

# ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

## 1. Общие положения второго закона термодинамики

Первый закон термодинамики, закон сохранения и превращения энергии, дает количественную и в то же время качественную характеристику превращения энергии. Однако первый закон термодинамики не указывает направления процессов и не имеет в этом отношении ограничений. Так первый закон термодинамики не делает различий между преобразованием работы в тепло ( $l \rightarrow q$ ) и тепла в работу ( $q \rightarrow l$ ). Хотя количественные соотношения при том и другом преобразовании одинаковым образом подчиняются первому закону термодинамики, между этими преобразованиями имеется существенное различие. Превращение работы в тепло - положительное превращение энергии, идущее естественным путем. Превращение тепла в работу - отрицательное превращение энергии, которое осуществляется при соблюдении особых условий. Вот об этих условиях и говорит второй закон термодинамики. В этом отношении второй закон термодинамики является как бы необходимым дополнением к первому закону термодинамики.

Прежде чем непосредственно перейти ко второму закону термодинамики (с точки зрения теории тепловых двигателей) остановимся на наиболее характерных особенностях всех естественных процессов нашей земной действительности.

Все естественные процессы, происходящие с макротелами в нашей окружающей действительности, говорят об одностороннем их протекании. Возьмем ряд элементарных примеров.

Вода всегда стремится занять наинизший уровень в гидравлической системе, находящейся в поле гравитационных сил тяготения.

Теплота всегда стремится перейти от горячего тела к холодному, но обратно теплота самопроизвольно не переходит от холодного тела к горячему.

Газы легко смешиваются, газ всегда стремится занять наибольший объем, два компонента смешиваются в растворе, но раствор сам не разделяется.

Таким образом, самопроизвольные процессы окружающей нас действительности идут в направлении перехода системы от менее вероятных состояний к состояниям более вероятным. Наиболее вероятным состоянием является такое, при котором изолированная система, представленная самой себе, находится в полном равновесии. Полное равновесие

означает отсутствие условий, характеризующих направление, т.е. отсутствие какого-либо процесса в системе. Отсутствует разность температур, давлений, концентраций, т.е. все интенсивные свойства такой системы выравнены.

Следовательно, в изолированной системе все самопроизвольные естественные процессы происходят в направлении достижения системой более вероятных состояний. Такие процессы являются односторонними: система не может вернуться к начальному состоянию при помощи этих же процессов.

Таким образом, необратимое протекание всех естественных процессов представляет самое общее положение второго закона термодинамики.

В рассмотренных положениях заключается наиболее общая сущность второго закона термодинамики:

1. Не все процессы, не противоречащие первому закону термодинамики, протекают в действительности самопроизвольно с положительными превращениями энергии. Есть процессы с отрицательными превращениями энергии ( $q \rightarrow l$ ), которые самопроизвольно идти не могут.

2. Все реальные процессы протекают в определенном направлении, задаваемом условиями равновесия. Все они идут в одном направлении - направлении достижения равновесия системы, как наиболее вероятного состояния.

3. Ранее введено понятие равновесия. Процессы идут до установления равновесия системы, т.е. до момента выравнивания интенсивных свойств системы (температур, давлений, концентраций и др.).

Вычисление равновесия играет огромную роль в химии и современной химической термодинамике по определению количества выходов, т.е. конечных продуктов реакций. Эти расчеты имеют важное теоретическое и практическое значение для современных реактивных и ракетных двигателей.

## **2. Второй закон термодинамики и теория теплового двигателя**

Возникновение термодинамики определяется практической необходимостью иметь теоретические основы для создания и совершенствования тепловых двигателей. Без термодинамического анализа не могли быть правильно поняты основные принципы действия тепловых двигателей и не могли быть найдены правильные пути для создания экономичного, эффективно работающего теплового двигателя.

Первый закон термодинамики и частный его случай - принцип эквивалентности устанавливают лишь количественную связь между теплотой и работой. Но при каких условиях этот переход может совершаться, какая часть располагаемого тепла в тепловом двигателе превратится в работу, - на эти вопросы первый закон термодинамики ответа не дает.

Как показывает опыт, ни в одном тепловом двигателе все располагаемое тепло  $q_1$  не превращается целиком в полезную механическую работу  $l$ .

Во всех тепловых двигателях всегда

$$q_1 = l + q_2, \quad (4.1)$$

где  $q_1$  - располагаемое тепло источника;  $l$  - работа двигателя;  $q_2$  - тепло потерянное, не превратившееся в работу.

М.В. Ломоносов в 1744 г., по существу, впервые высказывает мысль о том, что для превращения теплоты в работу необходима разность температур.

Подробное изложение второго закона термодинамики было сделано французским ученым С. Карно в работе «Размышление о движущей силе огня», опубликованной в 1824 г. В этой работе Карно пришел к следующему заключению:

«...Повсюду, где имеется разность температур, может происходить возникновение движущей силы» (т.е. работы).

«...Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода».

Оригинальность работ Карно заключается в том, что он, несмотря на неверные представления о природе теплоты как теплорода, пришел к совершенно правильным выводам по теории действия тепловых двигателей.

### Основные утверждения Карно

1. Тепловой двигатель может непрерывно работать лишь при наличии двух тепловых источников: теплоотдатчика (источника), от которого рабочее тело в двигателе заимствует теплоту, и теплоприемника (холодильника), которому рабочее тело отдает теплоту, не превращенную в работу.

2. В идеальном тепловом двигателе осуществляется некоторый особый замкнутый круговой обратимый процесс - цикл, который теперь называют циклом Карно.

Непрерывность работы двигателя достигается повторением осуществляемого цикла произвольно большое число раз.

3. Экономичность, т.е. КПД идеального двигателя с циклом Карно не зависит от природы выбранного рабочего тела, а определяется лишь предельными температурами теплоотдатчика и теплоприемника.

Дальнейшее развитие идей М.В. Ломоносова и С. Карно получило свое выражение в работах Р. Клаузиуса и М.Ф. Окатова. Они преобразовали идеи Карно в духе учения о теплоте как о форме проявления энергии и дали математическую трактовку второго закона термодинамики.

Положения Клаузиуса дают математические представления об условиях преобразования теплоты в механическую работу. Однако дальнейшие выводы Клаузиуса из анализа второго закона термодинамики о возможной тепловой смерти вселенной сыграли реакционную роль в развитии естествознания.

