

Втори принцип на термодинамиката. Ентропия. Термодинамични потенциали. Топлинни диаграми (T–S).

Втори принцип на термодинамиката

Казахме, че процесите в природата са необратими и естествени – протичат спонтанно само в една посока. Например, ако поставим в топлинен контакт две тела с различна температура, топлината ще се предава от по-топлото към по-студеното тяло. Ако поставим в дифузионен контакт два съда с различни газове, те ще се смесят. Обратните процеси на горепосочените не се наблюдават, въпреки че не са забранени от първия принцип на термодинамиката (ЗЗЕ). Следователно трябва да съществува друга забрана, свързана с посоката на естествените процеси. Такава забрана се налага от **втория принцип на термодинамиката, т.е. той определя посоката на процесите, които протичат в природата**. Известни са много различни формулировки на този принцип. Една от формулировките е на Клаузиус, според която **топлината в естествени условия преминава винаги от по-топлото към по-студеното тяло**. Пренасянето на топлина от по-студено към по-топло тяло е невъзможно от само себе си и може да се осъществи единствено чрез външна намеса, т.е. ако върху системата се извърши работа. По друг начин можем да формулираме втория принцип чрез резултатите, получени при разглеждане на цикъла на Карно – **не е възможно да се построи периодично действаща топлинна машина, която да превръща изцяло топлинната енергия в механична работа**. Видяхме, че винаги $\eta < 1$ и следователно винаги $A < Q$. Вторият принцип на термодинамиката отразява качествените различия между топлинните и механичните процеси. Извършената механична работа върху едно тяло може да се превърне изцяло в топлина, но погълнатата от едно тяло топлина не е възможно да се превърне изцяло в работа. От формулата за коефициента на полезно действие чрез температурите (формула (4) от 21 въпрос) следва още, че за действието на всяка топлинна машина е необходимо температурата на нагревателя T_1 да бъде различна и то по-голяма от тази на охладителя T_2 . Ако $T_1 = T_2$, $\eta = 0$. От това следва още една формулировка на втория принцип на термодинамиката, дадена от лорд Келвин: **не е възможно построяването на топлинна машина без охладител**.

Ентропия

Тези формулировки на втория принцип на термодинамиката са твърде конкретни, тъй като се отнасят към определен вид процеси. Най-точната формулировка на втория принцип, която не зависи от типа на извършвания от газа процес, се дава чрез величината ентропия S на термодинамичната система – това е **еднозначна функция на състоянието на системата, чието изменение при равновесен процес се дава от количеството топлина, което приема или отдава системата при дадена температура**:

$$(1) \quad dS = \frac{dQ}{T}.$$

От (1) се вижда, че мерната единица е [J/K]. Също както при вътрешната енергия, ние ще се интересуваме само от промяната на ентропията. При преминаване на системата от някакво начално състояние 1 до крайно състояние 2 при равновесен процес, промяната на ентропията ще бъде:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

За кръгов обратим процес ентропията не трябва да се променя, тъй като тялото (системата) се връща в първоначалното си състояние т.е. крайното състояние съвпада с началното, а ентропията е еднозначна функция на състоянието ($S_1 = S_2$):

$$(2) \quad \oint_{\text{обр}} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Ако процесът, който протича е реален (т.е. неравновесен и необратим), системата няма да се върне в началното си състояние и промяната на ентропията ще бъде различна от нула. Тази промяна можем да пресметнем, ако знаем параметрите на системата в началното и крайно състояние, тъй като ентропията е еднозначна функция на състоянието и няма значение по какъв начин е достигнала от 1 до 2. С други думи, ако системата преминава от състояние 1 до състояние 2 по различни начини, но е с едни и същи начални и крайни параметри, промяната на ентропията ѝ е една и съща, независимо от процесите, които се извършват при прехода между двете състояния.

Ентропията, също както и енергията, е адитивна величина – ентропията на цялата система е сума от ентропиите на отделните части. Следователно, промяната на ентропията на една сложна система можем да пресметнем като сумираме промяната на ентропиите на отделните ѝ подсистеми.

