

**Изменение энтропии в необратимых процессах.**  
**ТД потенциалы.**

Задачи: 4.75, 4.43/44, 5.75, 5.38

**ЗАДАНИЕ: 4.47, Т6, 5.32, 5.54**

**1) Изменение энтропии в необратимых процессах.**

В обратимых процессах  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

В необратимых процессах  $S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Обратимым процессом называется переход системы из одного равновесного состояния в другое, который можно проводить в обратном направлении в той же последовательности промежуточных равновесных состояний. При этом система вместе с окружающими телами возвращается к исходному состоянию.

Если система находится в состоянии равновесия во время процесса, она называется квазистатической.

Когда рабочее тело тепловой машины контактирует с тепловым резервуаром, температура которого неизменна во время всего процесса, то только изотермический квазистатический процесс считается обратимым, так как протекает с бесконечно малой разницей температур рабочего резервуара. Если имеется два резервуара, причем с разными температурами, тогда обратимым путем можно провести процессы на двух изотермических участках.

Так как адиабатический процесс проводится в обоих направлениях (сжатие и расширение), наличие кругового процесса с двумя изотермами и двумя адиабатами (цикл Карно) это единственный обратимый круговой процесс, где рабочее тело контактируется с двумя тепловыми резервуарами. Остальные при наличии тепловых резервуаров считаются необратимыми.

Превращение механической работы во внутреннюю энергию считается необратимым при наличии сил трения, диффузии в газах и жидкостях. Все реальные процессы считаются необратимыми, даже если их значения максимально приближены к обратимым. Обратимые процессы рассматриваются лишь как пример реальных процессов.

Большинство тепловых процессов протекают в одном направлении. Самопроизвольной передачи тепла от тела с низкой температурой к телу с высокой не наблюдается. Отсюда следует, что теплообмен является необратимым процессом.

**Причины необратимости: трение, теплопередача, диффузия, дросселирование и др.**

Все самопроизвольно протекающие процессы в изолированных термодинамических процессах характеризуются ростом энтропии.

**2) ТД потенциалы - функции, изменение которых не зависит от пути и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Это функции состояния.**

**1. Внутренняя энергия:  $U=Q-A$ .**

**2.Энтальпия:  $H=U+PV$ .**

При  $P=\text{const}$   $\Delta H = \Delta Q$

**3. Свободная энергия Гельмгольца:  $F=U-TS$**

При  $T=\text{const}$   $\Delta F = \Delta A$ , где  $A$  работа над внешними телами.

**4. Потенциал Гиббса  $G=H-TS=F+PV=U+PV-TS$ .**

Соответствующие дифференциалы термодинамических потенциалов:

Внутренняя энергия:  $dU = \delta Q - \delta A = TdS - PdV$

Энтальпия:  $dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$

Свободная энергия Гельмгольца:  $dA = dU - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$

Потенциал Гиббса:  $dG = dH - d(TS) = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$

Эти выражения математически можно рассматривать как полные дифференциалы функций двух соответствующих независимых переменных  $U=U(S,V)$ ,  $H=H(S,P)$ ,  $F=F(T,V)$ ,  $G=G(T,P)$ .

Задание любой из этих четырёх зависимостей - то есть конкретизация вида функций, позволяет получить всю информацию о свойствах системы.

Известно, что смешанные производные не зависят от порядка дифференцирования, то есть

$$\frac{\partial U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial U}{\partial S \partial V}.$$

$$\text{Но } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\text{и } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \text{ поэтому}$$

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

Рассматривая выражения для других дифференциалов, получаем:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Эти соотношения называются соотношениями Максвелла.

=====

Задача 4.75

**4.75.** В теплонепроницаемом сосуде под подвижным поршнем находится один моль идеального одноатомного газа. В некоторый момент времени давление на поршень мгновенно увеличивается в два раза. После установления теплового равновесия давление также мгновенно уменьшается в два раза, возвращаясь к первоначальному значению. Определить изменение энтропии  $\Delta S$  газа.

