

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Энтальпия

В термодинамике важную роль играет сумма **внутренней энергии** системы U и **произведения давления системы p на ее объем V** , называемая **энтальпией** H , Дж:

$$H = U + pV$$

Можно также рассматривать **удельную энтальпию**:

$$h = u + pv$$

Энтальпия может быть представлена в виде функции любых двух параметров состояния:

$$h = f(p, v) \quad h = f(p, T) \quad h = f(v, T)$$

Энтальпия

Изменение энтальпии в любом процессе определяется только начальным и конечным состоянием системы и **не зависит от характера процесса**

Первый закон термодинамики можно записать в виде

$$\begin{aligned}\delta Q &= du + \delta A = du + pdV = du + pdV + Vdp - Vdp = \\ &= du + d(pV) - Vdp = d(u + pV) - Vdp = dH - Vdp\end{aligned}$$

Например, для изобарного процесса $p = \text{const}$, $dp = 0$

$$\delta Q = dH \quad Q_p = H_2 - H_1$$

Т.е. теплота, подведенная к системе идет только на изменение энтальпии

Энтальпия

Выражение vdp называется элементарной технической работой A_0 :

$$\delta A_0 = -vdp \quad A_0 = -\int_{p_1}^{p_2} vdp$$

Для идеального газа с учетом, что $c_v = du/dT$ и $pv = RT$:

$$\begin{aligned} dh &= du + d(pv) = c_v dT + R dT = \\ &= (c_v + R)dT = c_p dT \end{aligned}$$

Практический интерес представляет изменение энтальпии:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Энтропия

Энтропия – одностороннее изменение (греч.)

$$\delta Q = dU + p dv$$

δQ – **не является полным дифференциалом**. Необходимо знать $p = f(v)$, т.е. процесс, совершаемый газом.

На примере **идеального газа**:

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{du}{T} + \frac{p dv}{T}$$

Поскольку $p/T = R/v$ и $du = c_v dT$:

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{c_v dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

Данное выражение есть полный дифференциал некоторой функции состояния

Энтропия

Введенная функция называется **энтропией** S , Дж/К

Удельная энтропия s , Дж/(кг*К): $s = \frac{S}{M}$

Аналитически энтропия определяется как:

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

Значение энтропии для заданного состояния определяется интегрированием:

$$S = \int \frac{\delta q}{T} + S_0$$

где S_0 - константа интегрирования

Энтропия

Теорема Нернста: По мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равную нулю – **3-й закон термодинамики**

В технической термодинамике используют не абсолютное значение S , а ее **изменение**:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T}$$

Для идеального газа с $c_v = \text{const}$: $\frac{\delta q}{T} = \frac{c_v dT}{T} + R \frac{dv}{v}$

$$\int_1^2 ds = c_v \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dv}{v} \quad S_2 - S_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Энтропия

Продифференцируем уравнение Клапейрона и разделим обе части уравнения на (pv)

$$\frac{pdv}{pv} + \frac{vdp}{pv} = \frac{pv}{T} \frac{dT}{pv} \quad \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

Подставим выражение для dv/v в уравнение для энтропии

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Учитывая, что $c_p - c_v = R$ и $c_v + R = c_p$:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad s_2 - s_1 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