Величината ентропия може да се дефинира и от гледна точка на статистическата физика. Оказва се, че тя е свързана с броя микросъстояния n , чрез които може да се реализира дадено конкретно макросъстояние. Така ентропията от гледна точка на статистическата термодинамика се представя като:

$$S = k \ln n,$$

където k е константата на Болцман. Ако общият брой на възможните микросъстояния на системата е N , вероятността за осъществяване на това конкретно състояние е n/N , т.е. колкото по-вероятно е дадено състояние, толкова по-голяма е ентропията на системата в него. Тъй като всяка реална система оставена без външно въздействие се стреми към най-вероятното си състояние на топлинно равновесие, което има максимална ентропия, ясно е, че ентропията на затворена система не може да намалява – ако системата не е в равновесие ще се стреми към него т.е. ентропията ѝ ще нараства, а при достигане до равновесното състояние ентропията няма да се променя. Като комбинираме получените заключения за реалните, необратими процеси с казаното (2) за обратимите процеси можем да запишем:

$$(3) \Delta S \geq 0.$$

Неравенството (3) се отнася за произволна затворена система, в която протича някакъв термодинамичен процес (кръгов, обратим или необратим). Ако процесът е идеализиран (обратим) $\Delta S = 0$, а ако е реален – $\Delta S \geq 0$. Това неравенство (3) е най-общият израз на вторият принцип на термодинамиката – **в затворена термодинамична система ентропията не може да намалява.**

Термодинамични потенциали

При описанието на всички термодинамични процеси се използват главно функции на състоянието на идеалния газ т.е такива функции, чиято промяна зависи само от началното и крайното състояние на системата, а не от процеса, който се извършва. Тези от тях, които имат размерност на енергия, се наричат термодинамични потенциали, като на всеки набор от независими променливи в даден процес (най-често се избират две независими променливи от P, V, T, S) съответства някакъв термодинамичен потенциал. Изменението на някакъв потенциал в даден процес определя или полученото от системата количество топлина, или извършената от системата работа.

При въвеждане на термодинамичните потенциали ще използваме първия принцип на термодинамиката (18 въпрос) и (1), т.е. ще използваме обратими равновесни процеси:

$$(4) dQ = TdS = dU + dA = dU + PdV.$$

Тъй като термодинамичните потенциали са функции на състоянието на системата, тяхното нарастване трябва да се дава от пълния диференциал на математическата функция, чрез която се изразяват. Тъй като ще представяме различните потенциали чрез функции на две независими променливи, ще разгледаме пълния диференциал на една такава функция $f(x,y)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy.$$

Следователно, ако в хода на преобразуването получим за нарастването на дадена величина f израз от вида:

$$(5) df = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$$

можем да кажем, че тази величина f е функция на променливите x и y като при това функциите X и Y представляват частните производни на f :

$$(6) X(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad Y(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x.$$

Първият термодинамичен потенциал, който ще разгледаме, ни е вече познат – това е вътрешната енергия на системата U . Като използваме (4) можем да запишем:

$$(7) dU = TdS - PdV.$$

Като сравним (7) с (5) и (6) виждаме, че естествените променливи за U са S и V , а P и T се явяват частните производни по тези променливи:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P.$$

От (4) можем също да направим извода, че вътрешната енергия е важен потенциал при адиабатните и изохорните процеси, тъй като нейното изменение ни дава съответно извършената работа от системата при адиабатен процес и предаденото количество топлина при изохорен процес:

$$dA = -dU, \quad A = -\Delta U \text{ при адиабатен процес}$$

$$dQ = dU, \quad Q = \Delta U \text{ при изохорен процес} \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Друг важен за практически цели термодинамичен потенциал е енталпията или топлинната функция. Тя се използва най-често при изобарни процеси. Ако запишем (4) за изобарен процес:

$$dQ = dU + PdV = d(U + PV),$$

виждаме, че предаденото количество топлина се дава с изменението на една функция на състоянието

$$H = U + PV,$$

която именно наричаме енталпия. Следователно енталпията играе същата роля за изобарния процес, както вътрешната енергия за изохорния:

$$dQ = dH, \quad Q = \Delta H \text{ при изобарен процес} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

За изменението на енталпията, като имаме предвид (7), ще получим:

