

ПРИВЕДЕННОЕ КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛА.
НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА. (1 сем н/д)

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Слева стоит общее определение КПД пригодное для всякой машины, справа – температурное выражение для КПД обратимой машины. Знак равенства соответствует обратимой машине, знак неравенства – необратимой машине.

Выражение примет следующий вид:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

- неравенство Клаузиуса

Отношение количества тепла, полученного системой от какого-либо тела, к температуре этого тела Клаузиус назвал приведенным количеством тепла.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

- неравенство Клаузиуса

Если какая-либо система совершает цикл, в ходе которого вступает в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами, температуры которых постоянны, то сумма приведенных количеств тепла равна нулю, если цикл обратим, и меньше нуля, если цикл необратим.

Если система в ходе цикла вступает в теплообмен не с двумя, а с N телами, причем от тела с температурой T_i получает количество тепла Q_i (которое может быть как положительным, так и отрицательным), то выполняется следующее неравенство:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Знак равенства соответствует обратимому циклу, знак неравенства – необратимому циклу.

Если в ходе теплообмена с системой температура внешних тел изменяется, то каждый процесс передачи тепла можно разбить на ряд элементарных процессов, таких, что в ходе каждого элементарного процесса температуру можно было бы считать постоянной:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad - \text{сумма считается по всему циклу.}$$

i - номер элементарного процесса, а не номер тела.

В пределе, переходя к бесконечно малым получим:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Знак равенства соответствует обратимому процессу, знак неравенства – необратимому процессу. Для обратимого процесса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ЭНТРОПИЯ.

Можно доказать, что сумма приведенных количеств тепла для обратимого перехода из одного состояния в другое не зависит от пути перехода, а **определяется начальным и конечным состояниями**. Это дает основание утверждать,

что при обратимом процессе $\frac{\delta Q}{T}$ представляет собой

приращение некоторой **функции состояния** системы
(**S - энтропия**):

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \qquad [S] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

Элементарное приращение энтропии равно элементарному количеству тепла, получаемому системой извне, отнесенному к температуре, при которой это тепло получается.

Энтропия - функция состояния термодинамической системы, изменение которой при переходе из начального состояния в конечное равно сумме приведенных количеств тепла, сообщенных системе при обратимом переходе из начального состояния в конечное.

$$\int_{1 \text{ обр.}}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

В случае необратимого перехода из состояния 1 в состояние 2:

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

Объединим вместе выражения для изменения энтропии при обратимом и необратимом процессах:

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

Для элементарного процесса:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Если система теплоизолирована (не обменивается теплом с окружающей средой), то:

$$S_2 - S_1 \geq 0 \qquad dS \geq 0$$

Второе начало термодинамики:

Энтропия изолированной системы может только возрастать (если в системе протекает необратимый процесс), либо оставаться постоянной (если в системе протекает обратимый процесс).

ИЛИ

Энтропия изолированной системы не убывает.

Определим изменение энтропии при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}$$

$$\Delta S_{1-2} = \frac{m}{\mu} \cdot \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

При изотермическом процессе ($T_1 = T_2$):

$$\Delta S_{1-2} = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При изохорическом процессе ($V_1 = V_2$):

$$\Delta S_{1-2} = \frac{m}{\mu} \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

При изобарическом процессе ($P_1 = P_2$):

$$\Delta S_{1-2} = \frac{m}{\mu} \cdot \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

При адиабатическом процессе: $\Delta S_{1-2} = 0$

Для того, чтобы найти изменение энтропии при необратимом процессе, нужно рассмотреть какой-либо обратимый процесс, приводящий систему в то же конечное состояние и вычислить для этого процесса сумму приведенных количеств тепла.

ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

$$\Delta S = \int_{1 \text{ обр.}}^2 \frac{\delta Q}{T} \quad - \text{ это выражение определяет не саму энтропию, а разность ее значений в двух состояниях.}$$

Нернст доказал теорему, которая дает возможность определить само значение энтропии в любом состоянии (третье начало термодинамики):

При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

На этом принципе основано нахождение энтропии в состоянии с температурой T:

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}$$

Например, если известна полная теплоемкость при постоянном давлении как функция температуры, то энтропия тела может быть найдена по формуле:

$$S = \int_0^T \frac{C_{o,p} \cdot dT}{T}$$