

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.

Первый принцип термодинамики утверждает эквивалентность различных форм энергии и дает количественные соотношения, справедливые при любых переходах. Но он не дает никаких сведений о направлении, в котором происходит переход в действительности.

Так же самопроизвольно смешиваются два газа, приведенные в контакт; массы воздуха перемещаются из областей с большим давлением к областям с меньшим давлением, опущенный камень падает сверху вниз и т.д. Обратные же процессы без внешнего воздействия осуществляться не могут.

Таким образом, все процессы могут быть разделены на две группы: процессы *самопроизвольные* (положительные), протекающие сами по себе, и процессы *несамопроизвольные* (отрицательные), требующие для своего протекания затраты работы.

Следует отметить, что направление самопроизвольного процесса зависит от условий, в которых он происходит.

Так, при $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ лед самопроизвольно плавится, а при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ естественным процессом будет кристаллизация жидкой воды. Следствием этой возможности изменения направления процесса в зависимости от условий является существование равновесного состояния, которое, например, наблюдается в системе лед – вода при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении.

Самопроизвольные процессы протекают в направлении приближения системы к равновесному состоянию. Идеальным предельным случаем процессов, лежащих между самопроизвольными и несамопроизвольными, являются равновесные процессы, при которых происходит переход системы в прямом или обратном направлении через последовательность равновесных состояний.

Второй закон термодинамики дает возможность предсказать направление протекания процесса в заданных условиях, а также характеризовать равновесное состояние системы.

Формулировки второго закона

Второй закон термодинамики, как и первый, является постулатом, который невозможно доказать на основании других положений. Он является обобщением человеческого опыта, и его справедливость подтверждается практической проверкой правильности вытекающих из него следствий.

Эмпирическое обоснование второго закона сформулировал Клаузиус (1850): “Невозможен *самопроизвольный* переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому”.

Другая формулировка, предложенная Томсоном (1851) и позднее Планком, утверждает:

Невозможно построить периодически действующую машину, которая бы только охлаждала тепловой резервуар и производила механическую работу” (принцип невозможности вечного двигателя второго рода).

Обе формулировки эквивалентны и каждая из них может быть доказана на основе другой.

Следует, что тепловая машина, превращающая теплоту в работу, может работать лишь при наличии по крайней мере двух источников теплоты с различными температурами – нагревателя и холодильника – т.е. *невозможна периодически действующая изотермическая машина.*

В противном случае можно было бы использовать практически неисчерпаемую теплоту окружающей среды – воздуха, воды океанов и т.п. Например, по расчетам К. А. Путилова, такая машина за 150 лет работы за счет тепла океанов снизила бы их температуру меньше, чем на 0,01 градуса, производя такую же энергию, как и все тепловые электростанции и тепловые машины мира.

Цикл Карно

Производство работы в тепловых машинах осуществляется при переходе теплоты от источника с более высокой температурой к источнику с более низкой температурой. Возможность превращения теплоты в работу и действие идеальной тепловой машины были проанализированы французским военным инженером Сади Карно (1824 г.).

Рассмотрим цикл, представляющий сочетание двух изотермических и двух адиабатических процессов. В качестве рабочего вещества используется идеальный газ, который находится в цилиндре под поршнем, движущимся без трения.

Цилиндр может соединяться с нагревателем с более высокой температурой T_1 и холодильником с более низкой температурой T_2 . Размеры нагревателя и холодильника таковы, что при отдаче или получении теплоты их температуры остаются постоянными. Все процессы в цикле Карно полагаются обратимыми.