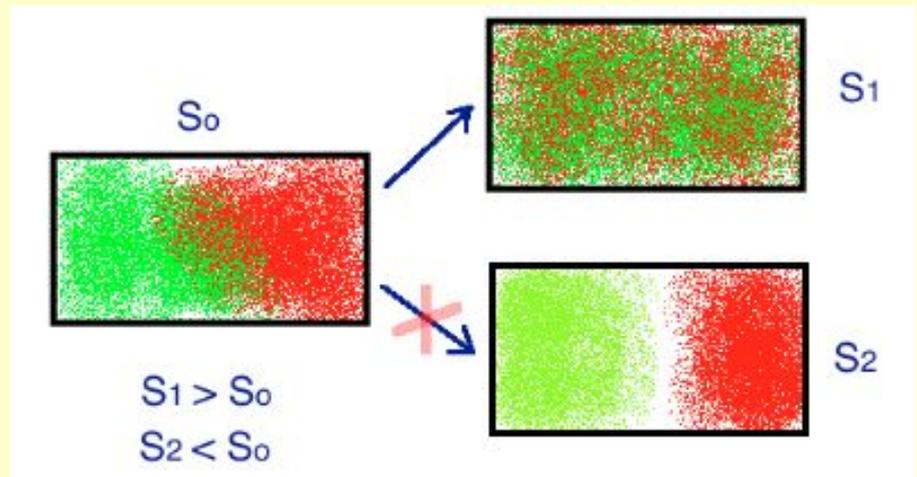
Второй закон термодинамики

Формулировка II-го закона: Энтропия закрытой системы не может убывать

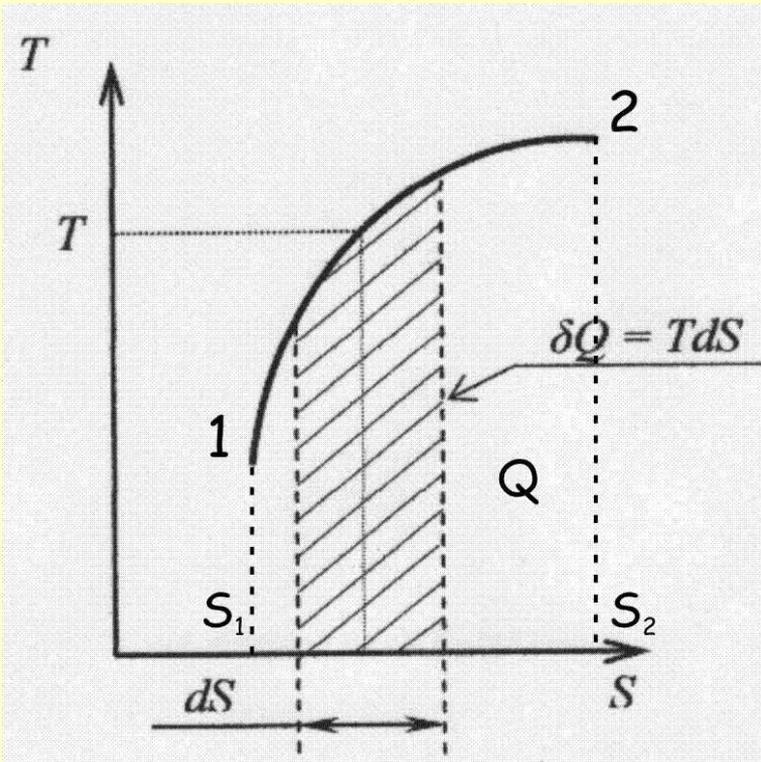
В обратимых процессах она (энтропия) остается постоянной, в необратимых – растет.

Из II-го закона термодинамики следует **принцип возрастания энтропии**, который заключается в следующем: В природе практически нет строго обратимых процессов, только с некоторым приближением отдельные из них можно отнести к обратимым.

Поэтому в закрытой системе энтропия может только возрастать.



TS - диаграмма



$$dq = Tds \quad q = \int_1^2 Tds$$

Очевидно, что в TS диаграмме элементарная теплота процесса изображается площадкой с высотой T и основанием ds .

При подводе тепла $dq > 0$ и $ds > 0$
При отводе - наоборот

Для обратимых процессов: $ds = dq/T$

Для необратимых: $\delta A \approx \delta A' + \delta A_r$,

Где $\delta A'$ - работа, связанная с расширением рабочего тела,
 δA_r - работа, идущая на преодоление сил трения

Для необратимых процессов $ds_{\text{необр}} > ds_{\text{обр}}$

Второй закон термодинамики

С позиции кинетической теории газов: энтропия – **мера неупорядоченности системы**. Например, при отводе теплоты из системы при постоянном давлении ее энтропия уменьшается, а упорядоченность – повышается. (превращение газообразного вещества в твердое)

