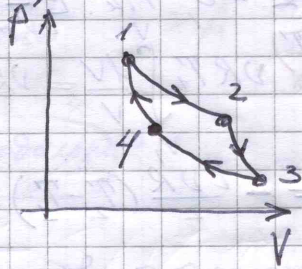


Лекция 26. Равенство Клаузиуса. Энтропия, как функция состояния вещества. Второе начало термодинамики.

§1. Равенство Клаузиуса для цикла Карно и произвольного обратимого цикла. Энтропия, как функция сост. ва

Рассмотрим цикл Карно для макросистемы — идеального



Вычислим для данного цикла величину

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{(1)1}^{(1)2} \frac{P dV}{T} + \int_{(1)2}^{(1)3} \frac{P dV}{T} =$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu R \ln \frac{V_4}{V_3} = 0,$$

т.к. $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ и $\Delta Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta Q_{4 \rightarrow 1} = 0$.

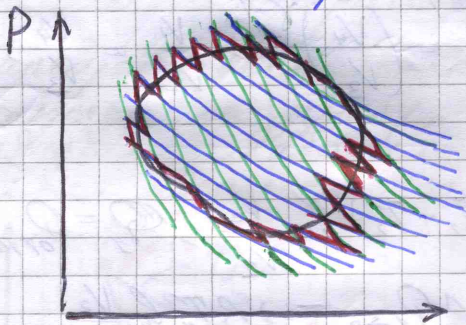
Для цикла Карно с ид. газом получено, таким образом, равенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

(вдоль цикла Карно)

Этот результат можно обобщить и на произвольный обратимый циклический процесс с идеальным газом!

Делается это следующим образом. Точками произвольного цикла на P-V диаграмме сеткой измерим и адiabаты:



Синими цветом показаны участки изохор и зеленым — более кругообразные участки адiabат.

Окружим данный цикл максимальной линией из участков изохор и адiabат, максимально близко расположенных от контура самого цикла — покажем красным цветом.

Именно для интеграла $\oint \frac{dQ}{T}$ вдоль данного произвольного обратимого цикла:


$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ}{T} = \lim_{\Delta S_k \rightarrow 0} \sum_k \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Γ — цикл Карно с номером k внутри данного цикла

Интеграл вдоль произвольного цикла Γ заменим на сумму интегралов $\oint \frac{dQ}{T}$ вдоль всех элементарных циклов Карно,

каждый из которых внутри по малой красной линии. При бесконечно малой размерности сетки адiabат и изохор площадь каждой ячейки ΔS_k с циклом Карно внутри этой ячейки стремится к нулю. По малой линии, обходящая заданный обратимый цикл Γ при этом стремится к контуру Γ цикла.

Кроме того, из-за того, что интеграл от $\delta Q/T$ вдоль смежных участков соседних элементарных циклов Карно, компенсируют друг друга, получаем в пределе бесконечно уменьшающейся сетки адабатов и изотерм:



$$\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \left(\sum_k \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

По всем циклам Карно, покрытым сеткой адабатов

(Вдоль обходящей по часовой)

Итак, в случае произвольного обратимого цикла с ид. газом справедливо фундаментальное равенство Клаузиуса:

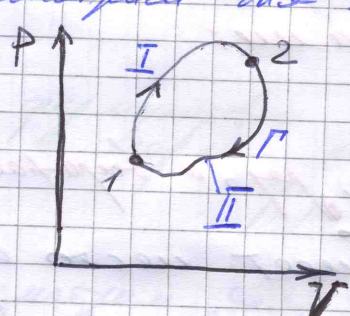
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\forall \Gamma$ произв. обратимого цикла с ид. газом

Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус — немецкий физик, механик и математик (1822 — 1888 гг.)

Получая равенство Клаузиуса, можно ввести очень важное утверждение о существовании фундаментальной функции состояния вещества — энтропии.

Рассмотрим для этого произвольный обратимый цикл; и применим к нему равенство Клаузиуса:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(2)II} \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ т.е.}$$

$$\int_{(1)I} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{(2)II} \frac{\delta Q}{T}$$

не зависит от процесса, ведущего от сост. (1) к сост. (2).

Поэтому получаем для любых обратимых процессов между состояниями (1) и (2):

$$\int_{(1)} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\text{def}}{=} S_2 - S_1$$

(1) (не зав. от типа процесса)

Значение интеграла не зависит от способа обратимого перехода от состояния (1) в состояние (2) и, следовательно, зависит от начального и конечного состояния макросистемы, и по определению принимается равным приращению некоторой функции состояния вещества, которую назвали энтропией.

Для бесконечно малого изменения состояния (2) → (1):

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

Равенство Клаузиуса имеет место для произвольных обратимых циклов различных макросистем, аналитически это равенство определяет второе начало термодинамики для обратимых процессов и позволяет ввести энтропию:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Leftrightarrow \int_{1T} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\text{def}}{=} S_2 - S_1, \text{ т.е. } \frac{\delta Q}{T} = dS.$$

Получаясь определяем

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

можно подсчитать энтропию идеального газа.