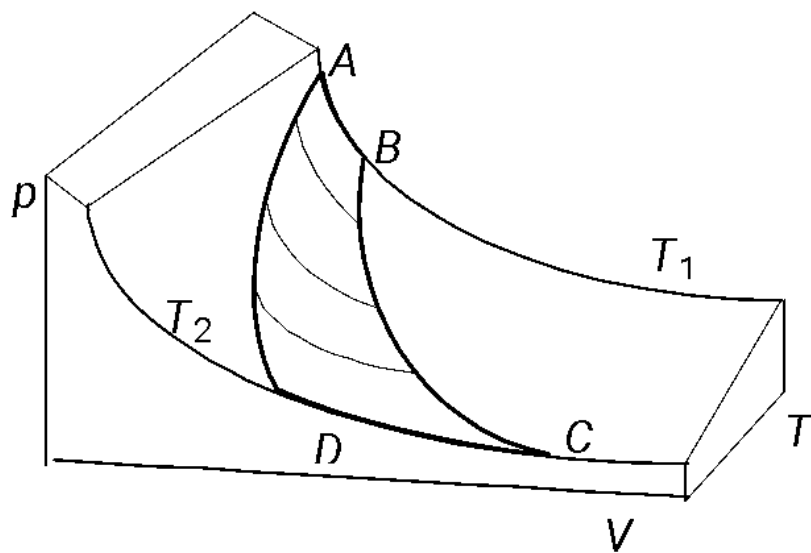


Рис. 3.1. Цикл Карно

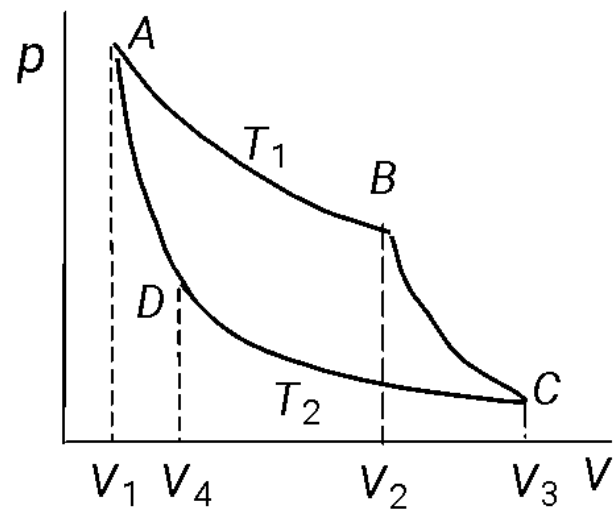


Рис. 3.2. Цикл Карно
(проекция на плоскость $p - V$)

Рассмотрим работу машины Карно на отдельных участках и суммарный результат для одного моля идеального газа.

1. Соединим цилиндр с нагревателем и проведем изотермическое расширение газа от объема V_1 до произвольного объема V_2 . Работа расширения A_1 осуществляется за счет тепла Q , полученного от нагревателя:

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln V_2/V_1. \quad (3.1)$$

2. Изолируем газ от нагревателя и расширим его адиабатически до объема V_3 так, что температура газа снизится до T_2 работа:

$$A_2 = c_V(T_1 - T_2); \quad Q = 0. \quad (3.2)$$

3. Приведем систему в контакт с холодильником и изотермически сожмем газ до объема V_4 . Этот объем выбирается таким, чтобы при последующем адиабатическом сжатии система вернулась в исходное состояние. При сжатии газ отдает холодильнику теплоту Q_2 . Работа:

$$A_3 = Q_2 = RT_2 \ln V_4/V_3. \quad (3.3)$$

4. Изолировав систему от холодильника, адиабатически сожмем газ до начального объема и температуры. Работа сжатия:

$$A_4 = c_V(T_2 - T_1); \quad Q = 0. \quad (3.4)$$

Суммарная работа цикла

$$A = \Sigma A_i = RT_1 \ln V_2/V_1 + RT_2 \ln V_4/V_3. \quad (3.5)$$

Так как точки А, D и В, С принадлежат двум адиабатам, соответствующие объемы связаны соотношениями

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2 \quad \text{и} \quad V_2^{\gamma-1} T_1 = V_3^{\gamma-1} T_2, \quad (3.6)$$

откуда следует, что $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Тогда работа цикла

$$A = R(T_1 - T_2) \ln V_2/V_1. \quad (3.7)$$

В результате цикла внутренняя энергия газа не изменилась, а работа произведена за счет теплоты, представляющей разность между количествами теплоты, полученной от нагревателя Q_1 и отданной холодильнику Q_2 .

Коэффициент полезного действия (к.п.д.) η показывает, какая часть поглощенной теплоты превращена в работу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln V_2 / V_1}{RT_1 \ln V_2 / V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.8)$$

Рассмотренный цикл Карно является обратимым, так как все происходящие в нем процессы равновесны, а нагреватель и холодильник после совершения цикла возвращаются в исходное состояние. При проведении цикла в обратном направлении затрачивается работа и переносится теплота Q от тела с более низкой температурой T к телу с более высокой температурой (холодильная машина). Эффективность холодильной машины характеризуют холодильным коэффициентом

$$\beta = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.9)$$

К.п.д. любого цикла меньше к.п.д. цикла Карно между теми же температурами (теорема Карно).

Обобщая сказанное, можно записать выражение для к.п.д. любого цикла:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.10)$$

где знак равенства относится к обратимому циклу Карно, а знак неравенства – ко всем остальным циклам.

Энтропия

Из уравнения (3.10) следует, что для цикла алгебраическая сумма (учитывая условие о знаках в термодинамике)

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0, \quad (3.11)$$

где Q/T называется "*приведенной теплотой*".

