

# Лекция 11

## Второй закон термодинамики

- 11.1. Второй закон термодинамики. Общая формулировка, содержащая понятие энтропии
- 11.2. Понятие обратимого процесса
- 11.3. Математическая формулировка второго закона термодинамики для индивидуального объёма сплошной среды
- 11.4. Дифференциальная форма второго закона термодинамики (дифференциальное уравнение энтропии)
- 11.5. Производство энтропии в процессе теплопроводности
- 11.6. Формулировка второго закона термодинамики, содержащая «некомпенсированное тепло»

### 11.1. Второй закон термодинамики

Существуют различные формулировки второго закона термодинамики, например:

«Тепло не может само собой переходить от холодного тела к горячему» (формулировка Клаузиуса)

или

«Невозможен вечный двигатель второго рода» (формулировка Томсона).

При математическом описании процессов используется формулировка второго закона термодинамики, содержащая понятие энтропии.

Доказывается, что все три упомянутые формулировки эквивалентны, то есть каждая из них выводится из любой из остальных.

#### Формулировка второго закона термодинамики, содержащая понятие энтропии.

1. Для каждой термодинамической системы можно ввести функцию её состояния, называемую энтропией  $S$ . Изменение энтропии  $dS$  происходит 1) за счёт притока энтропии извне  $d_e S$  и 2) за счёт производства энтропии внутри системы  $d_i S$ :

$$dS = d_e S + d_i S.$$

2. Производство энтропии  $d_i S$  всегда неотрицательно:  $d_i S \geq 0$ ; если процесс обратим, то  $d_i S = 0$ .

3. Приток энтропии извне  $d_e S$  связан только с притоком тепла и массы извне.

4. Если притока массы нет и температура всех частей системы одна и та же, то

то  $d_e S = \frac{dQ^e}{T}$ , где  $T$  - абсолютная температура,  $dQ^e$  - приток тепла.

### 11.2. Понятие обратимого процесса

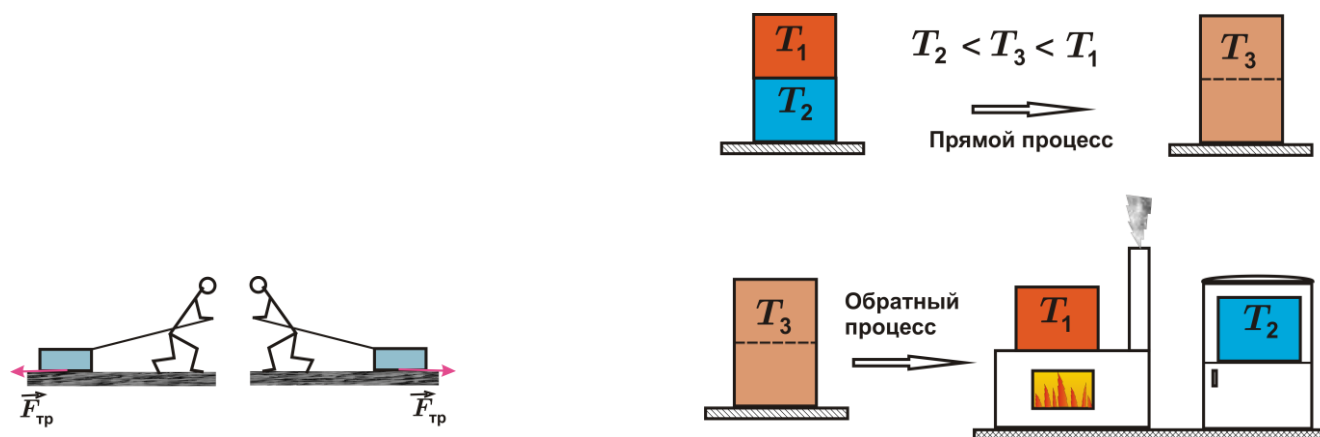
**Обратимым** называется процесс, для которого выполнены следующие два условия:

- 1) он может проходить через одни и те же состояния, как в прямом, так и в обратном направлении;
- 2) притоки энергии извне в прямом и обратном процессах на всех его участках и во всех частях системы отличаются только знаком.

