

Напомним первое начало: $\delta Q = dU + \delta A$

Второе начало термодинамики

Формулировка Кельвина: невозможно создать двигатель, который всю теплоту преобразовывает в работу (невозможность вечного двигателя второго рода)

или: невозможен тепловой двигатель $(A = Q^+) \wedge (Q^- = 0) \wedge (\eta = 1)$

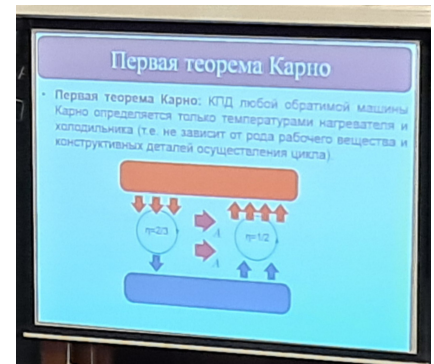
Формулировка Клаузиуса: невозможен циклический процесс, при котором единственный результат: передача теплоты от менее нагретого к более нагретому

Или: невозможен тепловой насос $(A = 0) \wedge (Q^+ = |Q^-|)$

Доказательство эквивалентности формулировок: ничё не понял, он там какую-то ахинею рисует...

Докажем первую теорему Карно от противного: пусть есть 2 тепловые машины по циклу Карно с разным кпд, но с одним нагревателем и холодильником:

Запустим одну машину как тепловой двигатель, вторую - как тепловой насос. Пусть у первой $\eta = \frac{2}{3}$, у правой $\eta = \frac{1}{2}$. Получается, что такая машина перекачивала бы тепло от более холодного к более горячему - противоречие формулировка Клаузиуса (Это станет более понятно, если нарисовать стрелочки тепла)



Энтропия

Для цикла Карно мы получили, что $\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, то есть

$$\frac{Q^-}{T_2} + \frac{Q^+}{T_1} = 0 \text{ Рассмотрим } \oint \frac{\delta Q}{T} = \sum_{i=1}^4 \oint_i^{i+1 \bmod 4} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q^+}{T_1} + 0 + \frac{Q^-}{T_2} + 0 = 0$$

Для любого циклического процесса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$, поэтому

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ - функция состояния (значение интеграла зависит только от начального и конечного состояния).

Нарисуем Цикл Карно в TS координатах, получим, что $\delta Q = TdS$, тогда $\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Перепишем первое начало термодинамики в других формах:

$$C = \frac{T \delta Q}{T dT} = T \frac{dS}{dT} \Rightarrow C_P = T \left(\frac{dS}{dT} \right) \Big|_P, C_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right) \Big|_V$$

$$PV = \nu RT, \delta Q = dU + PdV \Rightarrow TdS = dU + PdV$$

$$TdS = C_V dT + PdV = \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{PV}{T} \frac{dV}{V} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\text{через } (T, V): S = S_0 + \nu c_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\text{через } (P, V): S = S_0 + \nu c_P \ln \frac{V}{V_0} + \nu c_V \ln \frac{P}{P_0}$$

