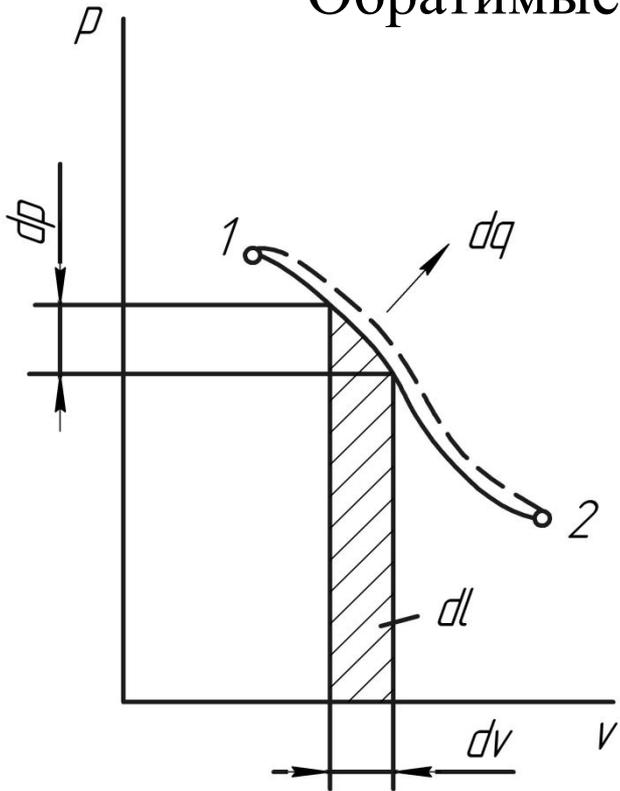
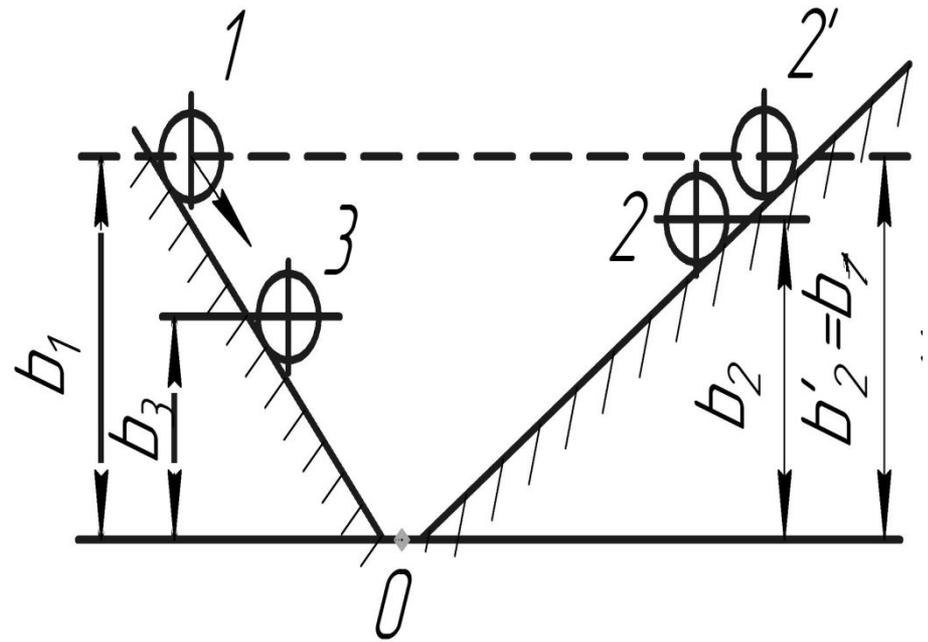


# Второе начало термодинамики

## Обратимые и необратимые процессы

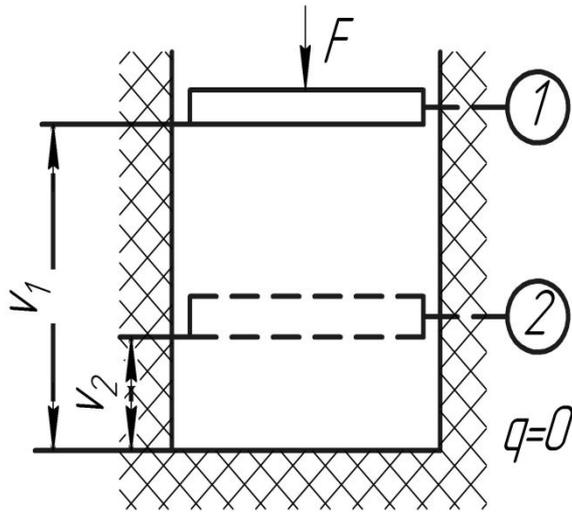


процессы 1-2 и 2-1  
называют обратимыми



необратимый  
процесс

# необратимый процесс



При сжатии

$$l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} (\mathbf{p} + \Delta p_{1-2}) dv = \int_{v_1}^{v_2} \mathbf{p} dv + \int_{v_1}^{v_2} \Delta p_{1-2} dv,$$