Если не выполнено хотя бы одно из этих условий, то процесс является **необратимым**.

Примеры необратимых процессов: 1) движение при наличии трения: работа внешних сил трения отрицательна как в прямом, так и в обратном движении;

2) выравнивание температур контактирующих сред



### 11.3. Второй закон термодинамики для индивидуального объёма сплошной среды (математическая формулировка)

Выражение для величины  $d_e S$   
 - притока энтропии извне к объёму  $V$ .

Пусть массообмен на границе объёма (диффузия) отсутствует, тогда приток энтропии – только за счёт притока тепла.

$$d_e S = (d_e S)_{\text{масс}} + (d_e S)_{\text{пов}}$$

$(d_e S)_{\text{масс}}$  - приток энтропии за счёт массового притока тепла,

$(d_e S)_{\text{пов}}$  - приток энтропии за счёт притока тепла через поверхность  $\Sigma$  объёма  $V$ .

Вычисление  $(d_e S)_{\text{масс}}$

Разобьём  $V$  на малые частицы. В пределах каждой **малой** частицы температуру можно считать одной и той же, поэтому для **малой** частицы

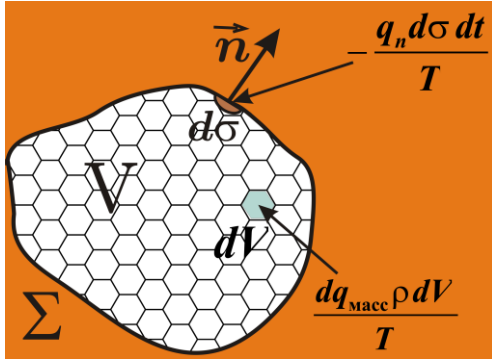
$$(d_e S)_{\text{масс}} = \frac{dQ_{\text{масс}}^e}{T}$$

Массовый приток тепла к **малой** частице  $dq_{\text{масс}}\rho dV$ ;

приток энтропии к **малой** частице за счет массового притока тепла:  $\frac{dq_{\text{масс}}\rho dV}{T}$ .

Приток энтропии к объёму  $V$  за счет массового притока тепла:

$$(d_e S)_{\text{масс}} = \int_V \frac{dq_{\text{масс}}\rho dV}{T}.$$



### Вычисление $(d_e S)_{\text{пов}}$

Разобьем поверхность  $\Sigma$  на сумму малых площадок  $d\sigma$ . Через элемент  $d\sigma$  за время  $dt$  к среде поступает количество тепла  $-q_n dt d\sigma$ . Приток энтропии

через элемент  $d\sigma$  есть  $-\frac{q_n dt d\sigma}{T}$ , а через всю поверхность  $\Sigma$  равен

$$(d_e S)_{\text{пов}} = -\int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma.$$

Итак, если приток энтропии извне связан только с притоком тепла, то

$$d_e S = (d_e S)_{\text{масс}} + (d_e S)_{\text{пов}} = \int_V \frac{dq_{\text{масс}}}{T} \rho dV - \int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma. \quad (11.1)$$

Интеграл по поверхности  $\Sigma$  можно преобразовать в интеграл по объёму:

$$-\int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma = -\int_{\Sigma} \frac{q_k}{T} n_k dt d\sigma = -\int_V \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{q_k}{T} \right) dt dV = -\int_V \text{div} \frac{\vec{q}}{T} dt dV.$$

Формула Коши для  $q_n$ 
Формула Г-О

Итак,

$$d_e S = \int_V \left( \frac{dq_{\text{масс}}}{T} - \frac{1}{\rho} \text{div} \frac{\vec{q}}{T} dt \right) \rho dV = \int_V d_e s \rho dV.$$

Величина  $d_e s \equiv \frac{dq_{\text{масс}}}{T} - \frac{1}{\rho} \text{div} \frac{\vec{q}}{T} dt$  называется **плотностью притока энтропии** за время  $dt$ .

