

7.05.2020 / 1

Энтропия. (Макроскопическое определение)

Вспомогательный закон термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A_r$

$dU$  - дифференциал (вспомогательное название не имеет ф-ция  $U$ )

$\delta A_r$  элементарная работа,  $\delta A_r = p dV$  - закон в дифференциальной форме

Важное вспомогательное замечание  $\delta Q$  в дифференциальной форме

$\delta Q = T ds$ , где введена новая функция состояния  $S$ ,

определенная через ее изменение:

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

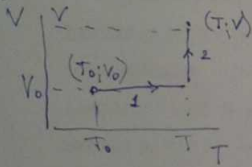
$S$  - энтропия (мера, в какой мере беспорядок) [ $\frac{Дж}{К}$ ]

Тогда в дифференциальной форме закон термодинамики:

$T ds = dU + p dV$

← Все величины, входящие в формулу являются функциями (или функциями) состояния, т.е. их значения не зависят от пути, по которому система пришла в данное состояние.

Получим результат интегрирования для  $S$  (как функцию  $V, T$ )



Путь в  $(V_0, V_0) \rightarrow S(V_0, V_0)$

Получим в произвольной точке  $(T, V)$  по закону сохранения энергии (с учетом от пути не зависит)

$ds = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}$

Путь  $S(V_0, V_0)$  - некоего значения  $\leftarrow$  точка  $(V_0, V_0)$

Условие 1:  $V=V_0=const \Rightarrow dV=0 \Rightarrow ds = \frac{dU}{T} = \frac{p dV}{T}$

$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{1}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{1}{2} R \ln \frac{T}{T_0}$

Учитывая:

$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{1}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$

Условие 2:  $T=const \Rightarrow dT=0 \Rightarrow ds = \frac{p dV}{T}$

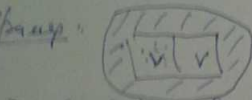
$S(T, V) - S(T, V_0) = \int_{V_0}^V \frac{p dV}{T} = \int_{V_0}^V \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V}{V_0}$

Итого:  $S(T, V) = S(T_0, V_0) - \frac{1}{2} R \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{V_0}{V} + \frac{1}{2} R \ln T + R \ln V$   
(константа)

В изолированной системе  $\frac{dS}{dt} \geq 0$  энтропия не убывает.

Если 1<sup>й</sup> закон термодинамики дает баланс энергии (изменения энергии ~~не~~ сохраняются энтропия), то 2<sup>й</sup> закон термодинамики "показывает" (описывает) направление течения физических процессов в изолированных системах.

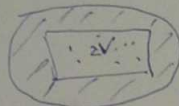
Пример:



Газ в левом цилиндре теплоизолированно закрыт

$$S_1 = S_0 + \int \frac{dQ}{T} + \nu R \ln V$$

Быстро убираем перегородку



Газ равномерно распределен по всему сосуду

$$S_2 = S_0 + \int \frac{dQ}{T} + \nu R \ln 2V > S_1 = \nu R \ln 2!$$

$$\delta Q = 0 = dU + \delta A_T$$

$$\delta A_T = 0, \nu k \cdot \text{изм. энтропии}$$

$$dK = 0 \Rightarrow T = \text{const}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \nu R \ln 2!$$

В  $\rightarrow$  "баланс" энергии идет сам, так как с точки зрения первого закона энергия сохраняется, пока не достигнет максимума энтропии в состоянии равновесия.

Пример: смешивание горячей и холодной воды

По уравнению теплового баланса (см. лекция!)  $Q_{ог} = m_1 c_p (T_1 - T_{ог}) = m_2 c_p (T_{ог} - T_2) = Q_{холод}$

$$\Delta S_{ог} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{ог}} \frac{dS_1}{T} = \int_{T_1}^{T_{ог}} \frac{C_p m_1 dT}{T} = C_p m_1 \ln \frac{T_{ог}}{T_1} < 0$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{ог}} \frac{dS_2}{T} = \int_{T_2}^{T_{ог}} \frac{C_p m_2 dT}{T} = C_p m_2 \ln \frac{T_{ог}}{T_2} > 0$$

$$\Delta S_{ог} = C_p m \left( \ln \frac{T_{ог}}{T_1} + \ln \frac{T_{ог}}{T_2} \right) = C_p m \ln \left( \frac{T_{ог}^2}{T_1 T_2} \right) = C_p m \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) > 0$$

$$\text{Заметим } (T_1 + T_2)^2 - 4 T_1 T_2 = T_1^2 + 2 T_1 T_2 + T_2^2 - 4 T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 \geq 0$$

$$(T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$$

$$\ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) > \ln 1 = 0$$

Примечание: обратный процесс сам не пойдет.

Обычно изменение энтропии  $\Delta S_{ог} \geq 0$ , т.е. вода сама не замерзнет в холодной температуре.