При расширении

$$l_{2-1} = \int_{v_2}^{v_1} (\mathbf{p} - \Delta p_{2-1}) dv = \int_{v_2}^{v_1} \mathbf{p} dv - \int_{v_1}^{v_2} \Delta p_{2-1} dv,$$

Суммарная работа

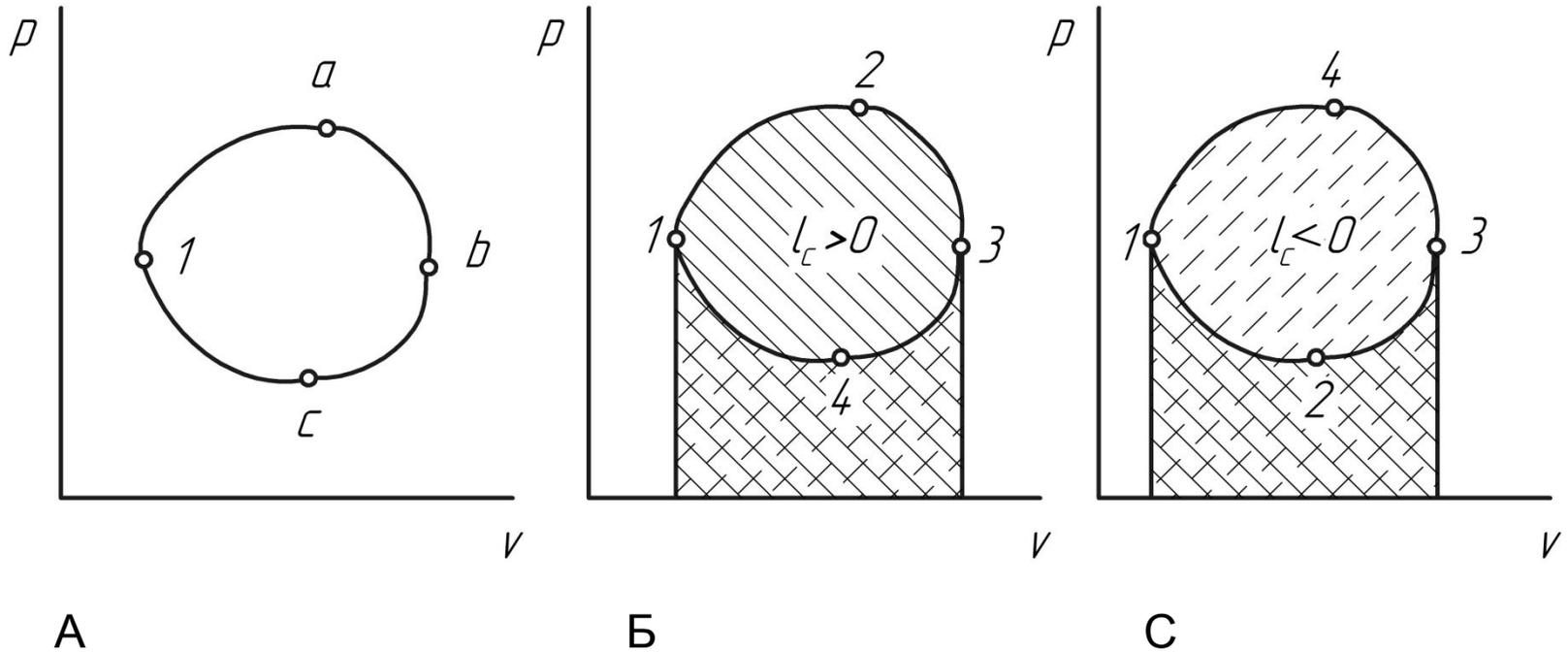
$$l_{1-2-1} = l_{1-2} + l_{2-1} = \int_{v_1}^{v_2} (\Delta p_{1-2} + \Delta p_{2-1}) dv \neq 0.$$

$$\Delta p_{1-2} > 0, \quad \Delta p_{2-1} > 0, \quad dv < 0 \quad l_{1-2-1} < 0$$

При весьма малых скоростях

$$\Delta p_{1-2} \rightarrow dp_1; \Delta p_{2-1} \rightarrow dp_2; l_{1-2-1} = \int_{v_1}^{v_2} (dp_1 + dp_2) dv$$

# Циклы и их КПД



Для любого цикла первое начало термодинамики

$$\oint dq = \oint de + \oint dl$$

## Циклы и их КПД

$$\oint de = 0 \quad \oint dq = \oint dl, \quad q_c = l_c, \quad q_c = q_1 - q_2$$