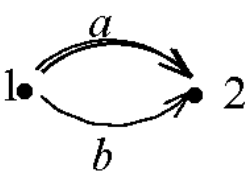
Таким образом, сумма приведенных теплот равна нулю в обратимом цикле и меньше нуля в необратимом. Для бесконечно малых циклов также можно записать:

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 \leq 0, \quad (3.12)$$

Суммируя эти значения всех бесконечно малых циклов, в целом для конечного цикла получим:

$$\lim \Sigma \delta Q/T = \oint \delta Q/T \leq 0. \quad (3.13)$$

Рассмотрим обратимый переход системы из состояния 1 в состояние 2 двумя путями a и b . Для цикла $1a2b1$ в соответствии с (3.8)



$$\oint \delta Q / T = \int_1^2 \delta Q / T (\text{путь } a) + \int_2^1 \delta Q / T (\text{путь } b) = 0. \quad (3.14)$$

Отсюда следует:

$$\int_1^2 \delta Q / T = \int_1^2 \delta Q / T (\text{путь } a) = \int_1^2 \delta Q / T (\text{путь } b). \quad (3.15)$$

Из (3.14) видно, что значение $\int_1^2 \delta Q / T$ не зависит от пути процесса, т.е. существует некоторая функция состояния S , изменение которой

$$dS = \delta Q_{об} / T \quad \text{или} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{об} / T. \quad (3.16)$$

Если хотя бы один из процессов в цикле необратим (например, переход из 1 в 2 по пути a), цикл в целом также является необратимым, и тогда

$$\int_1^2 \delta Q_{\text{необ}}/T + \int_1^2 \delta Q_{\text{об}}/T < 0, \quad \text{или} \quad \int_1^2 \delta Q_{\text{необ}}/T < \int_1^2 \delta Q_{\text{об}}/T, \quad (3.17)$$

т.е.

$$dS > \delta Q_{\text{необ}}/T \quad \text{или} \quad \Delta S > \int_1^2 \delta Q_{\text{необ}}/T. \quad (3.18)$$

Неравенства (3.9) не означают, что при переходе из 1 в 2 необратимым путем изменения энтропии будут отличаться от dS в обратимом переходе, так как энтропия является функцией состояния, то ее изменения зависят только от начального и конечного состояний системы, но значения приведенных теплот $\delta Q/T$ зависят от характера процесса. Таким образом, в общем случае

$$dS \geq \delta Q/T \quad \text{и} \quad \Delta S \geq \int_1^2 \delta Q/T. \quad (3.19)$$

Уравнения (3.19) можно рассматривать как одну из форм *аналитического выражения второго закона термодинамики*.

Рассмотрим изолированную систему, для которой $\delta Q = 0$. Такая система может находиться в равновесии, или в ней могут протекать только самопроизвольные процессы. Исходя из (3.19), для изолированной системы получим: $dS \geq 0$.

На практике в качестве изолированной можно рассматривать изучаемую систему вместе с окружающей средой достаточно большого размера, так что ее температура остается постоянной, а обмен теплом между изучаемой системой и средой представить как обратимый изотермический процесс.

Если S – энтропия системы, в которой происходят изменения, а $S_{\text{вн}}$ – энтропия окружающей среды, элементарное изменение энтропии равно $(dS + dS_{\text{вн}})$ и можно написать:

$$\text{для обратимых процессов} \quad (dS + dS_{\text{вн}}) = 0. \quad (3.20)$$

$$\text{для необратимых процессов} \quad (dS + dS_{\text{вн}}) > 0 \quad (3.21)$$

Таким образом, *изменения энтропии в изолированной системе указывают на возможность самопроизвольных переходов в системе (увеличение энтропии) или на состояние равновесия (постоянство энтропии).*

Расчет изменений энтропии в различных процессах

Основой расчета изменения энтропии является уравнение (3.16), в которое нужно подставлять значения δQ соответствующего процесса. В соответствии с ранее полученными уравнениями изменения энтропии равны:

$$dS = \delta Q/T = l dV/T + c_V dT/T; \quad (3.22)$$

$$dS = \delta Q/T = h dp/T + c_p dT/T, \quad (3.23)$$

или для конечного процесса:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} l \frac{dV}{T} + \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T}, \quad (3.24)$$

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} h \frac{dp}{T} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}. \quad (3.25)$$

Точное решение этих уравнений возможно лишь при известных значениях l и h и температурной зависимости теплоемкости. Рассмотрим некоторые частные случаи расчета изменения энтропии.

Нагревание при постоянном объеме или постоянном давлении.

В соответствии с (3.24) или (3.25):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}. \quad (3.26)$$

В небольшом температурном интервале можно считать теплоемкости постоянными.

Тогда

$$\Delta S = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.27)$$

Изотермическое расширение идеального газа.

