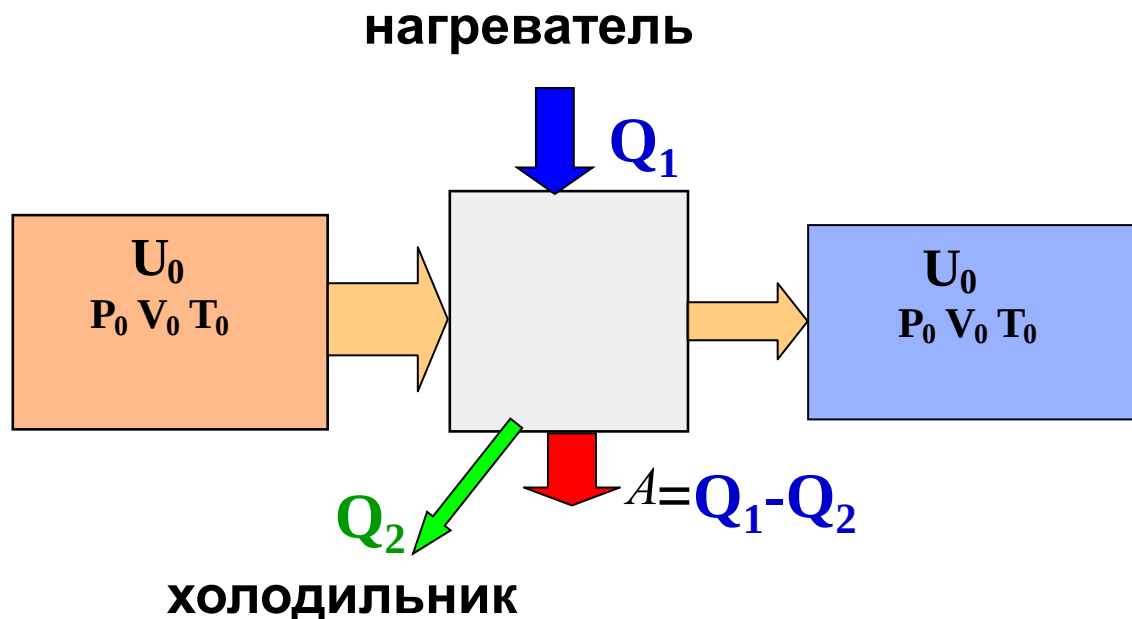
Колесо Да Винчи



HilariousGifs.com

первый и второй законы термодинамики допускают периодическую работу тепловых машин только по определенной схеме.

Идеальными тепловыми машинами называются такие машины, которые работают на равновесных и обратимых циклах. Такие машины, если их работу провести в обратном направлении, могут отнять у холодильника теплоту Q_2 , израсходовать ту же самую работу A , совершаемую теперь внешними силами, и вернуть нагревателю теплоту $Q_1 = Q_2 + A$, которая была взята у него при работе в прямом направлении.



Можно показать, что при заданных температурах источника теплоты T_1 и холодильника T_2 коэффициент полезного действия **КПД** всех идеальных тепловых машин, работающих как в прямом, так и в обратном направлениях, независимо от их конструкции, состава рабочего вещества и характера совершаемого в машине цикла, одинаков и равен:

$$\eta = \frac{A_{\text{полезная}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$