

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Т. Л. Ткаченко, В.И. Яковлева

Решение задач по физике
(Второе начало термодинамики. Энтропия)

Санкт-Петербург

2023

УДК 536.4
ББК 22.365

*Содержание одобрено Учебно-методической комиссией по УГСН
03.00.00 Физика и астрономия и УГСН 14.00.00 Ядерная энергетика
и технологии*

Рецензенты:

Д.ф.-м.н. профессор кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров
СПбГУ Войтылов Владислав Викторович

К.ф.-м.н. доцент кафедры общей физики – 1 СПбГУ
Балабас Михаил Владленович

Выписка 3 из Протокола № 05/2.1/03-03-2 от 27 февраля 2023 г.

Авторы: Т.Л. Ткаченко, В.И. Яковлева.

Решение задач по физике (Второе начало термодинамики. Энтропия)
(// СПб.: Изд-во ВВМ, 2023 – 33 с.

ISBN

Данное пособие предназначено для студентов первого курса бакалавриата физического факультета СПбГУ, обучающихся по направлениям: «Физика», «Прикладная физика и математика», «Инженерно-ориентированная физика», «Электромагнитные и акустические процессы». Содержание пособия опирается на материал лекций по курсу «Молекулярная физика и термодинамика» и имеет целью максимально упростить работу студентов по освоению учебного материала. В пособии представлены задачи с решениями по теме «Второе начало термодинамики. Энтропия». Обсуждается физический смысл полученных результатов.

Введение

Предлагаемое методическое пособие «Второе начало термодинамики. Энтропия» содержит примеры подробного рассмотрения около двух десятков задач по теме «Термодинамика», традиционно изучаемой студентами физического факультета СПбГУ в рамках курса «Молекулярная физика и термодинамика».

В основе термодинамики лежат важные законы, так называемые «Начала термодинамики».

Первое начало термодинамики является выражением закона сохранения энергии через изменения макроскопических параметров системы [1]. Второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в действительности. Но этим значение второго начала не исчерпывается. Второе начало позволяет вполне удовлетворительно решить вопрос о количественной мере температуры и построить рациональную температурную шкалу, не зависящую от произвола выбора термометрического тела и устройства термометра. Второе начало, совместно с первым, позволяет установить множество точных количественных соотношений между различными макроскопическими параметрами тел в состоянии термодинамического равновесия [2].

Существуют различные формулировки второго начала термодинамики [1]. Впервые сформулировали основной постулат, выражающий второе начало термодинамики, в 1850–1851 гг. независимо друг от друга немецкий физик Рудольф Клаузиус и шотландский физик Вильям Томсон (лорд Кельвин).

В методическом пособии «Второе начало термодинамики. Циклы» была приведена и подробно обсуждена формулировка Вильяма Томсона.

В данном пособии приводятся другие формулировки второго начала термодинамики.

Рудольф Клаузиус в 1850 г. дал существенно иную формулировку основного постулата. Он выдвинул следующее положение: *«Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому»*. Под теплотой здесь надо понимать внутреннюю энергию тела. Но постулат Клаузиуса не утверждает, что передача тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому вообще невозможна. Она невозможна при условии, что во всех остальных телах *никаких изменений не должно произойти*. В этом заключается смысл слова «самопроизвольно», употребленного при формулировке второго начала термодинамике. Если же допустить другие процессы, то передача теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому становится возможной. Такие процессы называются

компенсирующими процессами или компенсациями. Так, в холодильных машинах теплота, заимствованная от менее нагретого тела, передается более нагретому телу. Это не противоречит постулату Клаузиуса, так как такой переход происходит здесь не самопроизвольно, а сопровождается работой электрического мотора.

С именем Рудольфа Клаузиуса связано ещё одно важнейшее открытие в термодинамике, сделанное им для произвольного циклического процесса (обратимого или необратимого). Это соотношение выглядит следующим образом:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1)$$

Оно получило название *неравенства Клаузиуса*.