Введем **плотность энтропии**  $s$ :  $s = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\rho \Delta V}$ , где  $\Delta S$  - энтропия частицы с массой  $\Delta m = \rho \Delta V$ .

Энтропия бесконечно малой частицы  $s\rho dV$ , а энтропия объёма  $V$ :

$$S = \int_V s\rho dV.$$

**Математическая формулировка второго закона термодинамики для индивидуального объёма сплошной среды (при отсутствии диффузии):**

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{\text{инд}}} s\rho dV = \int_V \left( \frac{1}{T} \frac{dq_{\text{масс}}}{dt} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} \right) \rho dV + \frac{d_i S}{dt}, \quad \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (11.2)$$

### 11.4. Дифференциальная форма второго закона термодинамики (дифференциальное уравнение энтропии)

Дифференциальная форма второго закона термодинамики (дифференциальное уравнение энтропии) выводится из соотношения (11.2).

Введём **плотность производства энтропии**  $d_i s$  так, чтобы  $d_i S = \int_V d_i s \rho dV$ .

В левой части соотношения (11.2) внесём производную по времени под знак

интеграла:  $\frac{d}{dt} \int_{V_{\text{инд}}} s\rho dV = \int_V \frac{ds}{dt} \rho dV$ .

После этого второй закон термодинамики (11.2) переписется в виде

$$\int_V \left( \frac{ds}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dq_{\text{масс}}}{dt} + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} - \frac{d_i s}{dt} \right) \rho dV = 0,$$

и это верно для любого объёма, следовательно, подинтегральное выражение равно нулю.

Получаем **формулировку второго закона термодинамики в дифференциальной форме - дифференциальное уравнение энтропии:**

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dq_{\text{масс}}}{dt} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} + \frac{d_i s}{dt}, \quad \frac{d_i s}{dt} \geq 0 \quad (11.3)$$

**Замечание.** На самом деле соотношение (11.3) используется как **уравнение**, если выражение для  $\frac{d_i s}{dt}$  известно. Например, в моделях, в которых все

процессы предполагаются обратимыми,  $\frac{d_i s}{dt} = 0$ .

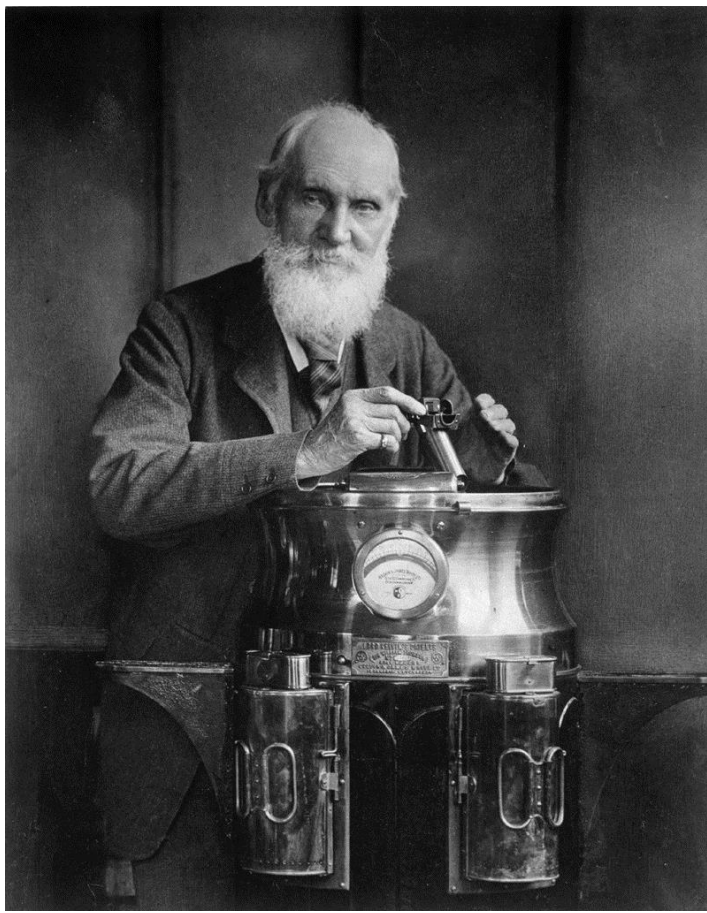
Если же выражение  $\frac{d_i s}{dt}$  не известно, то (11.3) используется в виде **неравенства**, которое называется неравенством Клаузиуса.



