Рассм. ТМ с $2^{\text{мя}}$ тепловыми резервуарами:
нагревателем с темп. T_1 и холодильником с темп. T_2

Какой обратимый цикл может совершать ТМ?

Процессы: 1) Без теплообмена с резервуарами. $Q=0$
$\Rightarrow$ это адиабатические процессы.

2) С теплообменом.
Если T – темп. раб. тела и $T < T_1$ ($T > T_2$),
тогда прямой процесс – процесс нагревания раб. тела
возможен, т.к. $T < T_1$, а обратный
– невозможен по 2НТД.
$T \neq T_1 (T_2) \Rightarrow$ процесс необратимый

$\Rightarrow$ Возможен только процесс $T = T_1 = const.$

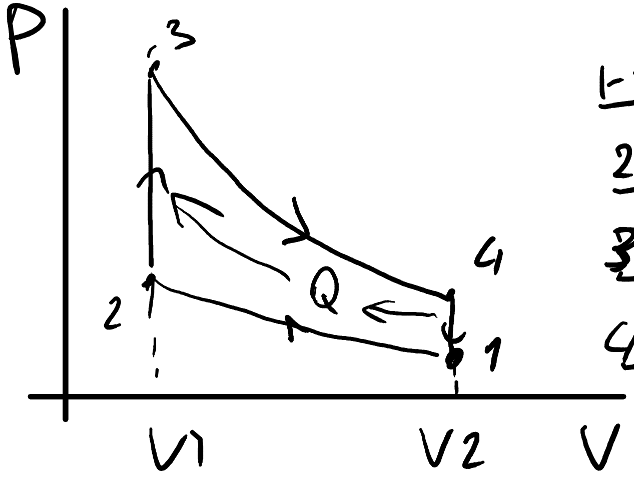
т.е. изотермический.

Обратимый цикл должен состоять из адиабат и изотерм.

$\Rightarrow$ Единственно возможный обратимый цикл (с 2-мя тепловыми резервуарами) – это цикл Карно.

Т.к. $\eta_0 > \eta_н$ $\Rightarrow$ Цикл Карно имеет максимальный КПД при данных тепловых резервуарах.

Цикл Стирлинга.



1-2 $T = T_2 = const$

2-3 $V = V_1 = const$

3-4 $T = T_1 = const$

4-1 $V = V_2 = const$

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

Глава 17. Энтропия.

17.1. Неравенство Клаузиуса.

$\underline{\eta_0 > \eta_H}$, причем $\eta_0 = \eta_{карно} = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$; $\eta_H = \eta_0 = \eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

$\Rightarrow \dfrac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, где равенство – для обратимого цикла.

$\cancel{1} - \dfrac{T_2}{T_1} \geq \cancel{1} - \dfrac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \dfrac{T_2}{T_1} \leq \dfrac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \underline{\dfrac{Q_1}{T_1} - \dfrac{Q_2}{T_2} \leq 0}$

Рассм. $Q_2' = -Q_2$ – тепло, принимаемое системой

$$\Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2'}{T_2}\le 0$$

Неравенство Клаузиуса (для случая 2х тепловых резервуаров)

По аналогии, если рабочее тело ТМ вступает в тепловой контакт с N резервуарами с темп. T_i, то

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{Q_i}{T_i}\le 0\ ;$$ Q_i – тепло, полученное от $i^{го}$ резервуара.

(!) Здесь предполагалось, что теплоемкость резервуаров $\to\infty$ и $T_i=\mathrm{const}$.

Если T_i меняется в процессе теплообмена, то процесс можно разбить на элементарные изотермич. процессы:

$$\sum_{j=1}^{M}\frac{\Delta Q_j}{T_j}\le 0$$ (приближенно)

В пределе (строго).

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

Неравенство Клаузиуса (в общем виде) (НК)

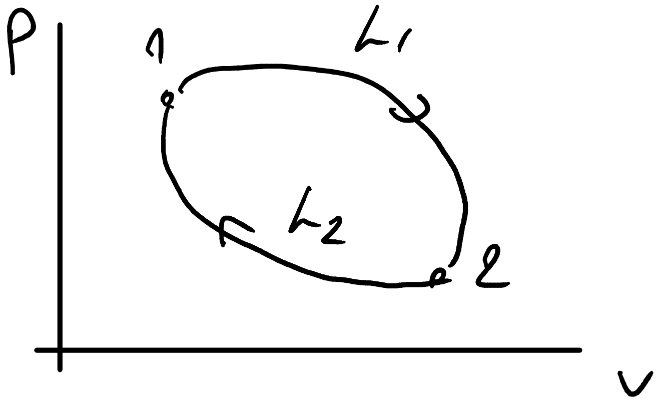
интеграл берется по всему циклу.

Равенство — для обратимого, неравенство — для необратимого

17.2 Энтропия.