Рассмотрим общие положения второго закона термодинамики в применении их к теории теплового двигателя.

Во всех тепловых машинах, в том числе и двигателях, совершаются не отдельные разомкнутые процессы, а циклы, в результате совершения которых, рабочее тело приходит в первоначальное состояние. В некоторых случаях цикл формируется благодаря условным процессам, замыкающим цикл.

Возможны три схемы термодинамических циклов.

1. Линия сжатия идет тем же процессом, что и линия расширения (рис. 4.1):

$l_p = \text{пл.}////$  - положительная работа расширения;  $l_{сж} = \text{пл.}\\\\$  - отрицательная работа сжатия;

Результирующая работа цикла равна нулю  $l = l_p - l_{сж} = 0$ .

2. Линия сжатия идет выше линии расширения (рис. 4.2) (схема обратного термодинамического цикла):

$l_p = \text{пл.}///$  - положительная работа расширения;  $l_{сж} = \text{пл.}\\\\$  - отрицательная работа сжатия;

Результирующая работа цикла будет отрицательной  $l = (l_p - l_{сж}) < 0$  (пл.≡).

3. Линия сжатия располагается ниже линии расширения (рис. 4.3) (схема прямого термодинамического цикла):

$l_p = \text{пл.} \int p dv$  - положительная работа расширения;  $l_{сж} = \text{пл.} \int p dv$  - отрицательная работа сжатия.

Результирующая работа цикла будет положительной  $l = (l_p - l_{сж}) > 0$ .

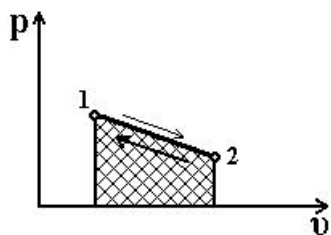


Рис. 4.1

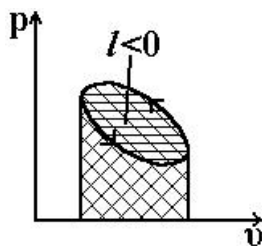


Рис. 4.2

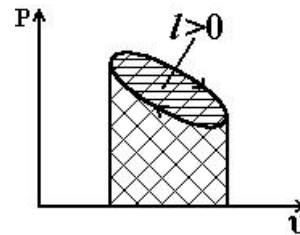


Рис. 4.3

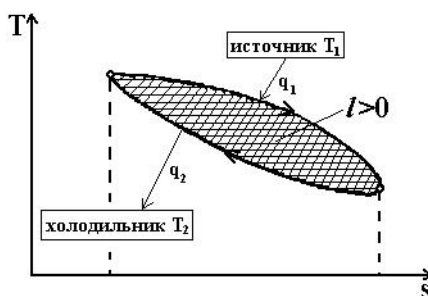


Рис. 4.4

Исследование любого прямого цикла двигателя показывает (рис. 4.4), что круговой процесс в цикле, в результате которого получается положительная результирующая работа, возможен лишь в случае, если на одном участке цикла имеется подвод тепла  $q_1$  и на другом - отвод тепла  $q_2$ . При этом количество подведенного тепла должно быть больше, чем отведенного ( $q_1 > q_2$ ).

Без этого условия невозможно осуществить прямой цикл, т.е. цикл с положительной результирующей работой.

Таким образом, второй закон термодинамики можно сформулировать в виде следующего принципа: невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу. (Эта формулировка принадлежит К.А. Путилову).

Смысл слов «единственным результатом» заключается в том, что нельзя представить себе цикл с положительной результирующей работой, в совершении которого участвовали бы только источник тепла и ТРТ. На рис. 4.5 представлена схема невозможного превращения тепла в работу.

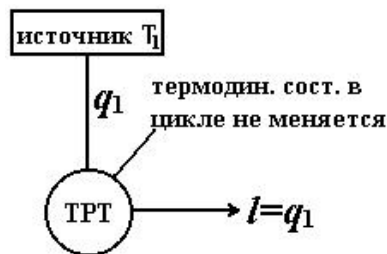


Рис. 4.5

Как следует из схемы Карно, а также из простых физических соображений, для совершения прямого цикла необходимо вести сжатие при более низких температурах, чтобы обеспечить получение положительной результирующей работы. А для этого необходимо, кроме источника тепла, иметь еще и холодильник, к которому будет отводиться тепло, не преобразованное в работу.

Второй закон термодинамики указывает на то, что процесс, при котором происходит переход тепла в работу, возможен лишь в том случае, если этот переход не является единственным результатом процесса. Должны существовать еще и другие результаты. Так, наряду с охлаждением источника тепла должно происходить изменение термодинамического состояния, по крайней мере, одного, а то и нескольких тел, вовлеченных в этот процесс.

Иными словами, переход теплоты в работу возможен лишь в том случае, если этот переход компенсируется изменением термодинамического состояния участвующих в этом процессе тел. Следовательно, второй закон термодинамики можно сформулировать в виде следующего положения:

некомпенсированный переход теплоты в работу невозможен.

Под компенсацией всегда понимается потеря энергии. Это может быть потеря тепла  $q_2$ , либо изменение термодинамического состояния рабочего тела в сторону деградации энергии, либо изменение состояния какого-либо другого тела или нескольких тел, вовлеченных в этот процесс также в сторону деградации энергии. Например, можно превратить теплоту в работу в отдельном незамкнутом процессе, если, нагрев рабочее тело, предоставить ему возможность расширяться и преодолевать сопротивление внешних сил. В этом случае переход тепла в работу компенсируется изменением термодинамического состояния рабочего тела.

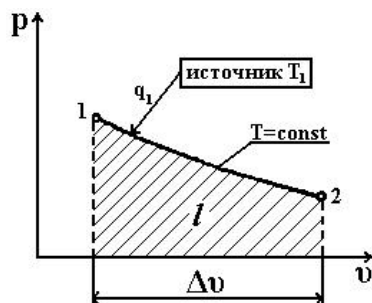


Рис. 4.6

Возьмем, к примеру, изотермический процесс расширения (рис. 4.6). Согласно уравнению первого закона термодинамики все сообщенное тепло в этом процессе пошло на работу расширения:  $q=l$ , т.к. при  $T=\text{const}$ ,  $\Delta u=0$ . Таким образом, в этом процессе без наличия разности температур имеет место полное превращение внешнего тепла, сообщенного рабочему телу, в работу расширения. Но это оказалось возможным только благодаря соответствующей компенсации, которая заключается в понижении давления и увеличении объема системы.