**Николя Леона́р Саді́ Карно́ (1796 – 1832)**

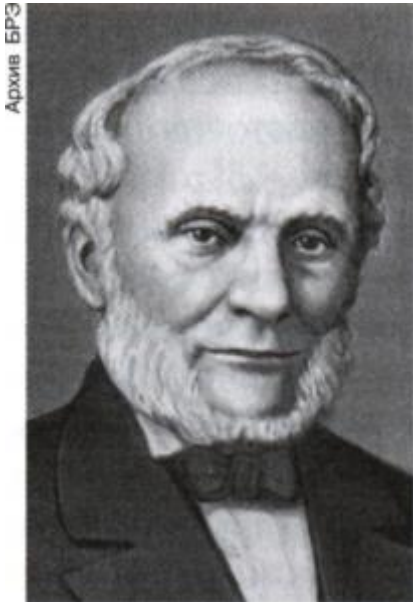


**William Thomson - Уильям Томсон (22 года)**



Уильям Томсон, лорд Кельвин (1824-

1907)



Архив БРЭ

Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888)

В 1865 г. появилась работа «О различных удобных для применения формах второго начала математической теории теплоты», в которой Клаузиус ввёл важнейшее для термодинамики понятие энтропии

## 11.5. Производство энтропии в процессе теплопроводности

Для различных необратимых процессов выражение для  $d_i S$  разное.



Процесс теплопроводности — необратимый: тепло может само собой переходить от горячих частей системы к холодным, обратный же процесс (то есть охлаждение холодного и нагревание горячего) возможен только при наличии специальных внешних устройств (холодильника и печи), которые отбирают тепло от холодных частей и отдают тепло горячим частям.

### Вывод выражения для производства энтропии $d_i S$ в процессе теплопроводности

Пусть массового притока тепла нет, тепло поступает к каждой частице тела только за счет контакта с соседними частицами.

Представим объем  $V$  как совокупность малых частиц. Внутри малой частицы температуру можно считать одной и той же во всех точках этой частицы, то есть теплопроводность внутри малой частицы отсутствует. Тогда для малой частицы необратимого процесса нет, поэтому  $ds = \frac{dq}{T}$ .

Изменение энтропии всего объема есть сумма изменений энтропии составляющих его частиц:

$$dS = \int_V ds \rho dV = \int_V \frac{dq}{T} \rho dV = - \int_V \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{q} dt dV \quad - \text{ так как } dq = - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{q} dt$$

Преобразование интеграла, стоящего в правой части:

$$\begin{aligned} \int_V \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{q} dt dV &= \int_V \frac{1}{T} \frac{\partial q_k}{\partial x_k} dt dV = \int_V \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{q_k}{T} \right) dt dV - \int_V q_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{1}{T} \right) dt dV = \\ &= \int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma + \int_V \frac{1}{T^2} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} dt dV = \int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma + \int_V \frac{1}{T^2} (\vec{q} \cdot \operatorname{grad} T) dt dV. \end{aligned}$$

Следовательно, изменение энтропии всего объема равно

$$dS = \underbrace{- \int_{\Sigma} \frac{q_n}{T} dt d\sigma}_{d_e S} - \underbrace{\int_V \frac{1}{T^2} (\vec{q} \cdot \operatorname{grad} T) dt dV}_{d_i S}$$

Итак, производство энтропии в процессе теплопроводности таково:

$$d_i S_{\text{теплопр}} = - \int_V \frac{1}{T^2} (\vec{q} \cdot \operatorname{grad} T) dt dV \quad (11.4)$$