Из равенств следует, что  $l_c = q_1 - q_2$

коэффициент полезного действия (КПД)

$$\eta = \frac{l_c}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}.$$

КПД обратимого цикла называется термическим  $\eta_t$

## Формулировки второго начала

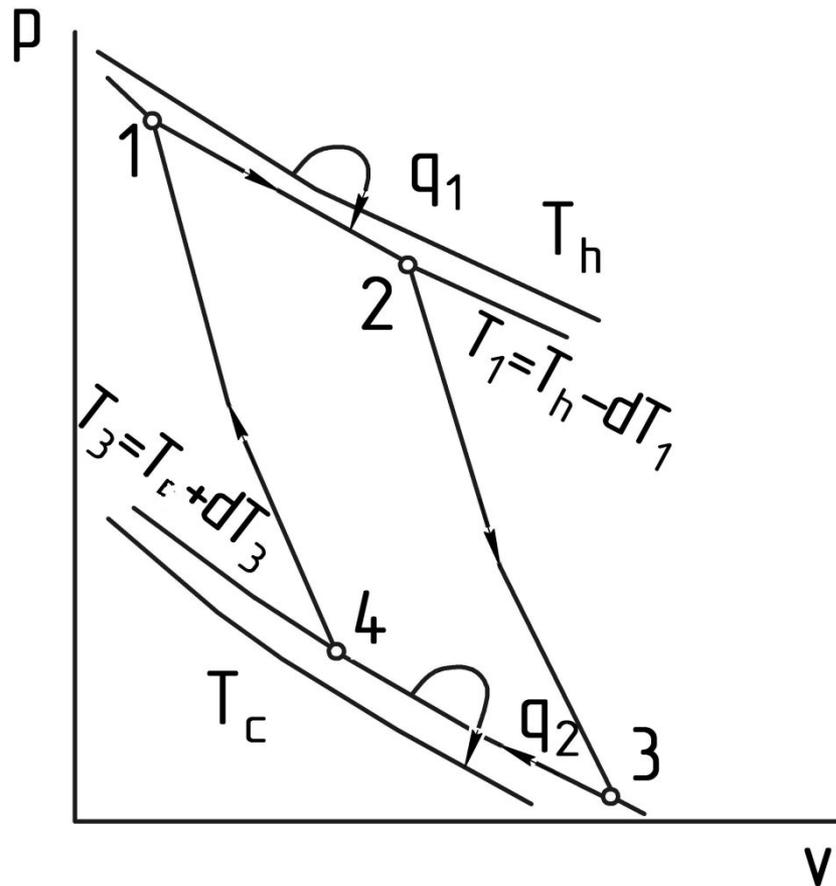
- **Р. Клаузиус** : Невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.
- **М. Планк**: невозможно создать периодически работающую машину, все действия которой сводились бы к поднятию груза (т. е. к совершению работы) и к охлаждению одной только горячей среды.

$$q_c = q_1 - q_2, \quad q_2 \neq 0 \quad \eta = 1 - q_2/q_1 < 1$$

## Формулировки второго начала

- Невозможно создать двигатель, который мог бы бесконечно совершать работу без подвода энергии извне (такую машину принято называть **вечным двигателем первого рода (perpetuum mobile (ppm-1))**
- Двигатель, который мог бы всю теплоту, полученную рабочим телом от горячей среды, преобразовать в работу, не отдавая сколько-нибудь теплоты холодной среде, принято называть **вечным двигателем второго рода (ppm-2)**
- **невозможно создать вечный двигатель ни первого, ни второго рода.**

# Цикл Карно. Теорема Карно



$$\Delta T_1 = T_h - T_1 \quad \Delta T_3 = T_3 - T_c$$

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad q_2 = RT_3 \ln \frac{v_3}{v_4};$$

$$\eta_t = \frac{T_1 \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) - T_3 \ln \left( \frac{v_3}{v_4} \right)}{T_1 \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \left( \frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1} \quad \text{or} \quad \frac{T_1}{T_4} = \left( \frac{v_4}{v_1} \right)^{k-1}$$

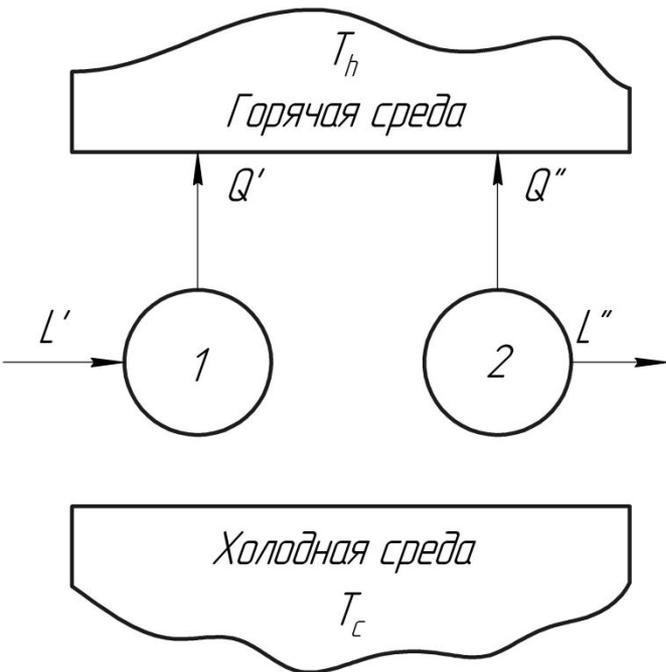
$$\left( \frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1} = \left( \frac{v_4}{v_1} \right)^{k-1}; \quad \frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_3}{T_1}$$

$$\eta_t = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

# Цикл Карно. Теорема Карно

- КПД цикла Карно не зависит от рода рабочего тела



$$\eta_{t2} > \eta_{t1}$$

Поскольку  $Q_1' = Q_2''$ .

