

# ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ЭНТРОПИЯ

29.04.2020

## Второе начало термодинамики

Существуют несколько формулировок 2 начала:

1) Клаузиус (1850): невозможно самопроизвольный переход тепла от менее к более нагретому телу, или невозможны процессы, единственным конечным результатом которых был переход тепла от менее к более нагретому телу

2) Кельвин (1851): невозможны процессы единственным конечным результатом которых было бы превращение тепла целиком в работу

Т.е. невозможно создать тепловой двигатель с КПД  $\eta = 1$

КПД -  $\eta = \frac{A}{Q}$ , где  $Q$  - количество теплоты,  $A$  - произведенная им работа

$$1 > \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \quad (3.1)$$

где  $Q_1$  - получаемое тепло  
 $Q_2$  - отдаваемое тепло

## Энтропия

Энтропия ( $S$ ) вводится через её дифференциальное приращение:

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad (3.2)$$

$dS$  не зависит от процесса, а только от начального и конечного состояний

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (3.3)$$

Свойства энтропии:

1° Энтропия - функция состояния

Если процесс вдоль адиабаты, то энтропия системы не меняется.  $\Rightarrow$  адиабата - это изот и изотэнтроп.  
Зная, как выглядит любая адиабата, можно легко ответить на вопрос о приращении энтропии при проведении процесса



2° Энтропия - величина аддитивная:

Энтропия макросистемы равна сумме энтропий ее отдельных частей

3° Энтропия замкнутой (т.е. теплоизолированной) макросистемы не уменьшается - она либо возрастает, либо остается постоянной

4° Теорема Нернста (1906):

При приближении температуры к абсолютному нулю энтропия макросистемы также стремится к нулю:  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$  (3.4)

$$S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T} \quad (3.5) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{при } T \rightarrow 0 \text{ следует } C_p \rightarrow 0$$

В дальнейшем и применении энтропии

1. Основное уравнение термодинамики

из (1.6) и (3.2)

$$T dS = dU + p dV \quad (3.6)$$

2. Энтропия идеального газа

$$dU = C_v dT \quad pV = \nu RT$$

из (3.6)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (3.7)$$

$$\nu RT = pV \quad \int \ln \nu RT = \int \ln pV$$

$$\frac{\nu R dT}{\nu RT} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} \quad (3.8)$$

(3.7)

$$dS = C_v \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} \quad (3.9)$$

$$\text{где } C_p = C_v + \nu R$$

Интегрируем:

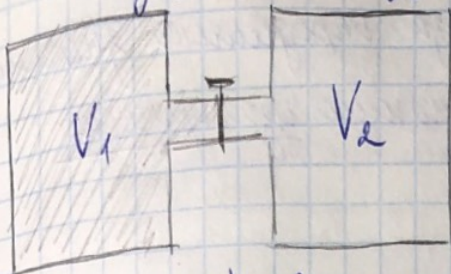
$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.10)$$

3. Приращение энтропии при обратимом процессе

Пример:

Пусть в одном из двух теплоизолированных сосудов, соединенных трубкой с закрытым венчиком, находится один моль идеального газа, а в





другими соединены - вакуум. Объемы сосудов  $V_1$  и  $V_2$ . Вентиль открыли, газ занял оба сосуда и пришел в состояние термодинамического равновесия. Найдём приращение энтропии в этом процессе.

Видно, что процесс расширения газа не обратимый. При этом процесс происходит без теплообмена ( $dQ=0$ ) и без совершения работы ( $A=0$ ). Значит, по первому началу термодинамики  $dU=0$ , т.е. конечная температура равна начальной. Это позволяет провести расчёт приращения энтропии по обратимому изотермическому процессу:

$$\Delta S = \int \frac{d'Q}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

#### 4. Возрастание энтропии при смешении газов

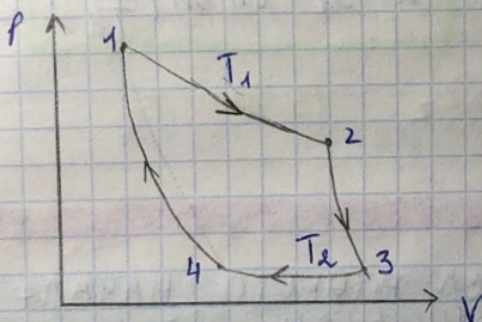
Из при  $V_1 = V_2$   $\Delta S_{1,2} = 2R \ln 2 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta S = 2 \cdot 2R \ln 2, \Delta S > 0$$

#### Парадокс Гиббса:

$\Delta S = 2 \cdot 2R \ln 2$  справедлива только при смешивании различных газов

#### 5. Цикл Карно

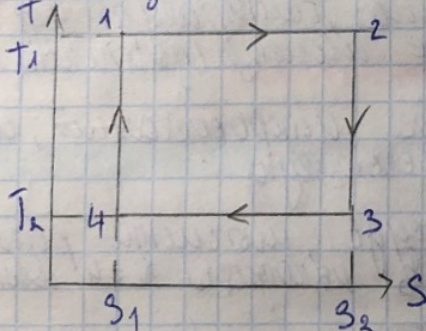


из (3.1)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \quad (3.11)$$

При изотермическом расширении 1-2 газ контактирует с нагревателем ( $T_1$ ) и получает тепло  $Q_1$ . На изотерме 3-4 газ отдаёт тепло  $Q_2'$  холодильнику ( $T_2$ ).

Данный цикл является обратимым (если его проводить бесконечно медленно).



Изотермы: 1-2, 3-4

Адиабаты: 2-3, 4-1

из (3.3)

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) = S_{\text{под } 1-2}$$

$$Q_2' = T_2(S_2 - S_1) = S_{\text{под } 4-3}$$

$$S_{\text{привыч.}} = Q_1 - Q_2' = A$$

из (3.1)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

(3.12) - КПД цикла Карно

#### Теорема Карно:

КПД обратимых двигателей, работающих по циклу Карно зависит только от  $T_1$  и  $T_2$  нагревателя и холодильника, но не зависит ни от устройства двигателя, ни от рода рабочего в-ва.



## 6. Другие циклы:

Пусть начальная состояние газа определяется значениями  $T_0, S_0$ .  
повысим температуру со  $T$  сначала изохорически

$$dS = \frac{C_V dT}{T}$$

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0}$$

$$T = T_0 e^{\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right)}$$

(3.14)

Если изобарически, то вместо  $C_V$  надо  $C_P$ :

$$T = T_0 e^{\left(\frac{S - S_0}{C_P}\right)}$$

(3.15)

Т.к.  $C_P > C_V$ , то изохора идет круче

В любом полиротическом процессе:

$$dS = C_n \frac{dT}{T}$$

Значит:

$$S_2 - S_1 = C_n \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

(3.16)