В любом прямом цикле совершается круговой процесс, в котором ТРТ возвращается в свое начальное состояние, т.е. термодинамическое состояние ТРТ при совершении цикла не изменяется (рис. 4.7). В этом случае компенсацией является изменение термодинамического состояния другого тела, вовлеченного в этот процесс – холодильника куда отводится часть тепла, непревращенного в работу –  $q_2$  и наличие разности температур источника тепла и холодильника ( $T_1 > T_2$ ,  $q_1 > q_2$ ).

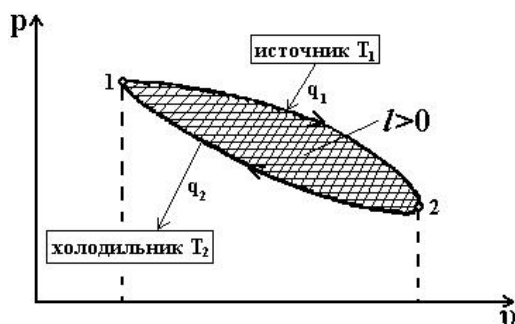


Рис. 4.7

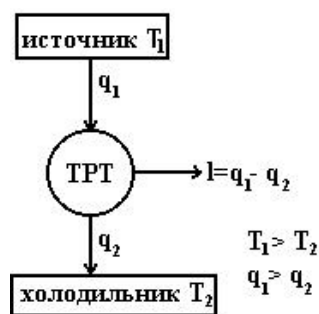


Рис. 4.8

Таким образом, схема возможного превращения тепла в работу в цикле представлена на рис. 4.8.

Итак, когда происходит превращение работы в теплоту ( $l \rightarrow q$ ), дело может ограничиться изменением термодинамического состояния только одного теплоизлучающего тела (например, нагрев трением). Когда же происходит превращение теплоты в работу ( $q \rightarrow l$ ), требуется определенная компенсация для этого превращения.

Таким образом, две возможные формы превращения энергии - теплоты в работу и работы в теплоту - являются неравноценными формами проявления и передачи энергии.

Первый закон термодинамики устанавливает, что существуют две эквивалентные друг другу формы энергии - работа и теплота ( $q=l$ ).

Второй закон термодинамики устанавливает, что теплота при своих превращениях обладает специфичностью, заключающейся в необходимости особых условий, компенсирующих ее переход в работу.

Итак, в прямом цикле теплота может превратиться в механическую работу только при наличии разности температур источника тепла и холодильника. Теплота источника может быть превращена в работу в прямом цикле только в случае, если его температура более высокая, чем температура окружающей среды.

Это основное положение второго закона термодинамики практически осуществляется в любых тепловых двигателях путем сжигания в них соответствующих топлив.

Второй закон термодинамики можно сформулировать и в виде следующего положения: «Теплота, содержащаяся в окружающей нас среде, не может быть превращена в работу теплового двигателя, если температуру всех частей термодинамической системы считать одинаковой» (Томсон).

Двигатель, который производил бы механическую работу исключительно за счет тепла окружающей среды с одинаковой температурой во всех ее точках, получил название вечного двигателя II рода (*Perpetuum mobile* II рода).

Следовательно, из положений второго закона термодинамики вытекает следующий вывод:

*Perpetuum mobile* II рода неосуществим.

### **3. Понятие термического (термодинамического) коэффициента полезного действия**

Если ТРТ должно совершить положительную результирующую механическую работу в двигателе безостановочного действия, то для этого необходимо осуществить прямой цикл, в котором часть подводимого тепла  $q_1$  надо отдать в холодильник  $q_2$ . В любом двигателе невозможно иметь полное превращение располагаемой теплоты источника  $q_1$  в механическую работу двигателя  $l$ . Из этого положения второго закона вытекает одно из важнейших понятий термодинамики - понятие о термическом



коэффициенте полезного действия ( $\eta_t$ ) любого прямого цикла, совершающегося в любом из типов тепловых двигателей.

Возьмем произвольный прямой цикл (рис. 4.9). Вообще в таком цикле подвод и отвод тепла одинаково возможен как на линии расширения, так и на линии сжатия.

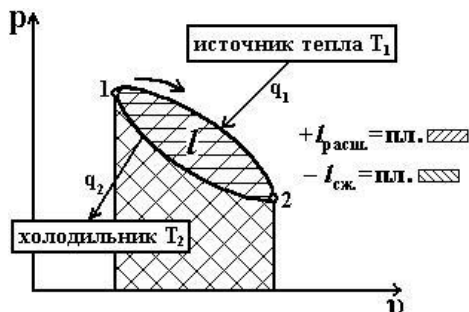


Рис. 4.9

Уравнение первого закона термодинамики для всего прямого цикла можно записать в виде

$$q_1 - q_2 = u_2 - u_1 + l_p - l_{сж},$$

где  $q_1$  - тепло, подводимое в цикле;  $q_2$  - тепло, отводимое в цикле;  $u_2 - u_1$  - изменение внутренней энергии рабочего тела;  $l_p$  - работа расширения;  $l_{сж}$  - работа сжатия.

Результирующая работа цикла  $l = l_p - l_{сж}$ , т.к. для ТРТ в цикле  $\Delta u = 0$ , для всего цикла получим

$$q_1 - q_2 = l; \tag{4.2}$$

отсюда

$$q_1 = l + q_2. \tag{4.3}$$

Термическим КПД прямого цикла называется отношение тепла, превращенного в полезную результирующую работу цикла ( $l = q_1 - q_2$ ), ко всему теплу ( $q_1$ ), затраченному на совершение этого цикла:

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} \tag{4.4}$$

или

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}. \tag{4.5}$$

Из второго закона термодинамики следует, что для осуществления любого прямого цикла необходимо, чтобы подводимое тепло в цикле, было больше отводимого ( $q_1 > q_2$ ),

следовательно, в любом тепловом двигателе термический КПД показывает, какую долю тепла, подводимого в цикле, можно превратить в полезную механическую работу.

Понятие термического КПД прямого цикла позволило термодинамике решить проблему создания наиболее экономичных тепловых двигателей.