$$\eta_{t1} = \frac{L'}{Q_1'} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'}; \quad \eta_{t2} = \frac{L''}{Q_1''} = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = 1 - \frac{Q_2''}{Q_1''}$$

Условие

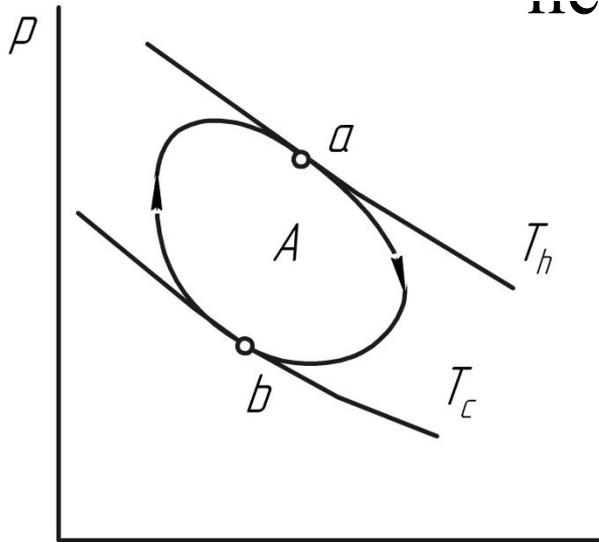
$$\eta_{t2} > \eta_{t1}$$

принимает вид

$$\frac{L''}{Q_1''} > \frac{L'}{Q_1'}; \quad 1 - \frac{Q_2''}{Q_1''} > 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'}; \quad \frac{L''}{L'} > \frac{Q_1''}{Q_1'} = 1.$$

$$L'' > L' \quad \Delta L = L'' - L' > 0 \quad Q_2' > Q_2'', \quad \Delta Q = Q_2' - Q_2'' > 0$$

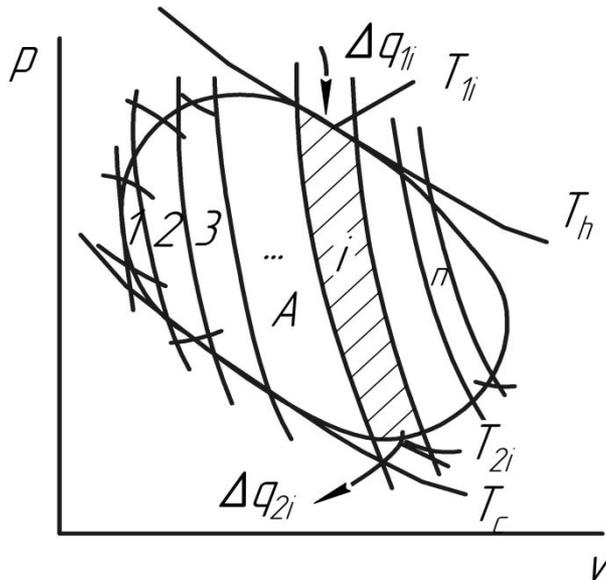
# Энтропия, ее изменение в обратимых и необратимых процессах



Для каждого  $i$ -ого цикла Карно

$$\eta_{ti} = 1 - \frac{\Delta q_{2i}}{\Delta q_{1i}} = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}}$$

$$\Delta q_{2i} < 0$$



$$-\frac{\Delta q_{2i}}{T_{2i}} = \frac{\Delta q_{1i}}{T_{1i}}; \quad \frac{\Delta q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{\Delta q_{1i}}{T_{1i}} = 0$$

Уравнение Р. Клаузиуса

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{\Delta q_{1i}}{T_{1i}} \right) = \oint_A \frac{dq}{T} = 0$$