В каждой малой частице  $dV$  производится за время  $dt$  количество энтропии

$$- \frac{1}{T^2} (\vec{q} \cdot \operatorname{grad} T) dt dV$$

Поэтому для производства энтропии на единицу массы получаем

$$(d_i s)_{\text{теплопр}} = - \frac{1}{\rho T^2} (\vec{q} \cdot \operatorname{grad} T) dt.$$

Если  $\vec{q} = -\kappa \operatorname{grad} T$  (выполнен закон Фурье), то

$$d_i s_{\text{теплопр}} = \frac{\kappa}{\rho T^2} (\operatorname{grad} T)^2 dt \geq 0.$$

Поэтому из второго закона термодинамики следует, что  $\kappa > 0$ .

## 11.6. Формулировка второго закона термодинамики, содержащая «некомпенсированное тепло»

Рассмотрим сначала процессы в среде при условии, что температура во всех точках среды одна и та же, следовательно, нет процесса теплопроводности внутри среды. Тогда  $d_e S = \frac{dQ}{T}$ , а второй закон термодинамики имеет вид

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S, \quad d_i S \geq 0,$$

или

$$TdS = dQ + dQ', \quad dQ' \geq 0,$$

где введено обозначение

$$dQ' = Td_i S.$$

Величину  $dQ'$  называют **некомпенсированным теплом**.

Теперь рассмотрим сплошную среду, в которой температура  $T$  может быть разной в разных точках. Второй закон термодинамики в дифференц. форме

$$ds = d_e s + d_i s, \quad d_i s \geq 0, \quad d_e s = \frac{1}{T} dq_{\text{масс}} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} dt$$

Здесь  $d_e s$  - плотность притока энтропии извне,

$d_i s$  - плотность производства энтропии. Итак, уравнение энтропии:

$$ds = \frac{dq_{\text{масс}}}{T} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} dt + d_i s, \quad d_i s \geq 0$$

Преобразуем уравнение энтропии:

$$ds = \frac{dq_{\text{масс}}}{T} - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \frac{\vec{q}}{T} dt + d_i s = \underbrace{\frac{dq_{\text{масс}}}{T} - \frac{1}{\rho T} \operatorname{div} \vec{q} dt}_{=\frac{dq}{T}} + \underbrace{\frac{1}{\rho T^2} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} dt}_{=-d_i s_{\text{теплопр}}} + d_i s =$$

$$= \frac{dq}{T} + \left( d_i s - (d_i s)_{\text{теплопр}} \right) = \frac{dq}{T} + \overline{\overline{d_i s}},$$

Здесь введено обозначение  $\overline{\overline{d_i s}} = d_i s - (d_i s)_{\text{теплопр}}$  - это **производство энтропии во всех процессах за вычетом того, что производится за счет теплопроводности**.

Итак, второй закон термодинамики может быть записан в виде

$$ds = \frac{dq}{T} + \overline{\overline{d_i s}} \quad \text{или} \quad Tds = dq + dq', \quad \text{где} \quad dq' = T \overline{\overline{d_i s}}.$$

Величина  $dq'$  называется **плотностью некомпенсированного тепла**. Если процесс теплопроводности не зависит явно от других необратимых



процессов, то из второго закона термодинамики следует, что плотность некомпенсированного тепла не отрицательна:

$$dq' \geq 0.$$

## 11.7. Неравенство Клаузиуса

Если величина  $dq'$  известна, то соотношение  $Tds = dq + dq'$  является уравнением. Если величина  $dq'$  неизвестна, то второй закон используется в виде неравенства

$$Tds \geq dq.$$

Если выразить  $dq$  из уравнения притока тепла

$$dq = du - \frac{1}{\rho} p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} dt,$$

и подставить в неравенство  $Tds \geq dq$ , то получим

$$du - \frac{1}{\rho} p_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} dt - Tds \leq 0.$$

Это неравенство называется **неравенством Клаузиуса**; оно должно выполняться для всех процессов во всех средах.