#### 4. Цикл Карно

Рассмотрим конкретный прямой обратимый цикл с положительной результирующей работой ( $l > 0$ ), состоящей из двух изотермических и двух адиабатных процессов, называемый циклом Карно (рис. 4.10). Уже само сочетание процессов, образующих цикл Карно (изотермы и адиабаты), указывает на одну характерную особенность этого цикла, а именно, он состоит из таких процессов, в которых имеет место наиболее полное превращение располагаемой энергии в работу. Так, в изотермическом процессе расширения все внешнее тепло, а в адиабатном процессе расширения всё изменение внутренней энергии газа превращаются в работу. Следовательно, эффективность цикла Карно должна быть максимальной.

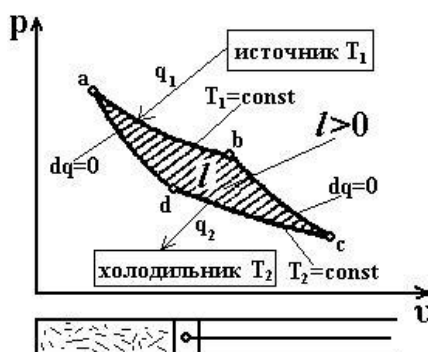


Рис. 4.10

Термический КПД цикла Карно может быть определен следующим образом.

Для любого прямого цикла имеем (4.4), (4.5):

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Определим величины  $q_1$  и  $q_2$  цикла Карно:

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{p_a}{p_b};$$

$$q_2 = RT_2 \ln \frac{p_d}{p_c}.$$

Следовательно,

$$\eta_{t_{\kappa}} = \frac{RT_1 \ln \frac{p_a}{p_b} - RT_2 \ln \frac{p_d}{p_c}}{RT_1 \ln \frac{p_a}{p_b}}$$

или

$$\eta_{t_{\kappa}} = \frac{T_1 \ln \frac{p_a}{p_b} - T_2 \ln \frac{p_d}{p_c}}{T_1 \ln \frac{p_a}{p_b}}.$$

Легко доказать, что для цикла Карно справедливо следующее соотношение:

$$\frac{p_a}{p_b} = \frac{p_d}{p_c}.$$

Действительно, для изотермы a-b имеем

$$p_a v_a = p_b v_b. \quad (4.6)$$

Для изотермы c-d имеем

$$p_c v_c = p_d v_d. \quad (4.7)$$

Из уравнения адиабаты b-c имеем

$$v_c = v_b \left( \frac{p_b}{p_c} \right)^{\frac{1}{\kappa}}. \quad (4.8)$$

Для адиабаты d-a имеем

$$v_d = v_a \left( \frac{p_a}{p_d} \right)^{\frac{1}{\kappa}}. \quad (4.9)$$

В уравнение (4.7) подставим значения  $v_c$  и  $v_d$  по уравнениям (4.8), (4.9) и получим

$$p_c v_b \left( \frac{p_b}{p_c} \right)^{\frac{1}{\kappa}} = p_d v_a \left( \frac{p_a}{p_d} \right)^{\frac{1}{\kappa}},$$

учитывая (4.6), будем иметь

$$\frac{p_d}{p_c} = \frac{v_b}{v_a} \left( \frac{p_b}{p_c} \cdot \frac{p_d}{p_a} \right)^{\frac{1}{\kappa}} = \frac{p_a}{p_b} \left( \frac{p_b}{p_c} \cdot \frac{p_d}{p_a} \right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

или

$$\frac{p_d^{\frac{1-\frac{1}{\kappa}}{\kappa}}}{p_c^{\frac{1-\frac{1}{\kappa}}{\kappa}}} = \frac{p_a^{\frac{1-\frac{1}{\kappa}}{\kappa}}}{p_b^{\frac{1-\frac{1}{\kappa}}{\kappa}}},$$

отсюда

$$\frac{p_a}{p_b} = \frac{p_d}{p_c}.$$

Следовательно, окончательно получаем следующее выражение для термического КПД цикла Карно:

$$\eta_{t_k} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.10)$$

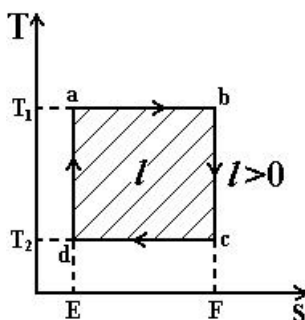


Рис. 4.11

По  $Ts$ - диаграмме термический КПД цикла Карно может быть определен по отношению соответствующих отрезков (рис. 4.11):

$$\eta_{t_k} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{a - d}{a - E}$$

или

$$\eta_{t_k} = 1 - \frac{d - E}{a - E}.$$

Из выражения термического КПД цикла Карно следует, что цикл Карно подчиняется всем положениям второго закона термодинамики относительно прямых циклов. Действительно, из уравнения для термического КПД цикла Карно (4.10) следует:

1. В цикле Карно, как и в любом прямом цикле, есть подвод и отвод тепла. Причем подведенное тепло  $q_1$  больше тепла  $q_2$ , отведенного в холодильник, ( $q_1 > q_2$ ,  $T_1 > T_2$ ).

2. При отсутствии разности температур источника и холодильника ( $T_1 = T_2$ ) термический КПД цикла Карно равен нулю. Это указывает на невозможность превращения тепла в работу в прямом цикле при отсутствии разности температур.

3. Термический КПД цикла Карно мог бы быть равен единице или 100% только при условии, что  $T_2 = 0$  или  $T_1 = \infty$ . Однако оба эти условия в действительности не выполнимы. Таким образом, в цикле Карно невозможно достичь полного превращения

тепла источника в полезную работу, следовательно, и для цикла Карно термический КПД всегда меньше единицы  $\eta_{t_k} < 1$ .

Установив принцип недостижимости 100% термического КПД любого прямого цикла, приходим к заключению о том, что различные типы прямых циклов, составленных из различных термодинамических процессов, должны иметь и различные величины термического КПД. При этом совершенно естественно стремление к созданию такого цикла, который обладал бы наибольшим значением термического КПД.

Таким наивыгоднейшим циклом при работе между двумя заданными температурными условиями (т.е. при фиксированных температурах источника  $T_1$  и холодильника  $T_2$ ) и является рассмотренный цикл Карно. Докажем это.