# Энтропия, ее изменение в обратимых и необратимых процессах

интеграл Клаузиуса

$$\oint_A \frac{dq}{T}$$

$$\frac{dq}{T} = ds$$

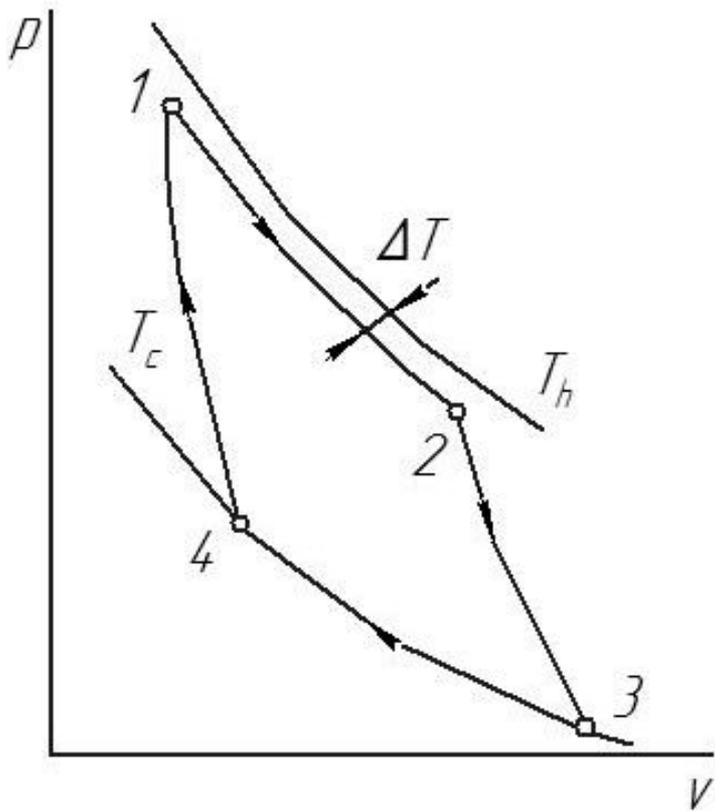
удельная энтропия

**$S = ms$  – полная энтропия**

функции состояния энтропии

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$



$$\eta_t^* = \frac{T_1 - T_c}{T_1} = \frac{(T_h - \Delta T) - T_c}{T_h - \Delta T} = \frac{T_h - T_c - \Delta T}{T_h - \Delta T}$$

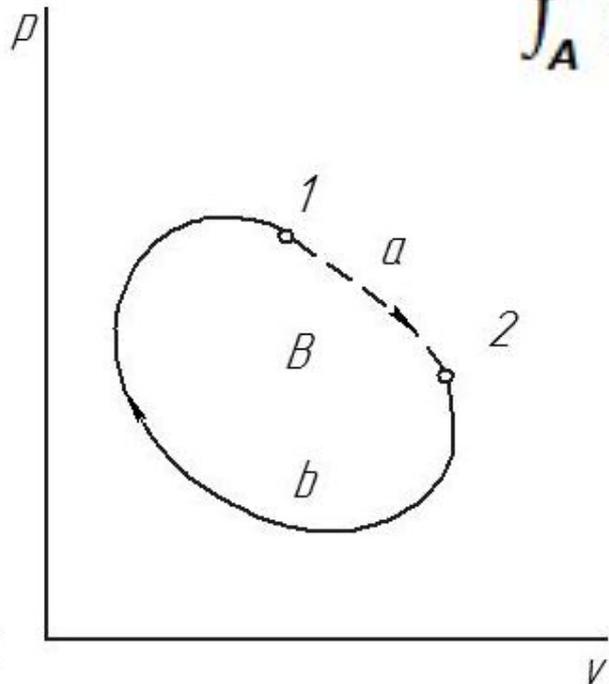
$$= \frac{(T_h - T_c)[1 - \Delta T / (T_h - T_c)]}{T_h(1 - \frac{\Delta T}{T_h})} = \frac{T_h - T_c}{T_h} B$$

$$B = \frac{1 - \Delta T / (T_h - T_c)}{1 - \frac{\Delta T}{T_h}} < 1$$

Следовательно,  $\eta_t^* < \eta_t$

в пределе, при  $n \rightarrow \infty$

$$\oint_A \frac{dq}{T} < 0$$



$$\oint_A \frac{dq}{T} \leq 0.$$

интеграл Клаузиуса не превышает нуля ни для обратимых, ни для необратимых циклов любой конфигурации.

$$\oint_B \frac{dq}{T} = \int_{1a2} \frac{dq}{T} + \int_{2b1} \frac{dq}{T} < 0$$

$$\int_{2b1} \frac{dq}{T} = \int_{2b1} ds = s_1 - s_2;$$

отсюда следует, что

$$\int_{1a2} \frac{dq}{T} + (s_1 - s_2) < 0; \Delta s_{1-2} = s_1 - s_2 > \int_{1a2} \frac{dq}{T},$$

изменение энтропии в необратимом процессе больше, чем интеграл Клаузиуса в этом же процессе.  $ds > \frac{dq}{T}$

в обратимом процессе  $ds = \frac{dq}{T}$

Для теплоизолированных (адиабатных) систем  $ds \geq 0$

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

при протекании любых процессов  
энтропия теплоизолированной системы  
убывать не может

***энтропия — мера необратимости процессов в изолированной системе.***

термодинамическая вероятность  $w$  будет возрастающей функцией, т. е.  $dw > 0$

энтропию системы по Л. Больцману  $s = k * \ln w$

где  $k = 1,38054 \cdot 10^{-26}$  кДж/кг — постоянная Больцмана

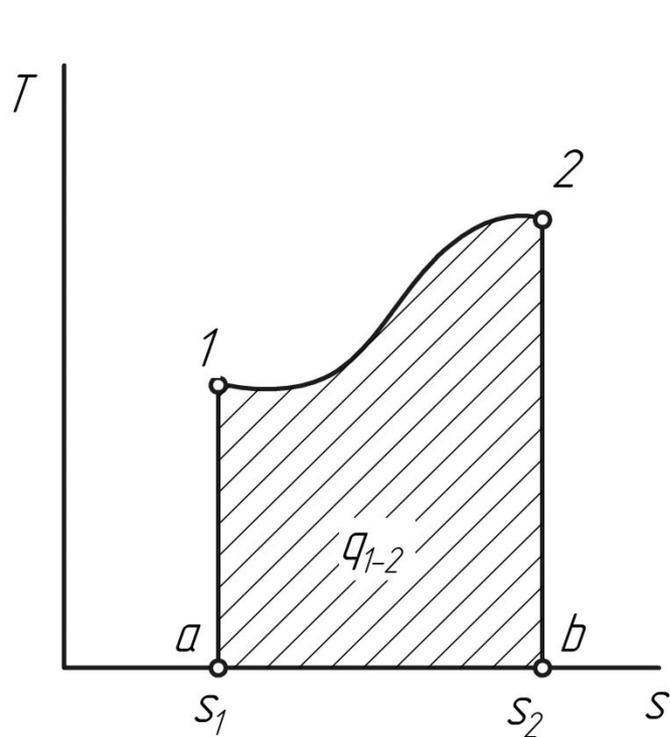
*объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики примет вид*

