# 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, отпущенный 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 °C лед самопроизвольно плавится, а при -10 °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 °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.

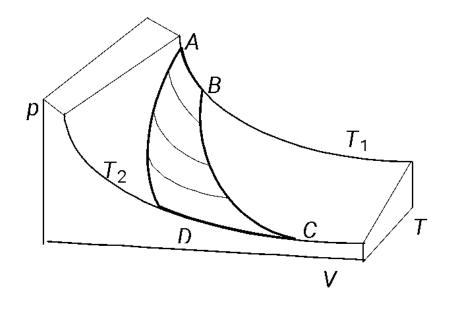
В противном случае можно было бы использовать практически неисчерпаемую теплоту окружающей среды — воздуха, воды океанов и т.п. Например, по расчетам К. А. Путилова, такая машина за 150 лет работы за счет тепла океанов снизила бы их температуру меньше, чем на 0,01 градуса, производя такую же энергию,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



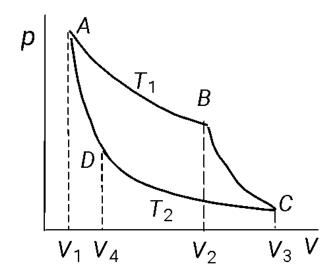


Рис. 3.1. Цикл Карно

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:

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

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

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

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

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

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

Суммарная работа цикла

$$A = \sum A_i = RT_1 \ln V_2 / V_1 + RT_2 \ln V_4 / V_3. \tag{3.5}$$

Так как точки A, D и B, C принадлежат двум адиабатам, соответствующие объемы связаны соотношениями

$$V_1^{\gamma - 1} T_1 = V_4^{\gamma - 1} T_2 \quad i \quad V_2^{\gamma - 1} T_1 = V_3^{\gamma - 1} T_2, \tag{3.6}$$

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

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

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.)  $\eta$  показывает, какая часть поглощенной теплоты превращена в работу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln V_2 / V_1}{RT_1 \ln V_2 / V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$
 (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 Т к телу с более высокой температурой (холодильная машина). Эффективность холодильной машины характеризуют холодильным коэффициентом

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

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:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1},\tag{3.10}$$

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)

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

где Q/T называется "npuведенной теплотой".

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

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

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

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

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

$$a$$
 $b$ 
 $2$ 

$$\oint \delta Q / T = \int_{1}^{2} \delta Q / T (\Pi \mathsf{Y} \mathsf{T} \mathsf{b} a) + \int_{2}^{1} \delta Q / T (\Pi \mathsf{Y} \mathsf{T} \mathsf{b} b) = 0. \tag{3.14}$$

Отсюда следует:

$$\oint \delta Q / T = \int_{1}^{2} \delta Q / T \left( \text{путь } a \right) + \int_{2}^{1} \delta Q / T \left( \text{путь } b \right) = 0.$$
 (3.15)

Из (3.14) видно, что значение  $\int\limits_{1}^{2} \delta Q/T$  не зависит от пути процесса, т.е. существует некоторая функция состояния S, изменение которой

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

$$\int_{1}^{2} \delta Q_{\text{Heo6}} / T + \int_{1}^{2} \delta Q_{\text{o6}} / T < 0, \quad \text{или} \quad \int_{1}^{2} \delta Q_{\text{Heo6}} / T < \int_{1}^{2} \delta Q_{\text{o6}} / T, \tag{3.17}$$

T.e.

$$dS > \delta Q_{\text{Heof}}/T$$
 или  $\Delta S > \int_{1}^{2} \delta Q_{\text{Heof}}/T$ . (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

$$dS \ge \delta Q/T \quad \text{if} \quad \Delta S \ge \int_{1}^{2} \delta Q/T . \tag{3.19}$$

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:  $dS \ge 0$ .

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  $S_{_{\rm BH}}$  — энтропия окружающей среды, элементарное изменение энтропии равно  $(dS+dS_{_{\rm BH}})$  и можно написать:

для обратимых процессов 
$$(dS + dS_{_{\rm BH}}) = 0.$$
 (3.20) для необратимых процессов  $(dS + dS_{_{\rm BH}}) > 0$  (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  $\delta Q$  соответствующего процесса. В соответствии с ранее полученными уравнениями изменения энтропии равны:

$$dS = \delta Q/T = l \, dV/T + c_{\rm V} \, dT/T; \qquad (3.22)$$

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

или для конечного процесса:

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

$$\Delta S = \int_{\rho_1}^{\rho_2} h \frac{dp}{T} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}.$$
 (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):

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

В небольшом температурном интервале можно считать теплоемкости постоянными.

Тогда

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

#### Изотермическое расширение идеального газа.

Как следует из определения калорических 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:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$
 или  $\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$ . (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  $V_1 + V_2$ :

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$
 (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  $\Delta H_{\phi,\Pi}$ , поэтому

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{\phi,\Pi}}{T_{\phi,\Pi}}. \quad (3.30)$$

#### 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  $T_{\rm пл}$ :

жидкость 
$$(T) \rightarrow$$
 кристаллы  $(T)$   $\Delta S = ?$ 

Этот переход можно заменить совокупностью следующих процессов:

1. Обратимое нагревание жидкости до температуры плавления, для которого

$$\Delta S_1 = C_{p,\kappa} \cdot \ln \frac{T_{\Pi\Pi}}{T};$$

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

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{KP}}}{T_{\text{ПЛ}}} = -\frac{\Delta H_{\text{ПЛ}}}{T_{\text{ПЛ}}};$$

3. Обратимое охлаждение твердого вещества до температуры T:

$$\Delta S_3 = C_{p, \text{TB.}} \ln \frac{T}{T_{\text{ПЛ}}}.$$

Общее изменение энтропии

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

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

$$H_2(\Gamma a3) + 1/2O_2(\Gamma a3) = H_2O(жидк.)$$

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

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

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

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

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

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

### 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  $\Delta S = S_T - S_o$ , но поскольку  $S_o = 0$ , 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  $S_{298}^{\circ}$  – стандартная энтропия при 298 К и  $p=1,013\cdot10^5$  Па.

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