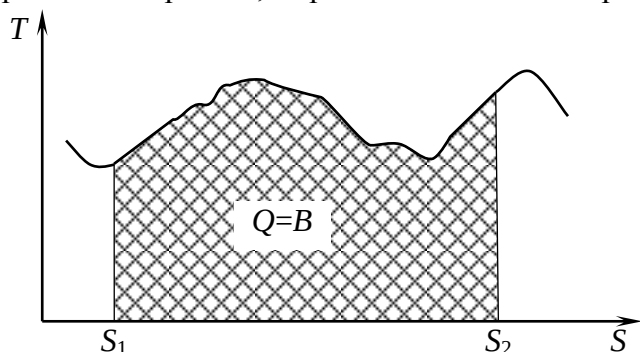
$$(8) \quad dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

и от сравнението на (8) с (5) и (6) виждаме, че енталпията е потенциал в променливи S и P , а T и V се получават като частни производни по тези променливи:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V.$$

Топлинни диаграми

След като въведохме важната величина ентропия, можем да направим една аналогия между работата и количеството топлина, чрез която да получим още един начин за представяне на равновесните процеси – в т.нар. топлинна или $T-S$ диаграма. От определението за ентропия следва, че количеството топлина, което предаваме на системата при равновесен процес е $dQ = TdS$. Този израз е подобен на формулата за работата, която върши газът срещу външните сили $dA = PdV$ (18 въпрос). Тази връзка ни даде възможност да представяме процесите в $P-V$ диаграма и да получаваме работата като площта под кривата на процеса, поради което $P-V$ диаграмата се нарича още работна диаграма (20 въпрос). Като



фиг. 1

използваме аналогията между формулите ($A \rightarrow Q$; $P \rightarrow T$; $V \rightarrow S$) виждаме, че можем да представим процеса и чрез функция на температурата T от ентропията S , т.е. в $T-S$ диаграма (фиг. 1). Можем да пресметнем и количеството топлина, което е предадено на системата, за повишаване на ентропията ѝ от S_1 до S_2

$$dQ = TdS$$

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_{S_1}^{S_2} TdS = B'$$

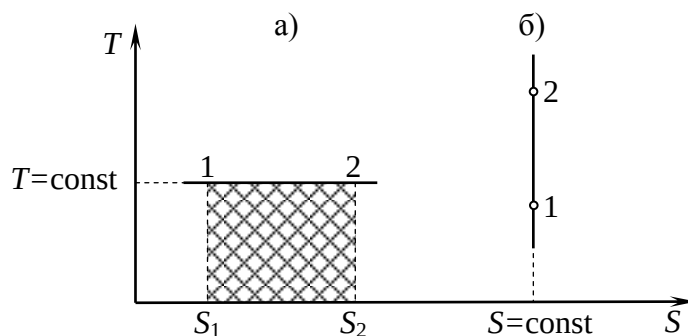
където B е площта на фигурата, заградена от кривата на процеса и абсцисната ос между началното и

крайното състояние (фиг. 1). Следователно количеството топлина може да се пресметне от топлинната диаграма ($T-S$) по същия начин, по който пресмятаме работата от работната диаграма ($P-V$) – това е площта под съответната крива на процеса.

Нека да видим как се представят изопроцесите, които разгледахме в предишните въпроси, в $T-S$ диаграма. Ясно е, че графиката на изотермния процес ($T = \text{const}$) ще бъде права, успоредна на абсцисната ос и предаденото количество топлина ще бъде площта на правоъгълника (фиг. 2а), $Q = T(S_2 - S_1)$, а графиката на адиабатния процес ще бъде права, успоредна на ординатната ос и предадената топлина $Q = 0$ – адиабатният процес е изоентропиен, $dQ = 0$, $dS = 0$, $S = \text{const}$ (фиг. 2б).