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE_{ид.газа}}{T} + \frac{PdV}{T} =$$

$$= \frac{\nu C_{v,ид} dT}{T} + \frac{\nu R dV}{T}$$

интегрируя последнее выражение, получим

Энтропия
ид. газа:

$$S(V, T) = \nu C_v \ln(T V^{\gamma-1}) + const =$$

$$= \nu C_v \ln(T V^{\gamma-1}) + const$$

В рамках термодинамического подхода энтропия ид. газа, как видите, определяется с точностью до константы. Однако при вычислениях используем выражение энтропии и константа при этом не существенна.

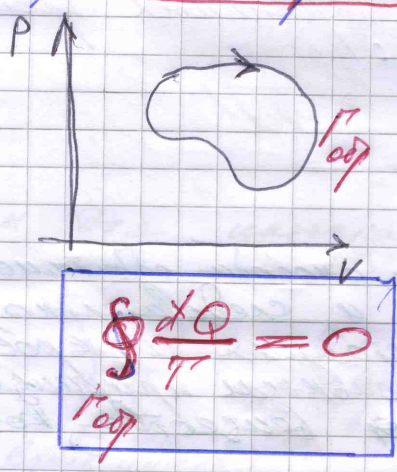
Для идеал. процессов с ид. газами:

$$T V^{\gamma-1} = const,$$

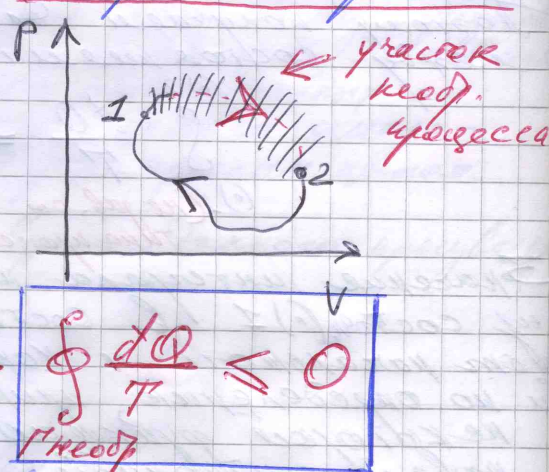
поэтому энтропия ид. газа, как газ, и выражается через приведенную функцию $T V^{\gamma-1}$.

При обратимых процессах имеет место равенство Клаузиуса:

Обратимые процессы



Необратимые процессы



Равенство
неравенство

Клаузиус является энтропийной формулировкой второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов

(точнее говоря, приводят к энтропийной формулировке второго начала термодинамики)

В случае обратимых процессов:

$$dS = \frac{dQ}{T} - сунз.$$

где сунз. величина энтропии, выражаемая через dQ .

Для необратимых процессов: энтропия температур. системы не убывает:

$$\Delta S_{температ. сист.} \geq 0$$

§2. Формулировки Карно и Клаузиуса второго начала термодинамики.

Приведем еще раз упоминавшиеся выше, в лекции 25 и 26 теоремы, формулировки Карно и Клаузиуса второго начала термодинамики и напомним связь между ними.

Формулировка Карно
второго начала термодинамики

Формулировка Клаузиуса
в форме неравенства
Клаузиуса

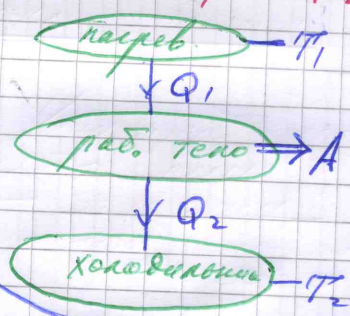
$$\frac{Q_2}{Q_1} = \eta_{\text{тепл. машины}} \leq \eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$T_2 \leq T' \leq T_1$

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

(для замкнут. коор. цикла процесса)

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ т.е. } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

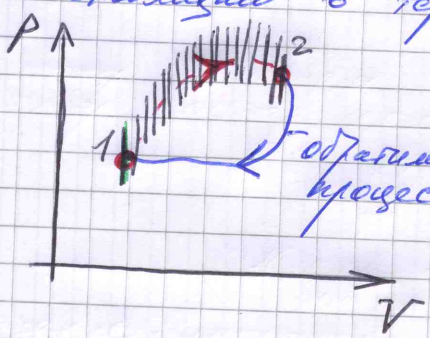


$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

Из формулировки Клаузиуса 2-го начала термодинамики в форме неравенства следует также эквивалентная формулировка 2-го начала для температурных систем, покажем как эта формулировка выводится.

Рассмотрим для этого некоторый необратимый процесс, происходящий в термодинамич. системе, показанной на рисунке в соств. (1)2 в соств. (1)1 обратным процессом.



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)2}^{(1)1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(1)1}^{(1)2} \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

(коор.) (н(коор.) (1)2(обратн.))

откуда находим: (1)2

$$\int_{(1)1}^{(1)2} \frac{\delta Q}{T} \leq - \int_{(1)2}^{(1)1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)2}^{(1)1} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S$$

(1)1(коор.) (1)2(обр.) (1)1(обратн.)

Пусть коор. процесс перехода от (1)1 в (1)2 происходит в условиях теплоизоляции, тогда из последнего неравенства получаем:

$$0 = \int_{(1)1}^{(1)2} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{(1)1}^{(1)2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{коор}}$$

(1)1(коор. теплопл.) (1)1(обратн.)

(1822-1888)

Клаузиус

$$\Delta S_{\text{коор. в}} \geq 0$$

эквивалентная формулировка 2-го начала