$$Tds > de + pdv$$

Или

$$Tds > de - vdp$$

# T-s-диаграмма состояний.



$$ds \geq \frac{dq}{T}, \quad \longrightarrow \quad q_{1-2} = \int_{s_1}^{s_2} T ds.$$

$$Tds > de + pdv$$

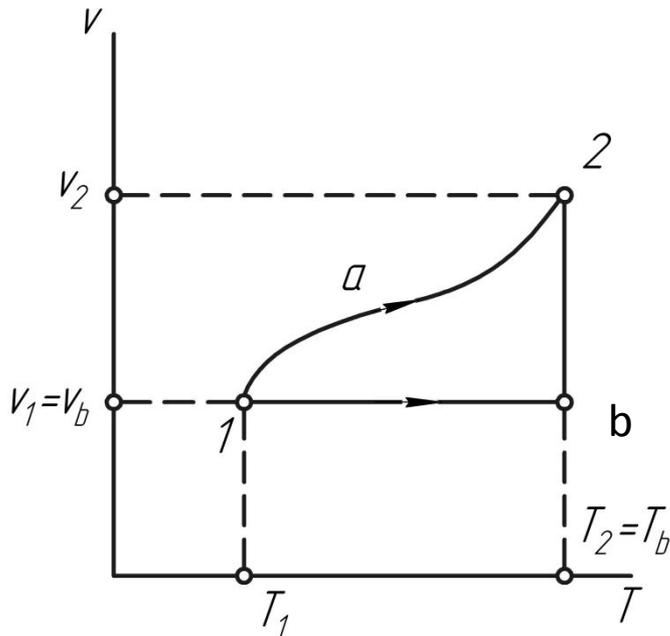
$$de = c_v dT \quad ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{pdv}{T}$$

Но для идеального газа

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{T}.$$

# изменение энтропии в произвольном обратимом процессе



на прямой  $1b$   $dv = 0$

на прямой  $b2$   $dT = 0$

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + \int_{v_1}^{v_2} R \frac{dv}{v},$$

$$T_b = T_2, \quad v_b = v_1$$

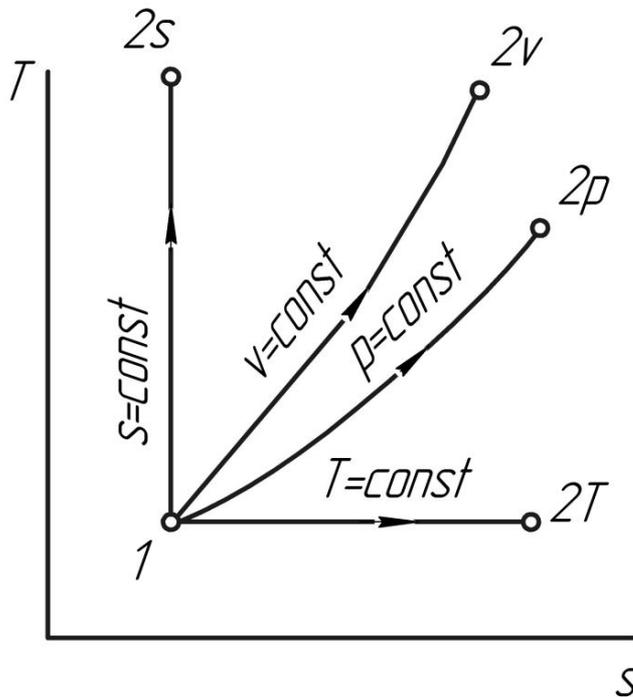
$$\Delta s_{1-2} = c_{vm} \Big|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

$$\Delta s_{1-2} = c_{pm} \Big|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

**Уравнения справедливы для любого обратимого процесса идеального газа  $x = \text{const}$ .**

# ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ:

$T = \text{const}$ ,  $v = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ,  $q = 0$  и  $s = \text{const}$