Пусть дан произвольный прямой обратимый цикл А-В-С-Д. Опишем вокруг него прямой обратимый цикл Карно а-b-c-d. Изобразим циклы в  $Ts$ -диаграмме (рис. 4.12).

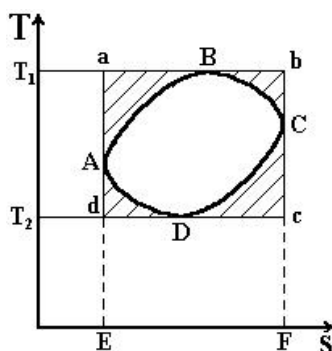


Рис. 4.12

В точке В касания верхней изотермы ( $T_1 = \text{const}$ ) к контуру произвольного цикла А-В-С-Д будет наивысшая температура цикла -  $T_1$ , а в точке D, где касается наинизшая изотерма c-d ( $T_2 = \text{const}$ ), будет наименьшая температура  $T_2$ .

Следовательно, и цикл Карно а-b-c-d, и взятый произвольный обратимый цикл совершаются в одном и том же интервале температур ( $T_1 - T_2$ ).

Для цикла Карно имеем

$$\eta_{t_k} = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

здесь  $q_1 = \text{пл.} EabF$ ;  $q_2 = \text{пл.} EdcF$ , отсюда

$$\eta_{t_k} = 1 - \frac{\text{пл.} EdcF}{\text{пл.} EabF}$$

Для произвольного обратимого цикла А-В-С-Д имеем

$$\eta_{t_{A-B-C-D}} = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

здесь  $q_1 = \text{пл.}EABCF$ ;  $q_2 = \text{пл.}EADCF$ .

Отсюда

$$\eta_{t_{A-B-C-D}} = 1 - \frac{\text{пл.}EADCF}{\text{пл.}EABCF}.$$

Но из совместного расположения циклов в  $Ts$ - диаграмме видно, что  $\text{пл.}EADCF > \text{пл.}EdcF$ ;  $\text{пл.}EABCF < \text{пл.}EabF$ , т.е.  $(q_1)_{A-B-C-D} < (q_1)_K$ ;  $(q_2)_{A-B-C-D} > (q_2)_K$ .

В цикле A-B-C-D от источника подводится тепла  $q_1$  меньше, а в холодильник отдается тепла  $q_2$  больше, чем в цикле Карно. Следовательно,

$$\eta_{t_k} > \eta_{t_{ABCD}}.$$

Итак, при работе двигателей между двумя заданными температурными уровнями наибольшим термическим КПД будет обладать двигатель, работающий по идеальному циклу Карно.

Следовательно, цикл Карно дает возможность подсчитать тот максимальный экономический эффект, который вообще может быть достигнут в тепловом двигателе при заданных температурных условиях (заданных  $T_1$  и  $T_2$ ).

### Особенности цикла Карно

1. Цикл Карно - это идеальный цикл, состоящий из обратимых термодинамических процессов, неосуществимых на практике. Следовательно, цикл Карно практически неосуществим.

2. Если бы даже цикл Карно можно было бы осуществить на практике, то вследствие его специфики он развивал бы столь малую полезную результирующую работу, что ее вряд ли хватило бы для преодоления собственного трения в механизме двигателя.

Это объясняется тем, что наклон линий изотермического ( $n=1$ ) и адиабатного ( $n=\kappa$ ) процессов в  $pv$ - диаграмме мало отличаются, поэтому результирующая работа цикла Карно получается весьма малой (рис. 4.13).

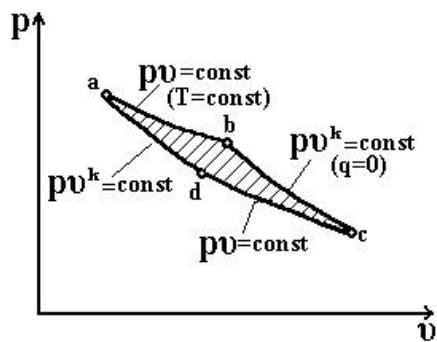


Рис. 4.13

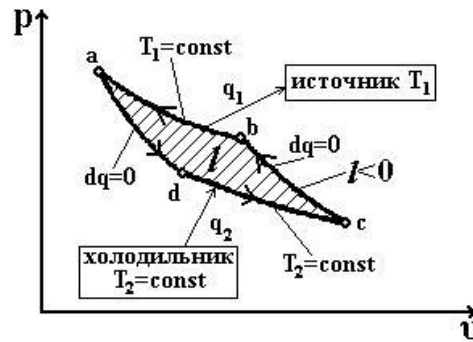


Рис. 4.14

### Обратный цикл Карно

Представим, что цикл Карно с 1 кг идеального газа совершается в обратном направлении. Сначала идет адиабатное расширение газа по процессу a-d, в результате чего температура газа понизится от  $T_1$  до  $T_2$ , затем изотермическое расширение газа d-c при  $T_2 = \text{const}$  и т. д. (рис. 4.14).

В результате совершения обратного цикла Карно происходит переход тепла от холодного тела с температурой  $T_2$  к горячему телу с температурой  $T_1$ . Это удастся осуществить только благодаря затрате работы (результатирующая работа обратного цикла отрицательна).

Изложенное позволяет сформулировать второй закон термодинамики в следующем виде: переход теплоты от источника с низшей температурой к источнику с высшей температурой невозможен без затраты механической работы. Это и позволило Клаузиусу сформулировать второй закон термодинамики в виде следующего положения:

«Теплота сама собой никогда не переходит (без компенсации) с холодного тела на более горячее, тогда как обратный переход протекает самопроизвольно».

## 5. Энтропия и ее изменение в обратимых циклах

При исследовании условий превращения тепла в работу Клаузиусом была создана математическая обработка основных положений второго закона термодинамики путем введения в термодинамику специальной математической функции, названной им энтропией.