Рассм. НК для обратимого процесса:

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



Выделим 2 состояния: 1 и 2 и 2 процесса L_1 и L_2

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1\,(L_1)}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2\,(L_2)}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int\limits_{1\,(L_1)}^{2} \frac{\delta Q}{T} = -\int\limits_{2\,(L_2)}^{1} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1\,(L_2')}^{2} \frac{\delta Q}{T},$$

L_2' — процесс, обратный L_2

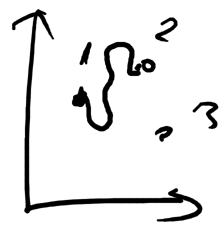
Т.о. подынтегральная функция $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом.

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

S — энтропия

Термодинамическое определение энтропии

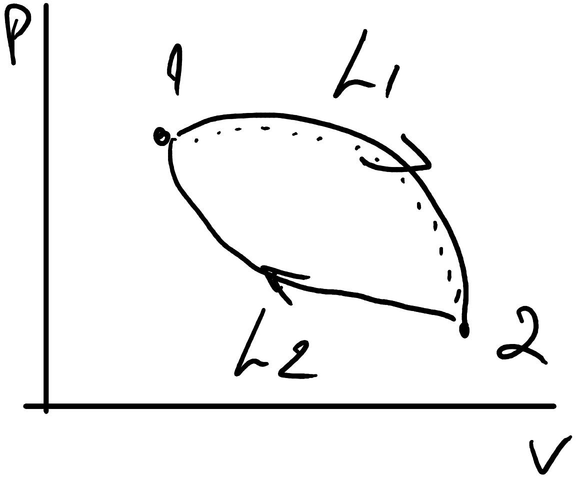
S является функцией состояния



Для обратимого процесса $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

17.3. Энтропия и 2^е начало ТД

Рассмотрим некий процесс L_1 в изолированной системе, L_1 переводит систему из 1 в 2



И возвратим систему обратно из 2 в 1 обратимым процессом L_2.

При этом изолированность системы нарушится

Тогда НК: $$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{1\,(L_1)}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{2\,(L_2)}^{1} \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

Т.к. L_2 – обратимый, то $$\int\limits_{2\,(L_2)}^{1} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{21} = S_1 - S_2$$

Т.к. процесс L_1 проходит в изолированной системе, то $\delta Q = 0$

и $$\int\limits_{1\,(L_1)}^{2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} S_1 - S_2 \le 0 \\ \Delta S = S_2 - S_1 \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$\Delta S \ge 0$

$S_2 \ge S_1$

В процессах в изолированной системе энтропия неубывает.

3я формулировка 2го начала термодинамики

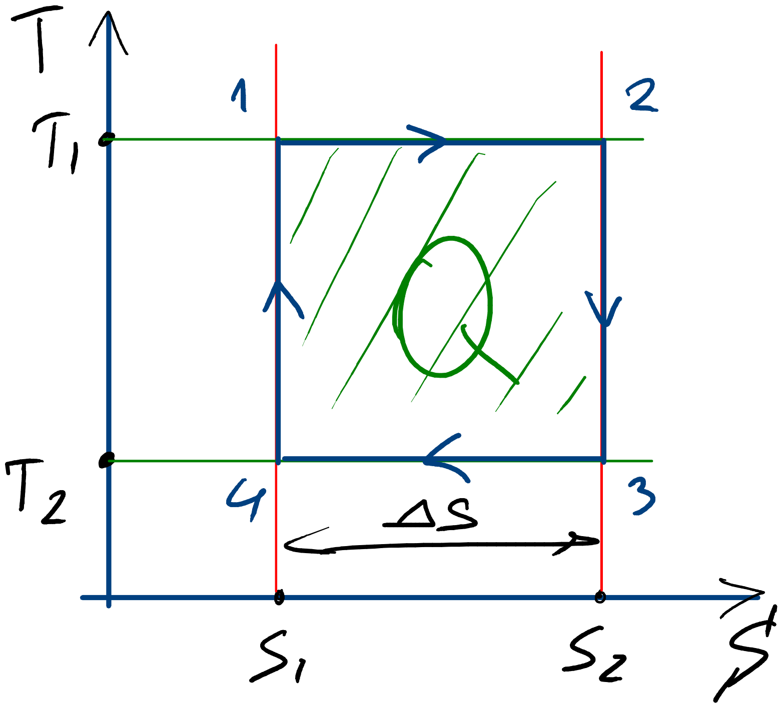
Для обратимых процессов $S_1 = S_2 = const$

$$S = const \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$$

адиабатический процесс – это изоэнтропический процесс.