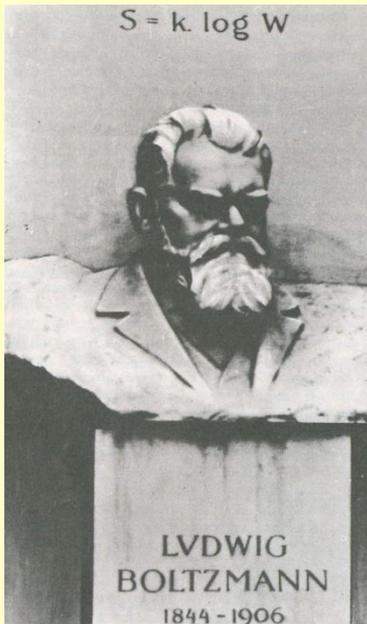
Термодинамическая система может характеризоваться макропараметрами (P , T) или микропараметрами, которые характеризуются массой отдельных молекул или атомов (m_0), скоростью (c_i), энергией (E_i) и т.д.

Очевидно, что одно и то же значение термодинамических параметров может получиться при различных положениях и скоростях ее частиц, следовательно, **одному макросостоянию системы отвечает ряд микросостояний**

Второй закон термодинамики

Больцман ввел величину, которая характеризует число микросостояний в системе – **термодинамическую вероятность** (W), которая характеризует данное макросостояние

Термодинамическая вероятность показывает, какое число микросостояний в данной системе является наиболее вероятным. Природа стремится от менее вероятных состояний к более вероятным.



Используя понятие термодинамической вероятности и энтропии, Больцман записал **II-ой закон термодинамики в виде:**

$$S = k \ln W$$

Надгробие Больцмана на центральном кладбище Вены

Второй закон термодинамики

Несмотря на **эквивалентность** теплоты и работы, процессы их взаимного превращения **неравнозначны**. Механическая энергия **может быть полностью** превращена в теплоту (трение), однако теплоту полностью превратить в механическую энергию периодически повторяющемся процессе **нельзя**



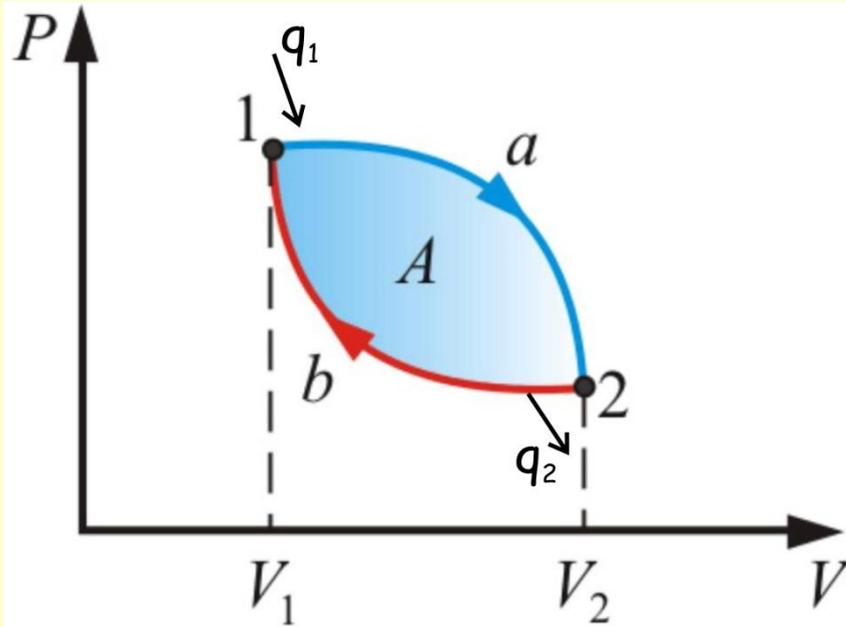
Все тепловые двигатели должны иметь **горячий источник теплоты, рабочее тело**, совершающее замкнутый процесс, и **холодный источник теплоты**.