Энтропия помогла вскрыть специфичность теплоты при превращении ее в работу и позволила представить второй закон термодинамики как глубокий физический закон, указывающий на направление всех естественных процессов. Представление о математическом выражении для энтропии можно получить на примере цикла Карно. В общем случае для любого обратимого цикла Карно с любым рабочим телом справедливо следующее соотношение:

$$\eta_{тк} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}; \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

До сих пор мы обращались с величинами  $q_1$  и  $q_2$ , как с абсолютными величинами, и различия между подводимым и отводимым теплом не делали. Теперь условимся считать подводимое тепло положительным ( $+q_1$ ), а отводимое - отрицательным ( $-q_2$ ). Тогда с учетом собственного знака у  $q_2$  получим

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad (5.1)$$

или 
$$\sum \frac{q}{T} = 0 \quad (5.2)$$

Отношение  $\frac{q}{T}$  называется приведенной теплотой. Итак алгебраическая сумма приведенных теплот в цикле Карно равна нулю. Легко показать, что подобное выражение будет справедливым и для любого обратимого цикла.

Возьмем любой произвольный обратимый цикл и изобразим его в  $pV$ - координатах (рис. 5.1). Условно будем полагать, что точки 1 и 2 являются крайними точками, в которых подвод тепла меняется на отвод тепла от рабочего тела.



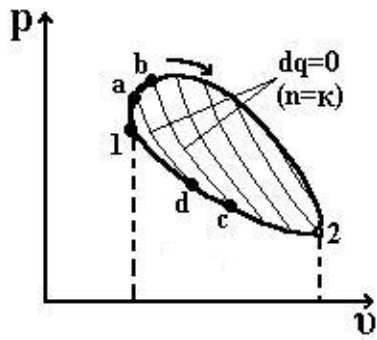


Рис. 5.1

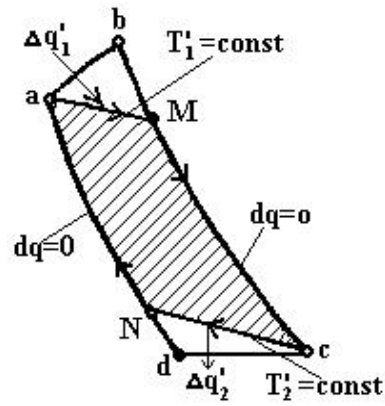


Рис. 5.2

Рассечем рассматриваемый цикл бесконечно близкими адиабатами на ряд элементарных циклов. Рассмотрим один из элементарных циклов (рис. 5.2). С точностью до бесконечно малых величин заменим участок цикла a-b изотермическим расширением ( $T'_1 = \text{const}$ ), а участок c-d изотермическим сжатием ( $T'_2 = \text{const}$ ), т.е. с точностью до бесконечно малых величин заменим взятый элементарный цикл элементарным циклом Карно.

Для полученного элементарного цикла Карно согласно (5.2) будет справедливо уравнение

$$\frac{\Delta q'_1}{T'_1} + \frac{\Delta q'_2}{T'_2} = 0.$$

Совершенно аналогично для второго элементарного цикла можем написать

$$\frac{\Delta q''_1}{T''_1} + \frac{\Delta q''_2}{T''_2} = 0$$

и т. д.

Для z-го элементарного цикла будем иметь

$$\frac{\Delta q^{(z)}_1}{T_1^{(z)}} + \frac{\Delta q^{(z)}_2}{T_2^{(z)}} = 0.$$

Для суммы этих элементарных циклов, образующих зубчатый контур из z элементарных циклов, получим следующее уравнение:

$$\sum_1^z \frac{\Delta q_1}{T_1} + \sum_1^z \frac{\Delta q_2}{T_2} = 0.$$

В случае если  $z \rightarrow \infty$ , зубчатый контур сольется с контуром взятого произвольного цикла, и вышеизложенное уравнение примет вид

$$\int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2} = 0. \quad (5.3)$$

Полученное выражение справедливо для любого обратимого цикла.

Следует обратить внимание на то, что во всех полученных выше соотношениях значения  $T$  есть температуры источника и холодильника. Однако для всех обратимых процессов, у которых между рабочим телом и источником тепла существует бесконечно малая разность температур, эти значения температуры определяют и температуру рабочего тела в соответствующие моменты цикла.

Итак, в целом для всего цикла (для всего контура) может быть получено следующее выражение:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (5.4)$$

Этот интеграл был получен Клаузиусом в 1854 г. и представляет собой математическую трактовку второго закона термодинамики, пригодную для любого обратимого цикла.

Поскольку интеграл по замкнутому контуру от подынтегральной функции равен нулю, то, следовательно, выражение, стоящее под знаком интеграла, представляет собой функцию, которая зависит только от данного состояния системы и не зависит от пути, по которому шел процесс.

Следовательно, эта функция есть функция состояния. Обозначим эту новую функцию состояния буквой  $S$ . Тогда

$$ds = \frac{dq}{T}, \quad (5.5)$$

$ds$  - полный дифференциал.

Известно, что  $dq$  не является полным дифференциалом, так как тепло  $q$  является функцией процесса. Однако при делении неполного дифференциала  $dq(\delta q)$  на абсолютную температуру  $T$ , которая по уравнению состояния является функцией  $p$  и  $v$ , получается полный дифференциал  $ds = \frac{dq}{T}$ .

Следовательно, абсолютная температура является интегрирующим делителем, который неполный дифференциал  $dq(\delta q)$  превращает в полный  $ds$ .

В интегральном виде величина  $s$  определится как

$$\Delta s = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dq}{T}. \quad (5.6)$$

Итак, существует некоторая термодинамическая функция состояния системы  $s$ , полный дифференциал которой равен отношению бесконечно малого количества тепла  $dq$  к температуре  $T$ , при которой это тепло сообщается;  $s$  - тепловая координата состояния, новый термодинамический параметр состояния. Эта математическая функция  $s$  получила у Клаузиуса название энтропии, что в переводе с греческого означает «превращение в себя». Таким образом, для любого обратимого цикла

$$\oint \frac{dq}{T} = 0; \quad \oint ds = 0.$$

Это и есть наиболее краткая математическая формулировка второго закона термодинамики. В любом обратимом цикле изменение энтропии равно нулю.

Уравнение  $\oint \frac{dq}{T} = 0$  можно трактовать и значительно шире. Это уравнение характеризует изменение данной функции  $s$  не только у рабочего тела, но и одновременно у источника тепла и холодильника.

Представим выражение (5.4) в виде суммы двух интегралов:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2} = 0. \quad (5.7)$$

Первый интеграл представляет собой изменение энтропии источника, так как содержит тепловые характеристики источника (отданное тепло  $q_1$  и температуру  $T_1$ ):

$$\Delta s_{ист.} = \int_1^2 \frac{dq_1}{T_1}. \quad (5.8)$$

Эта функция для прямого цикла - убывающая.