Изотермический процесс  $1-2T$

$$q_{1-2T} = T(s_{2T} - s_1)$$

изменение энтропии

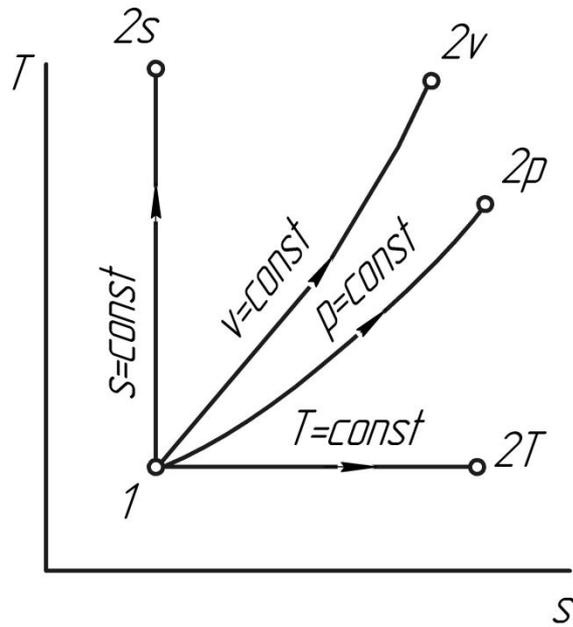
$$\Delta S_T = s_{2T} - s_1 = R \ln \left( \frac{v_{2T}}{v_1} \right) = R \ln \frac{p_{2T}}{p_1}$$

изохорный процесс  $1-2v$ ,

$$\Delta S_v = s_{2v} - s_1 = c_{vm} \Big|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_{2v}}{T_1}$$

$$T_{2v} = T_1 \exp \left[ \frac{s_{2v} - s_1}{c_{vm} \Big|_{T_1}^{T_{2v}}} \right]$$

# частные случаи:



для **изобарного** процесса 1-2p

$$s_{2p} - s_1 = c_{pm} \Big|_{T_1}^{T_{2p}} \ln \frac{T_{2p}}{T_1}$$

$$c_{pm} > c_{vm}$$

**Адиабата** 1-2s

вертикальная прямая, совпадающая с линией  $s=const$ .

$$q_{1-2s} = 0$$

$$s_{2s} - s_1 = 0$$

В политропном процессе ( $n=const$ ) из уравнения  $Tv^{n-1} = const$

$$\frac{v_{2n}}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T_{2n}}\right)^{\frac{1}{n-1}}; \quad c_n = c_v \frac{n-k}{n-1} = c_v - \frac{R}{n-1},$$

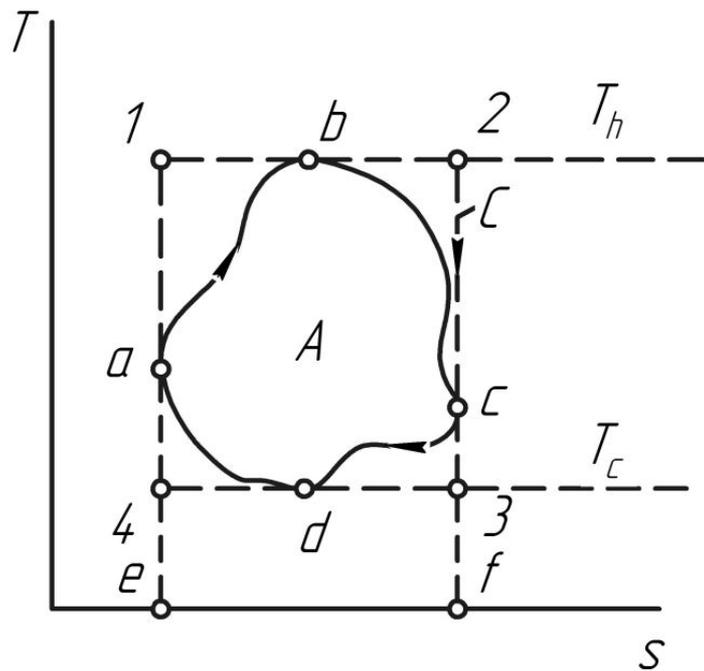
$$c_{vm}|_{T_1}^{T_2} = c_v = const,$$

$$\Delta S_n = s_{2n} - s_1 = \left(c_v - \frac{R}{n-1}\right) \ln \frac{T_{2n}}{T_1} = c_n \ln \frac{T_{2n}}{T_1}$$

точка, где энтропии приписывают нулевое значение

$$T_N = 273,15\text{K}; p_N = 760 \text{ мм. рт. ст}$$

$$s = c_{vm}|_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T}{T_N} + R \ln \frac{v}{v_N},$$



$$\eta_t^c = 1 - \frac{q_2^c}{q_1^c} = 1 - \frac{T_c(s_3 - s_4)}{T_h(s_3 - s_4)} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

$$q_1^c = T_h(s_3 - s_4) \quad \text{теплота, подводенная в цикле Карно}$$

$$q_2^c = T_c(s_3 - s_4) \quad \text{теплота, отведенная в цикле Карно}$$

$$\eta_t^c = 1 - \frac{q_2^c}{q_1^c} = 1 - \frac{\text{пл. } e4d3f}{\text{пл. } e1b2f};$$