Процесс неравновесный - система изолирована и самопроизвольно приходит в состояние теплового равновесия.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2;$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln 2, \text{ т.к. } P_2 = 2P_1;$$

$$\Delta S_2 = C_P \ln \frac{T_3}{T_2} + R \ln 2, \text{ т.к. } P_2 = 2P_3;$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_P \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \frac{T_3}{T_2} \right) = C_P \ln \left( \frac{T_3}{T_1} \right)$$

$$A_1 = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 2P_1(V_1 - V_2) = 2P_1V_1 - P_2V_2 = 2RT_1 - RT_2,$$

обе части делим на  $T_1 \Rightarrow$

$$C_V \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = 2R - R \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_P + R}{C_P}$$

$$A_2 = \Delta U = C_V(T_2 - T_3) = P(V_3 - V_2) = RT_3 - (R/2)T_2 \Rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{C_P - R/2}{C_P}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{(C_P + R)(C_P - R/2)}{C_P^2} = \frac{5}{2} R \ln \frac{28}{25} \simeq 2.5 \text{ Дж/К};$$

Задача 4.43/44

**4.43\*** В объеме  $V_1 = 3$  л находится  $\nu_1 = 0,5$  моль кислорода  $O_2$ , а в объеме  $V_2 = 2$  л —  $\nu_2 = 0,5$  моль азота  $N_2$  при температуре  $T = 300$  К. Найти максимальную работу, которая может быть произведена за счет изотермического смешения этих газов в суммарном объеме  $V_1 + V_2$ .

**4.44.** Решить предыдущую задачу в предположении, что смешивание газов производится адиабатически. Начальная температура газов  $T_1 = 300$  К.

1) Смешивание газов процесс необратимый, поэтому  $TdS \geq \delta Q = dU + \delta A$ ;

$$T = const \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta A \leq TdS \Rightarrow$$

$$A \leq T(S_2 - S_1) = RT \left( \nu_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} \right) \simeq 1.8 \text{ кДж};$$

2) Адиабатическое смешивание:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow A = \Delta U = \nu_1 C_{V_1}(T_1 - T) + \nu_2 C_{V_2}(T_1 - T)$$

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T}{T_1} + \nu R \ln \frac{V}{V_1};$$

$$TdS = \delta Q = 0 \Rightarrow$$

$$\nu_1 C_{V_1} \ln \frac{T}{T_1} + \nu_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + \nu_2 C_{V_2} \ln \frac{T}{T_2} + \nu_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} = 0 \text{ Откуда}$$

$$T = T_1 \left( \frac{V_1 V_2}{(V_1+V_2)^2} \right)^{1/5} = 0.75 T_1 = 225 \text{ К};$$

$$A_{max} = (\nu_1 + \nu_2) C_V (T_1 - T) = 1.55 \text{ кДж}.$$

Задача 5.75

**5.75.** Термодинамический потенциал Гиббса некоторой системы задается выражением  $\Phi(P, T) = aT(1 - \ln T) + RT \ln P - TS_0 + U_0$ , где  $a, R, S_0, U_0$  — постоянные. Выразить внутреннюю энергию  $U$  и энтальпию  $H$  как функции объема  $V$  и температуры  $T$  и определить физический смысл константы  $a$ .

$$d\Phi = -SdT + VdP;$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \Rightarrow PV = RT - 1 \text{ моль идеального газа};$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = a(1 - \ln T) - \frac{aT}{T} + R \ln P - S_0 = R \ln P - a \ln T = R \ln \frac{RT}{V} - a \ln T;$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)$$

$$\Phi = F + PV \Rightarrow F = \Phi - PV; \frac{F}{T} = \frac{\Phi}{T} - \frac{PV}{T} = a(1 - \ln T) + R \ln P - S_0 + \frac{U_0}{T} - \frac{PV}{T}$$

$$U = aT - VT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + U_0, \frac{\partial P}{\partial T}_V = \frac{R}{V};$$

$$U = (a - R)T + U_0$$

$$dU = (a - R)dT = C_V dT, (a - R) = C_V \Rightarrow a = C_P;$$

$$H = U + PV = U + RT = aT + U_0$$

$$U = C_V T + U_0; H = C_P T + U_0; a = C_P$$

Задача 5.38

**5.38.** Один из методов получения очень низких температур основан на использовании зависимости термодинамических величин некоторых веществ (парамагнитных солей) от индукции магнитного поля  $B$ . В не слишком сильных полях свободная энергия соли имеет вид  $\Psi = \Psi_0 - \frac{\alpha}{T}B^2$ . Определить количество теплоты, поглощаемое солью при изотермическом размагничивании от поля  $B = B_0$  до поля  $B = 0$  при температуре  $T$ .

$$\delta Q = TdS - PdV = TdS \text{ т.к. } dV=0$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$F = F_0 - \frac{\alpha}{T}B^2, T = const; \Rightarrow$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha B^2}{T^2}, \text{ В меняется от } B_0 \text{ до } 0.$$

$$\Delta S = \frac{\alpha B_0^2}{T^2}$$

$$\Delta Q = T \Delta S = \frac{\alpha B_0^2}{T}$$