Второй интеграл представляет собой изменение энтропии холодильника, т.к. содержит тепловые характеристики холодильника (полученное тепло  $q_2$  и температуру  $T_2$ ):

$$\Delta s_{хол.} = \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2}. \quad (5.9)$$

Эта функция - возрастающая для прямого цикла.

Изменение энтропии рабочего тела в цикле равно нулю  $\Delta s_{ТРТ}=0$ , т.к. энтропия - функция состояния, а ТРТ в цикле возвращается в исходное состояние.

Таким образом, на основании всего вышеизложенного можно утверждать, что для обратимого цикла не только изменение энтропии рабочего тела равно нулю, но также

имеется полная компенсация изменений энтропии у всех частей системы, принимавших участие в процессе, т.е. у источника тепла и холодильника.

$$\Delta s_{ист} + \Delta s_{хол.} = 0.$$

Энтропия обладает свойствами аддитивности, т.е. изменение энтропии всей системы равна сумме изменений энтропии отдельных ее частей (источника, холодильника, ТРТ).

$$\Delta s_{сист} = \Delta s_{ТРТ} + \Delta s_{ист} + \Delta s_{хол} = 0.$$

## 6. Изменение энтропии в незамкнутом обратимом процессе

Пусть точка 1 определяет начальное состояние системы с начальным значением энтропии  $S_1$ , а точка 2 - конечное состояние системы с конечным значением энтропии  $S_2$ . Между этими состояниями протекают незамкнутые обратимые процессы (рис. 5.3).

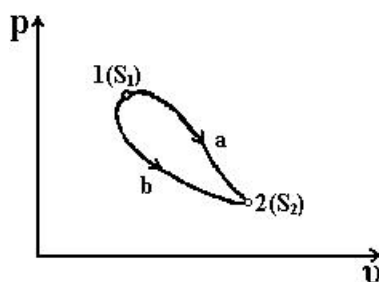


Рис. 5.3

Изменение энтропии в процессе  $a$  будет равно

$$\int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_a = \Delta s_a.$$

Изменение энтропии в процессе  $b$  будет

$$\int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_b = \Delta s_b.$$

Для всего цикла 1-a-2-b изменение энтропии равно нулю. Согласно (5.4)

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

или

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_a + \int_2^1 \left( \frac{dq}{T} \right)_b = 0,$$

или, меняя пределы, получаем

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_a - \int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_b = \Delta s_a - \Delta s_b = 0; \Delta s_a = \Delta s_b.$$

Обобщая полученный результат, мы можем утверждать, что в любом незамкнутом обратимом термодинамическом процессе

$$\int_1^2 \frac{dq}{T} = \int_1^2 ds = s_2 - s_1.$$

Для элементарного обратимого термодинамического процесса

$$ds = \frac{dq}{T}. \quad (5.10)$$

Для элементарного обратимого процесса температура одновременно является оценкой как теплового состояния рабочего тела, так и источника тепла;  $+dq$  - элементарное тепло, воспринимаемое рабочим телом;  $-dq$  - элементарное тепло, отдаваемое источником рабочему телу.

Относя в рассматриваемом примере  $dq$  и  $T$  к рабочему телу, будем иметь выражение

$$\Delta s_{TPT} = \int_1^2 \frac{(+dq)}{T} = s_2 - s_1,$$

представляющее собой увеличение энтропии ТРТ.

Понимая  $dq$  и  $T$ , отнесенными к источнику тепла, получаем интеграл

$$\Delta s_{ист} = \int_1^2 \frac{(-dq)}{T} = -(s_2 - s_1),$$

представляющий собой уменьшение энтропии источника.

Итак, при протекании незамкнутых обратимых процессов изменение энтропии теплового источника равно изменению энтропии рабочего тела, но противоположно по знаку.

Изменение энтропии всей системы в данном случае будет равно  $\Delta s_{сист} = \Delta s_{TPT} + \Delta s_{ист} = 0$ .

## 7. Изменение энтропии в необратимых процессах

Математическая обработка положений второго закона термодинамики для обратимых процессов приводит к заключению о существовании некоторой математической функции, энтропии  $s$ , которая является функцией состояния, т.е. изменение которой зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от тех процессов, которые происходили в этой системе

$$\int_1^2 \frac{dq}{T} = s_2 - s_1.$$

Рассмотрим теперь случай, когда в системе совершаются необратимые процессы. Пусть термодинамическая система перешла из состояния 1 в состояние 2 реальным необратимым процессом (рис. 5.4).



Рис. 5.4

При этом оба состояния пусть будут равновесными. Так как состояния равновесные, то им отвечают соответствующие значения энтропии  $s_1$  и  $s_2$ . Следовательно, при этом переходе произошло изменение энтропии  $(s_2 - s_1)$ . Однако при необратимом изменении системы от состояния 1 до состояния 2 величина  $(s_2 - s_1)$  уже не может быть определена интегралом

$$\int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_{\text{НЕОБР}},$$

т.к. при этом имеют место различные реальные потери тепла на трение, излучение, завихрение и т.п., которые этим интегралом не охватываются. Поэтому для необратимого процесса полученное изменение энтропии

$$(s_2 - s_1) \neq \int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_{\text{НЕОБР}}.$$

Следовательно, для необратимых процессов понятие энтропии теряет значение термодинамического параметра.

Изменение энтропии в необратимом процессе можно определить, если воспользоваться условием, что энтропия системы есть функция состояния и ее изменение не зависит от процесса, по которому система переходила из начального состояния в конечное. Для этого необходимо отыскать такой обратимый процесс, который приводил бы систему из взятого начального состояния 1 в полученное конечное состояние 2, т.е. перевел бы систему в то же состояние, которое получилось при необратимом процессе.

Для этого обратимого процесса уже можно определить интеграл  $\int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_{ОБР. ПР.}$ , который и будет собой представлять то изменение энтропии  $(s_2 - s_1)_{НЕОБР.}$ , которое получалось при совершении необратимого процесса в системе, т.е.

$$(s_2 - s_1)_{НЕОБР.} = \int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_{ОБР. ПР.} . \quad (5.11)$$

Однако вместе с тем интересно и важно установить соотношение между изменением энтропии термодинамической системы  $(s_2 - s_1)$  и  $\int_1^2 \left( \frac{dq}{T} \right)_{НЕОБР.}$  для случая необратимых процессов.

