

2. Второе начало термодинамики

Энтропия S как функция равновесного состояния термодинамической системы вводится на основе равенства Клаузиуса

$$\oint_{обр} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

для обратимых круговых процессов. Здесь δQ - количество теплоты, которое получает ($\delta Q > 0$) или отдает ($\delta Q < 0$) система на бесконечно малом участке кругового процесса при температуре T .

Согласно определению разность энтропии $S_2 - S_1$ в равновесных состояниях 1 и 2 описываются выражением

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} .$$

Интеграл в правой части вычисляется для любого обратимого процесса, переводящего систему из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2. С помощью первого начала термодинамики интеграл в правой части можно переписать следующим образом

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{p}{T} dV ,$$

где U - внутренняя энергия системы, p - давление и V - объём.

В классической термодинамике определяется только разность энтропии в двух произвольных равновесных состояний, поэтому энтропия равновесного состояния задана с точностью до постоянной. Размерность энтропии в СИ Дж/К.

Задача №4

Определить изменение ΔS_μ энтропии 1 моля идеального газа при 1) изохорном, 2) изобарном, 3) изотермическом и 4) адиабатном процессах.

Решение

Задача решается на основе определения энтропии

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{p}{T} dV , \quad (4.1)$$

уравнение Клапейрона - Менделеева для 1 моля идеального газа

$$pV = RT \quad (4.2)$$

и формулы, описывающей внутреннюю энергию 1 моля одноатомного идеального газа,

$$U_\mu = C_{\mu V} T , \quad (4.3)$$

где $C_{\mu V} = 3R/2$ - молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме.

1) Изохорный процесс $V = const$. Из (4.1) и (4.3) следует, что

$$\Delta S_{\mu} = S_{\mu 2} - S_{\mu 1} = \int_1^2 \frac{dU_{\mu}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_{\mu V} \frac{dT}{T} = C_{\mu V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.4)$$

где T_i – температура газа в i -ом состоянии, $i=1,2, \dots$

2) Изобарный процесс $p = \text{const}$. Согласно (4.1) - (4.3)

$$\begin{aligned} \Delta S_{\mu} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{\mu V} \frac{dT}{T} + p \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{T} = C_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_{\mu V} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} = \\ &= (C_{\mu V} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = C_{\mu p} \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь $C_{\mu p}$ – молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном давлении. В преобразованиях (4.5) использовано соотношение

$$dV = \frac{R}{p} dT,$$

которое получается для изобарного процесса из уравнения Клапейрона – Менделеева (4.2).

3) Изотермический процесс $T = \text{const}$. Используя (4.1) и (4.2), находим

$$\Delta S_{\mu} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.6)$$

где T – температура изотермического процесса и V_i – объем газа в i -ом состоянии, $i=1,2$.

4) Адиабатный процесс $\delta Q = 0$. По определению энтропии и адиабатного процесса

$$\Delta S_{\mu} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Ответ: 1) $\Delta S_{\mu} = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}$, 2) $\Delta S_{\mu} = \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}$, 3) $\Delta S_{\mu} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, 4) $\Delta S_{\mu} = 0$.

Задача №5

Определить изменение ΔS энтропии 1 моля вещества при 1) плавлении, если удельная теплота плавления λ , температура плавления T_{λ} и 2) испарении, если удельная теплота испарения (парообразования) r , температура кипения T_r . Молярная масса вещества μ .

Решение

Задача решается на основе формул для приращения энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (5.1)$$

молярной теплоты плавления

$$\lambda_{\mu} = \mu \cdot \lambda \quad (5.2)$$

и молярной теплоты испарения (парообразования)

$$r_{\mu} = \mu \cdot r . \quad (5.3)$$

1) Плавление происходит при постоянной температуре $T = T_{\lambda}$, поэтому из (5.1) и (5.2) следует, что

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_{\lambda}} \int_1^2 \delta Q = \frac{\mu \cdot \lambda}{T_{\lambda}} . \quad (5.4)$$

2) Кипение происходит при постоянной температуре $T = T_r$, поэтому из (5.1) и (5.2) получаем, что

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_r} \int_1^2 \delta Q = \frac{\mu \cdot r}{T_r} . \quad (5.5)$$

Оба процесса протекают при получении веществом теплоты извне, поэтому энтропия увеличивается.

Ответ: 1) $\Delta S = \frac{\mu \cdot \lambda}{T_{\lambda}}$, 2) $\Delta S = \frac{\mu \cdot r}{T_r}$.

Задача №6

Два тела, имеющие массы m_1 и m_2 , температуры T_1 и $T_2 < T_1$ и одинаковую удельную теплоёмкость c , помещены в теплоизолирующую оболочку. Определить равновесную температуру T_p тел и изменение ΔS суммарной энергии системы при установлении равновесия.

Решение

Начальное состояние тел не является равновесным, поскольку $T_1 \neq T_2$. За счет теплопроводности при непосредственном контакте тел или лучистого теплообмена тела переходят в равновесное состояние, где они имеют одинаковую температуру T_p .

Расчеты выполняются на основе закона сохранения энергии и определения энтропии.

Если температура тела 1 уменьшилась от T_1 до T_p , то тело 1 передало телу 2 количество теплоты

$$Q_1 = -\Delta U_1 = m_1 c (T_1 - T_p) , \quad (6.1)$$

которое пошло на увеличение, $\square U_2$ внутренней энергии этого тела

$$Q_1 = \Delta U_2 = m_2 c (T_p - T_1) . \quad (6.2)$$

Из (6.1) и (6.2) следует, что равновесная температура двух тел

$$T_2 < T_p = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} < T_1 . \quad (6.3)$$

Изменение энтропия тела 1 в случае обратимого охлаждения от T_1 до T_p описывается выражением

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_p} \frac{m_1 c}{T} dT = m_1 c \int_{T_1}^{T_p} \frac{dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T_p}{T_1} < 0 . \quad (6.4)$$

Изменение энтропия тела 2 в случае обратимого нагревания от T_2 до T_p определяется формулой

$$\Delta S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_p} \frac{m_2 c}{T} dT = m_2 c \int_{T_2}^{T_p} \frac{dT}{T} = m_2 c \ln \frac{T_p}{T_2} > 0 . \quad (6.5)$$

Полное изменение энтропии двух тел

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c(m_1 \ln \frac{T_p}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_p}{T_2}) . \quad (6.6)$$

Поскольку в случае $T_1 = T_2 = T_p$ $\Delta S = 0$ и $\partial \Delta S / \partial T_1$ при $T_1 > T_2$, то $\Delta S > 0$ в полном соответствии со вторым началом термодинамики.

Ответ: $T_p = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$, $\Delta S = c(m_1 \ln \frac{T_p}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_p}{T_2})$.