17.4. Цикл Карно в координатах (S, T)

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



1-2. $T = T_1 = const$; $Q_1 = Q_{12} = T_1 \Delta S = T_1 (S_2 - S_1)$

2-3. $S = S_2 = const$. $Q_{23} = 0$ | $\Delta S = S_2 - S_1$

3-4. $T = T_2 = const$; $Q_2 = -Q_{34} = T_2 (S_1 - S_2) = -T_2 \Delta S$

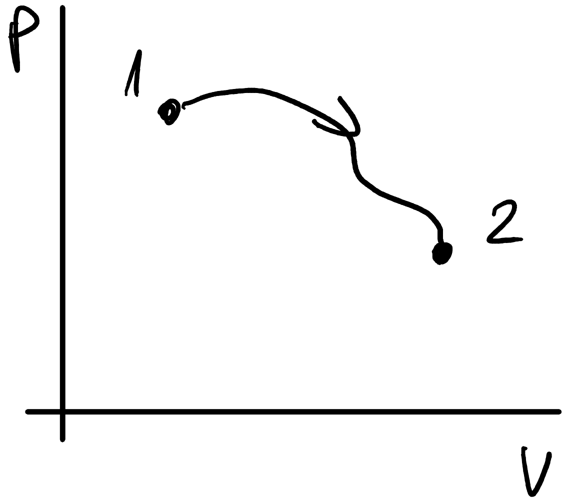
4-1. $S = S_1 = const$; $Q_{41} = 0$.

Суммарное тепло $Q = Q_{12} + Q_{34} = Q_1 - Q_2 = \Delta T \Delta S = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)\cancel{\Delta S}}{T_1 \cancel{\Delta S}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

17.5. Вычисление энтропии для необратимых процессов.

Рассмотрим необратимый процесс, переводящий систему из сост. 1 в 2.



$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$ – для обратимого процесса

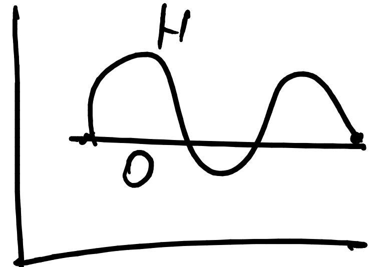
ΔS

S – функция состояние и не зависит от пути

Рассмотрим некий обратимый процесс, переводящий систему из состояния 1 в 2.

Тогда $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Пример. Рассмотрим изменение энтропии при выравнивании температуры между 2-мя телами.



тело 1. масса m_1, температура T_1

тело 2. масса m_2, температура T_2

Пусть $V_1 = V_1'$

$V_2 = V_2'$

нач. конеч. сост.

Рассм. обратимый изохорный процесс с теми же температурами.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \qquad \delta Q = m c_V dT \Rightarrow \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{m_1 c_{V_1} dT}{T} = m_1 c_{V_1} \ln\frac{T_0}{T_1}$$

$\boxed{T_1}\boxed{T_2}$ $\quad T_1 < T_0 < T_2$

$$\Delta S_2 = m_2 c_{V_2} \ln\frac{T_0}{T_2} = \int_{T_2}^{T_0} m_2 c_{V_2} \frac{dT}{T}$$

$\boxed{T_0}$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 C_{v1} \ln \frac{T_0}{T_1} - m_2 C_{v2} \ln \frac{T_2}{T_0}$$

Найдем T_0: $\int \delta Q = \int \delta Q_1 + \int \delta Q_2 = \int m_1 C_{v1}\, dT + \int m_2 C_{v2}\, dT$

$$0 = \int_{T_1}^{T_0} m_1 C_{v1}\, dT + \int_{T_2}^{T_0} m_2 C_{v2}\, dT = m_1 C_{v1} (T_0 - T_1) + m_2 C_{v2} (T_0 - T_2)$$

$$T_0 = \frac{m_2 C_{v2} T_2 - m_1 C_{v1} T_1}{m_2 C_{v2} + m_1 C_{v1}}$$

$$\Delta S = m_1 C_{v1} \ln \left(\frac{m_2 C_{v2} \frac{T_2}{T_1} - m_1 C_{v1}}{m_2 C_{v2} + m_1 C_{v1}} \right) - m_2 C_{v2} \ln \left(\frac{m_2 C_{v2} - m_1 C_{v1} \frac{T_1}{T_2}}{m_2 C_{v2} + m_1 C_{v1}} \right)$$

Для частного случая $m_1 = m_2 = m$; $C_{v_1} = C_{v_2} = C_v$;

$$\Delta S = m C_v \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}; \qquad T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

T_1

$$\ln \frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2}{4T_1T_2}; \qquad T_1^2 + T_2^2 > 2T_1T_2$$

$$(T_1 - T_2)^2 > 0$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta S > 0}$$

17.6. Свободная и связанная энергия.

1НТД: $\underline{\delta Q = dU + \delta A}$. $\delta A = p\,dV$; $\delta Q = ?$

Энтропия: $dS = \dfrac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T\,dS$

$\Rightarrow \quad \underline{T\,dS = dU + p\,dV}$ | 1НТД через переменные состояния.

Рассм. работу в адиабатическом процессе:

$0 = dU + \delta A \Rightarrow \underline{\delta A = -dU} \Rightarrow A_{12}^{\text{адиаб.}} = \underline{U_1 - U_2}$

т.е. в адиабат. процессе, внутренняя энергия играет роль потенциальной

Рассм. изотермический процесс. $T = const$

$$\delta A = dU - \delta Q = dU - TdS = d(U - TS)$$

$F = U - TS$ | свободная энергия (функция Гельмгольца)

$A_{12}^{изотерм} = F_1 - F_2$

F является аналогом потенциальной энергии для изотермического процесса.

TS – связанная энергия.