При одинаковой затрате теплоты и при фиксированных температурах  $T_1$  и  $T_2$  источника и холодильника двигатель, работающий по необратимому циклу Карно, отдает меньше работы, чем двигатель, работающий по обратимому циклу Карно. Следовательно,

$$\eta_{тк} > \eta_{ткНЕОБР.} .$$

Согласно уравнениям (4.10) и (4.5) это неравенство запишется:

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{q_2}{q_1} ; -\frac{T_2}{T_1} > -\frac{q_2}{q_1} ; \frac{T_2}{T_1} < \frac{q_2}{q_1} ,$$

отсюда

$$\frac{q_1}{T_1} < \frac{q_2}{T_2} .$$

Следует отметить, что во всех выражениях для необратимых циклов температуры  $T_1$  и  $T_2$  относятся к источникам теплоты, а не к рабочему телу вследствие конечной разности температур между ними

$$\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} < 0 .$$

Учитывая собственный знак  $q_2$ , получаем

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0 . \quad (5.12)$$

Для необратимого цикла Карно

$$\sum \frac{q}{T} < 0 .$$

Для всякого произвольного необратимого цикла, который можно представить в виде суммы большого числа элементарных необратимых циклов Карно, для каждого из которых будет справедливо соотношение (5.12), очевидно неравенство

$$\frac{dq_1}{T_1} < \frac{dq_2}{T_2} \quad (5.13)$$

или в интегральной форме

$$\int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} < \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2} \quad (5.14)$$

Здесь интеграл

$$\int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} = \Delta s_{ист.}$$

представляет уменьшение энтропии источника теплоты; другой интеграл

$$\int_2^1 \frac{dq_2}{T_2} = \Delta s_{хол.} \quad (5.15)$$

представляет увеличение энтропии холодильника, т.е. согласно (5.14)

$$\Delta s_{ист.} < \Delta s_{хол.} \quad (5.16)$$

Таким образом, для всего необратимого цикла в целом получим

$$\oint \frac{dq}{T} < 0. \quad (5.17)$$

Обобщая (5.4) и (5.17), получаем

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0, \quad (5.18)$$

где знак = для обратимого цикла; знак < для необратимого цикла.

Это неравенство представляет математическую трактовку второго закона термодинамики для необратимых и обратимых циклов.

Изменение энтропии всей системы в целом может быть представлено как совокупность изменений энтропии рабочего тела, источника и холодильника:

$$\Delta s = \Delta s_{ТРТ} + \Delta s_{ист.} + \Delta s_{хол.}$$

Для источника тепла, отдающего теплоту рабочему телу при температуре  $T_1$ , имеет место уменьшение энтропии:

$$\Delta s_{ист.} = \int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} < 0 \quad (\text{функция убывающая}).$$



Для холодильника, получающего теплоту при температуре  $T_2$ , имеет место увеличение энтропии:

$$\Delta S_{хол.} = \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2} > 0 \quad (\text{функция возрастающая}),$$

причем

$$\int_1^2 \frac{dq_1}{T_1} < \int_2^1 \frac{dq_2}{T_2},$$

т. е.  $\Delta S_{учм.} < \Delta S_{хол.}$ .

Для рабочего тела изменение энтропии в цикле равно нулю, т.е.  $\Delta S_{ТРТ}=0$ , т.к. рабочее тело возвращается в свое первоначальное состояние. Следовательно, если учитывать изменение энтропии каждой составляющей, изменение энтропии всей системы в целом при необратимых циклах будет всегда положительно, т. е.

$$\Delta S_{сум} > 0; (s_2 - s_1) > 0; s_2 > s_1.$$

Итак, в результате свершения необратимого цикла энтропия всей системы возрастает.

Но так как для необратимого цикла

$$\oint \left( \frac{dq}{T} \right)_{НЕОБР.} < 0,$$

а изменение энтропии системы  $\Delta s > 0$ , то, следовательно,

$$\Delta s = s_2 - s_1 > \oint \left( \frac{dq}{T} \right)_{НЕОБР.} \quad (5.19)$$

или для элементарного необратимого процесса

$$ds > \frac{dq}{T}, \quad (5.20)$$

т.е. в элементарном необратимом цикле отношение вида  $\frac{dq}{T}$  уже не имеет смысла дифференциала энтропии для обратимого цикла. К аналогичному выводу можно прийти и для случая отдельного незамкнутого необратимого процесса.

Согласно уравнениям (5.10) и (5.20) получим

$$ds \geq \frac{dq}{T}, \quad (5.21)$$

где знак = для обратимых процессов; знак > для необратимых процессов.

Это неравенство (5.21) представляет математическую трактовку второго закона термодинамики для необратимых и обратимых процессов.

### 8. Изменение энтропии изолированной системы

Для изолированной системы внешний теплообмен, как и любой другой вид энергообмена, отсутствует и, следовательно,  $dq=0$ .

Если в изолированной системе происходят обратимые процессы, то согласно уравнению (5.10):

$$dq=T \cdot ds=0. \quad (5.22)$$

Так как  $T$  существенно положительная величина, не равная нулю ( $T \neq 0$ ), то единственно возможным результатом будет

$$ds=0; s_2 = s_1; s = \text{const}. \quad (5.23)$$

Если в изолированной системе происходят необратимые процессы, то согласно уравнению (5.20)  $Tds > dq$ , имеем

$$Tds > 0; ds > 0, \quad (5.24)$$

Значит, если в изолированной системе имеет место увеличение энтропии, то, следовательно, в такой системе идут необратимые процессы, ведущие всю систему к наиболее вероятному состоянию, к состоянию равновесия. Наступлению равновесия отвечает максимум энтропии такой изолированной системы:  $s = s_{max}$ . Условие равновесия изолированной системы -  $s_{max}$ .

Энтропия является некоторой характеристической функцией. Ее изменение характеризует направление процессов, происходящих в изолированной системе.

Если в изолированной системе происходят обратимые процессы, то энтропия системы остается постоянной, если же в этой системе имеют место необратимые процессы, то энтропия такой системы возрастает.

Следовательно, математическим выражением второго закона термодинамики для изолированных систем является уравнение

$$ds \geq 0, \quad (5.25)$$

где знак  $=$  для обратимых процессов; знак  $>$  для необратимых процессов.