Как следует из определения calorических коэффициентов, для идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, $l = p$ и $h = -V$.

Тогда из уравнений (3.22) и (3.23) с использованием уравнения состояния идеального газа получим:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.28)$$

Смешение двух идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Если смешивать n_1 и n_2 молей идеальных газов, занимающих объемы V_1 и V_2 , общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропий каждого из газов вследствие изменения объемов от первоначального до общего $V_1 + V_2$:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (3.29)$$

Фазовые превращения

Фазовые (агрегатные) превращения (плавление, испарение, переход из одной кристаллической модификации в другую и т.п.) происходят при постоянных температуре и давлении. Теплота такого перехода равна изменению энтальпии при фазовом превращении $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, поэтому

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (3.30)$$

Необратимые процессы

Для необратимых процессов $dS > \delta Q$.

В этом случае необходимо представить необратимый процесс в виде последовательности каких-либо обратимых процессов, переводящих систему из исходного состояния 1 в конечное 2.

Так как энтропия является функцией состояния, то ее изменение в необратимом процессе будет равно сумме изменений энтропий в обратимых процессах.

Рассмотрим, например, изменение энтропии при затвердевании моля переохлажденной жидкости, находящейся при температуре T , более низкой, чем температура плавления $T_{\text{пл}}$:

$$\text{жидкость } (T) \rightarrow \text{кристаллы } (T) \quad \Delta S = ?$$

Этот переход можно заменить совокупностью следующих процессов:

1. Обратимое нагревание жидкости до температуры плавления, для которого

$$\Delta S_1 = c_{p,\text{ж.}} \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T};$$

2. Кристаллизация жидкости при температуре $T_{\text{пл}}$:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{T_{\text{пл}}} = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}};$$

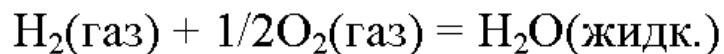
3. Обратимое охлаждение твердого вещества до температуры T :

$$\Delta S_3 = c_{p,\text{тв.}} \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}}.$$

Общее изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Химические реакции в обычных условиях являются неравновесными (необратимыми). Например, реакция



проходит при комнатной температуре (хотя и очень медленно в отсутствие катализатора). Тепловой эффект реакции при 298 К и постоянном давлении равен $-285,83$ кДж/моль. Чтобы рассчитать изменение энтропии, необходимо провести реакции в тех же условиях обратимо. Это возможно сделать с помощью гальванического элемента. При работе такого элемента выделяется $48,65$ кДж/моль тепла. Следовательно, изменение энтропии в этой реакции равно

$$\Delta S_{\text{внутр}} = \frac{-48650 \text{ Дж/моль}}{298 \text{ К}} = -163,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

При необратимом протекании реакции тепло, которое выделяется, поглощается внешней средой, изменение энтропии которой равняется:

$$\Delta S_{\text{внешн.}} = \frac{285830 \text{ Дж/моль}}{298 \text{ К}} = 958,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Таким образом, общее изменение энтропии системы, которую можно рассматривать в целом как изолированную, будет равно

$$\Delta S = \Delta S_{\text{внутр.}} + \Delta S_{\text{внешн.}} = -163,2 + 958,7 = 795,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Абсолютные значения энтропии

Рассмотренные выше соотношения дают возможность рассчитать только изменения энтропии, но не позволяют найти ее абсолютное значение. Энтропию можно вычислить на основании *постулата Планка* (1912), согласно которому *энтропия идеального кристалла индивидуального вещества равна нулю при абсолютном нуле температуры*

$$S_0 = 0. (3.31)$$

Этот постулат называют также третьим законом термодинамики в формулировке Планка.

Для реальных тел возможны нарушения кристаллической решетки, в связи с чем энтропия твердого тела даже при абсолютном нуле будет больше нуля. Однако эти отличия невелики, и с достаточной для практических расчетов точностью можно считать энтропию равной нулю.

Постулат Планка используется для расчета абсолютных энтропий химических соединений. Для этого необходимо знать теплоемкость вещества, начиная с возможно более низких температур, а также теплоты агрегатных превращений.

Изменение энтропии вещества при переходе от нуля до некоторой температуры T равно $\Delta S = S_T - S_0$, но поскольку $S_0 = 0$, то $S_T = \Delta S$, и задача определения S сводится к расчету изменений энтропии, которые можно определить, используя уравнения (3.27) – (3.30).

В справочных таблицах термодинамических свойств веществ обычно приводится величина S_{298}^0 – стандартная энтропия при 298 К и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

Для нахождения абсолютных энтропий в других условиях необходимо к этим значениям прибавить изменения, связанные с переходом из стандартного состояния в новое.