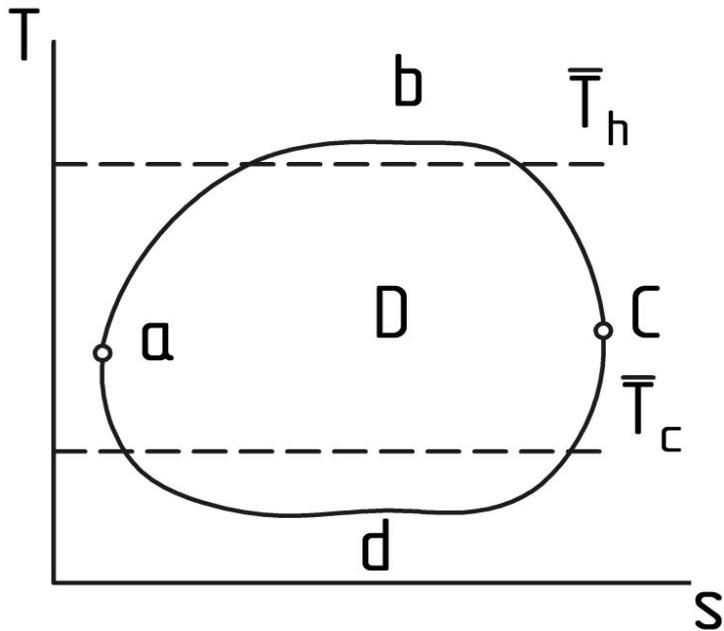
$$\eta_t^A = 1 - \frac{q_2^A}{q_1^A} = 1 - \frac{\text{пл. } eadcf}{\text{пл. } eabcf},$$

$$q_1^c > q_1^A$$

$$q_2^c < q_2^A$$

$$\eta_t^c > \eta_t^A$$

# Среднеинтегральная температура



$$q_{1-2} = \int_{s_1}^{s_2} T_{1-2} ds,$$

на основании теоремы о среднем,

$$q_{1-2} = \overline{T_{1-2}}(s_2 - s_1),$$

среднеинтегральная температура  
процесса

$$\overline{T_{1-2}} = \frac{q_{1-2}}{s_2 - s_1},$$

На участке  $abc$  этого цикла  $ds > 0$  и, поэтому  $Tds = dq > 0$

На участке  $cda$   $ds < 0$  и  $dq < 0$

# Среднеинтегральная температура

Подведенная теплота

$$q_1^D = q_{abc} = \bar{T}_h(s_c - s_a)$$

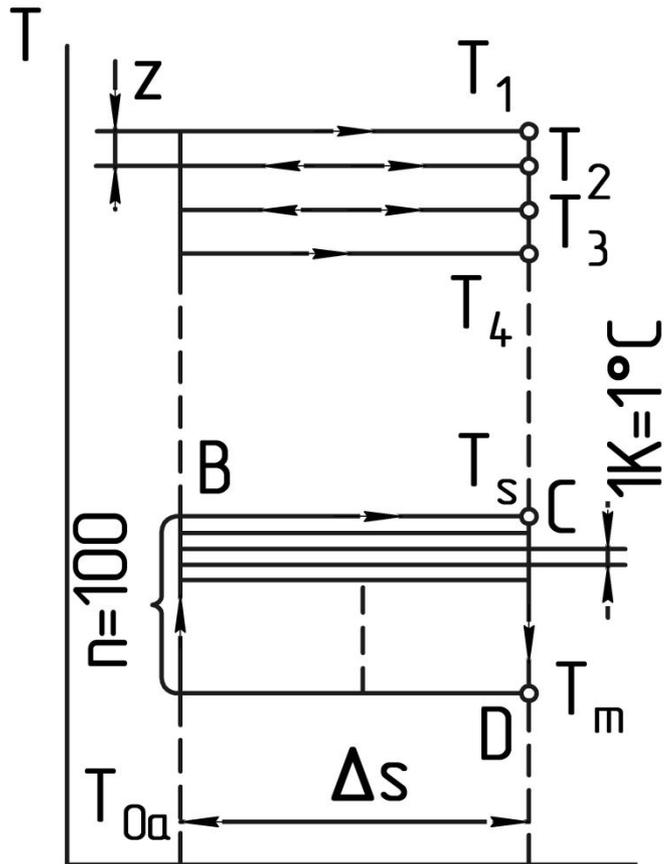
отведенная теплота

$$q_2^D = |q_{abc}| = |\bar{T}_c(s_a - s_c)| = \bar{T}_c(s_c - s_a),$$

термический КПД цикла D

$$\eta_t^D = 1 - \frac{q_2^D}{q_1^D} = 1 - \frac{\bar{T}_c}{\bar{T}_h}.$$

# Термодинамическая шкала температур



$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{q_1}{q_2}; \frac{T_2}{T_3} = \frac{q_2}{q_3}; \frac{T_3}{T_4} = \frac{q_3}{q_4}; \dots$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{q_1 - q_2}{q_2}; \frac{T_2 - T_3}{T_3} = \frac{q_2 - q_3}{q_3};$$

$$\frac{T_3 - T_4}{T_4} = \frac{q_3 - q_4}{q_4};$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} = \frac{q_1 - q_2}{q_2 - q_3}; \frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_4} = \frac{q_2 - q_3}{q_3 - q_4}; \dots$$

С примем,  
что

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 = z$$

Если теплота отводится  
при  $T_{0a} = 0, \eta_t = 1$

$$T = \frac{vp}{R} = \text{const} \cdot p.$$