Горячий источник – химические реакции горения, внутриядерные реакции

Холодный источник – окружающая среда

Рабочее тело – газ, пары.

Второй закон термодинамики



Расширяясь по линии **1a2**, рабочее тело совершает работу, равную площади **1a2V₂V₁**. Для того, чтобы двигатель непрерывно производил механическую энергию, **работа расширения должна быть больше работы сжатия**. Потому кривая сжатия должна лежать ниже кривой расширения

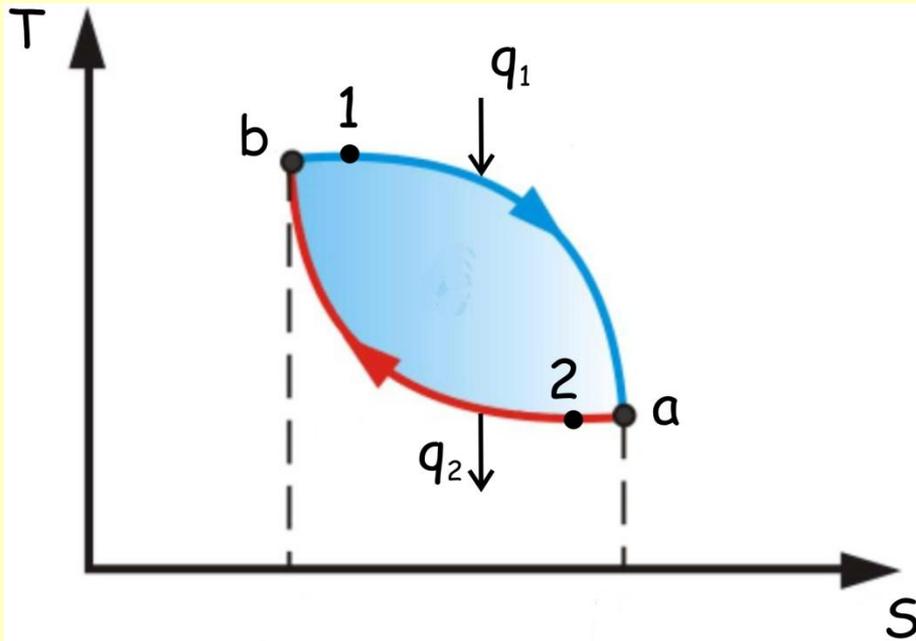
В результате каждый кг рабочего тела совершает за цикл полезную работу $A_{ц}$ эквивалентную площади, ограниченной контуром цикла

b1a - подвод теплоты q_1

a2b - отвод теплоты q_2

в точках a и b поток теплоты меняет знак

Второй закон термодинамики



Применим 1-й закон термодинамики к циклу, который совершает 1 кг рабочего тела:

$$\oint \delta q = \oint du + \oint \delta A$$

При возвращении рабочего тела в **исходное состояние** внутренняя энергия также приобретает **исходное значение**.

$$\oint du = 0 \quad q_{ц} = A_{ц} \quad q_{ц} = \oint \delta q$$

$q_{ц}$ - теплота, полезно используемая в цикле, равна разности теплот $q_2 - q_1$

Второй закон термодинамики

КПД цикла:
$$\eta_t = \frac{A_{ц}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Данное соотношение является математическим выражением принципа эквивалентности тепловой и механической энергии

КПД тепловой машины **всегда меньше единицы**

Задача теплотехники состоит в том, чтобы сделать КПД как можно более высоким, т.е. использовать для получения работы как можно большую часть теплоты, полученную от источника



Второй закон термодинамики

Если исключить из схемы теплового двигателя холодный источник (т.е. q_2), то формально принцип эквивалентности нарушен не будет. Однако такой двигатель работать не будет.

2-й закон термодинамики: Вечный двигатель второго рода невозможен

Невозможна периодически действующая тепловая машина, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет снятия теплоты от горячего источника

В. Томсон, 1851г.