За да получим графиките на останалите

процеси трябва да представим температурата като функция на ентропията и да начертаем графиката на



фиг. 2

тази функция. Ще използваме определения за топлинни капацитети (18 въпрос) и за ентропия

$$dQ = CdT = TdS$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{C} dS$$

$$\int \frac{dT}{T} = \frac{1}{C} \int dS$$

$$\ln T = \frac{S}{C}$$

$$(9) T = \exp \frac{S}{C}.$$

Използвами сме факта, че всеки изопроцес е частен случай на политропен процес т.е. топлинният капацитет $C = \text{const}$ (19 въпрос) и можем да го изнесем пред интеграла. От (9) е ясно, че графиките на останалите процеси са експоненти (фиг. 3), при това те са толкова по-стръмни, колкото е по-малък топлинният капацитет C на системата. Тъй като $C_P > C_V$, изохорите

$$(10) T = \exp \frac{S}{\frac{m}{\mu} C_V}$$

в T - S диаграма ще бъдат по-стръмни от изобарите

$$(11) T = \exp \frac{S}{\frac{m}{\mu} C_P},$$

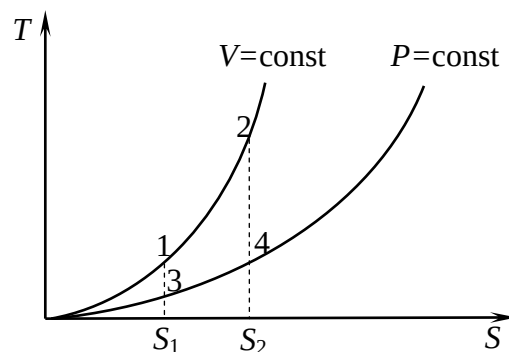
а стръмността на политропата ще зависи от C – колкото е по-голям топлинният капацитет, толкова повече експонентата ще се доближава до изотерма т.е. хоризонтална права ($C \rightarrow \infty$ за изотермния процес) и обратно – при намаляване на C графиката ще клони към адиабата ($C = 0$) – вертикална права. Всички криви трябва да минават през началото на координатната система (за повечето вещества), което ще покажем в следващия въпрос (теоремата на Нернст). Количеството топлина, което се предава на системата (площта под съответната крива на фиг. 3) може да се пресметне за всеки процес

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_{S_1}^{S_2} T dS = \frac{1}{\frac{m}{\mu} C_V} \int_{S_1}^{S_2} e^S dS = \frac{e^{S_2} - e^{S_1}}{\frac{m}{\mu} C_V} \text{ за изохорен процес, като имаме предвид (10) и}$$

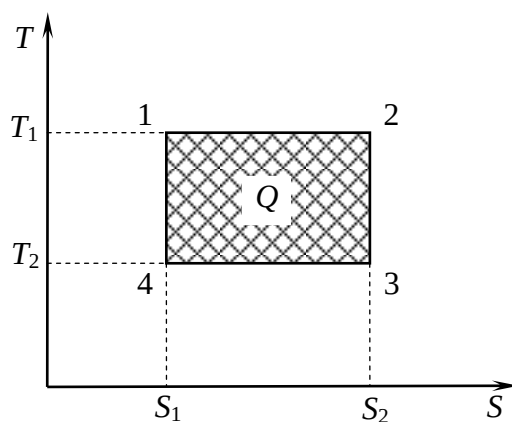
$$Q = \int_3^4 dQ = \int_{S_1}^{S_2} T dS = \frac{1}{\frac{m}{\mu} C_P} \int_{S_1}^{S_2} e^S dS = \frac{e^{S_2} - e^{S_1}}{\frac{m}{\mu} C_P} \text{ за изобарен процес, като имаме предвид (11).}$$

Можем да представим и цикъла на Карно (21 въпрос) в топлинна диаграма (фиг. 4). Това представяне е по-просто отколкото в работната диаграма, тъй като процесите в цикъла са изотермни и адиабатни, а те се представят на T - S диаграма с прави линии. Количеството топлина Q , което е заградено от цикъла, е тази топлина, която е преобразувана в полезна работа ($Q = Q_1 + Q_2$, като трябва да се има предвид, че $Q_2 < 0$, тъй като $Q_2 = T_2(S_1 - S_2)$, а $S_1 < S_2$) и може да се пресметне като площта на правоъгълника 1234. Тогава лесно можем да пресметнем КПД на топлинната машина:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$



фиг. 3



фиг. 4