Для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. На этом равенстве основано введение фундаментального в термодинамике понятия *энтропии* [1]. Равенству Клаузиуса можно дать следующую формулировку. *Приведенное количество теплоты, полученное системой при любом квазистатическом круговом процессе, равно нулю.* Эквивалентной является следующая формулировка. *Приведенное количество теплоты, квазистатически полученное системой, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.* Этот важный результат позволил ввести новую функцию состояния, называемую *энтропией* S . Энтропия системы S есть функция ее состояния. Физический смысл имеет не сама энтропия, а лишь разность энтропий:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Итак, еще одна из формулировок второго начала термодинамики звучит следующим образом: «Существует такая функция параметров, определяющих систему (ее состояние), что изменение этой функции в обратимых процессах равно сумме приведенных количеств тепла. Эта функция имеет название – энтропия» [1].

В предлагаемом пособии большой круг задач (1–14) посвящён рассмотрению различных способов определения изменения этой функции состояния.

С точки зрения математики dS полный дифференциал, а δQ есть приращение тепла и, следовательно, множитель $1/T$ превращает δQ в полный дифференциал. Если рассматривать малое приращение тепла в обратимом процессе, то для него получим $\delta Q = TdS$. И первое начало термодинамики для обратимых процессов в дифференциальной форме будет иметь вид:

$$TdS = dU + pdV.$$

Это выражение называется *основным термодинамическим тождеством*, справедливым для обратимых процессов. Оно используется в

настоящем пособии при выводе важных термодинамических соотношений в задаче 16.

Особый интерес представляет поведение энтропии при рассмотрении необратимых процессов. Неравенство Клаузиуса позволяет определить, как ведет себя энтропия в этих случаях. Для необратимого перехода 1-2 с учетом неравенства Клаузиуса (1) и формулы (2) для разности энтропий справедливо следующее выражение [1,2]:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3)$$

Из (3) следует *фундаментальное утверждение*: при необратимом переходе между равновесными состояниями изменение энтропии больше суммы приведенных количеств тепла (знак равенства соответствует обратимым процессам).

Итак, в случае необратимого процесса сумма приведенных количеств тепла не характеризует разности энтропий. Она дает заниженную оценку этой разности. Если имеем дело с необратимым процессом, то T есть температура окружающей среды, а не системы. Из неравенства (3) следует, что в адиабатически изолированной системе ($\delta Q = 0$) энтропия не может убывать (см. задачу 15). При необратимых процессах в системе вырабатывается энтропия, которая при последующих процессах не убывает:

$$\Delta S \geq 0.$$

То есть, если в системе протекают сами по себе необратимые процессы, то они протекают в сторону возрастания энтропии. Энтропия может возрастать только до определенного предела, совместимого с внешними условиями. Это *закон возрастания энтропии* [1,2]. Таким образом, второе начало термодинамики позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в природе.

Уровень сложности разбираемых задач [3] соответствует тому, который предназначается для аудиторной практики студентов первого курса физического факультета СПбГУ.

Основные законы и формулы.

- Уравнение состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

где ν – число молей газа, m – масса газа, μ – молярная масса газа, P и V – давление и объем данной массы газа, T – термодинамическая температура газа, R – универсальная газовая постоянная.

- Первое начало термодинамики:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2)$$

где Q – количество тепла, сообщённое системе или отданное ею; ΔU – изменение её внутренней энергии; A – работа системы против внешних сил.

- Первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3)$$

Здесь dU – дифференциал внутренней энергии, являющейся функцией состояния системы, δQ – элементарное количество тепла, полученное системой от внешних тел, δA – элементарная работа, совершенная системой. Символ δ используется для того, чтобы подчеркнуть, что элементарное количество тепла или элементарная работа не являются дифференциалами функций состояния, как в случае внутренней энергии. В дальнейшем могут быть использованы обозначения: dQ для элементарного количества тепла и dA для элементарной работы, когда это не вызовет недоразумения, например, в формуле: $dA = p dV$.

- Дифференциал внутренней энергии dU и изменение внутренней энергии ΔU ν молей идеального газа, вызванное изменением температуры:

$$dU = \nu C_V dT, \quad (4)$$

$$\Delta U = \nu C_V (T_2 - T_1), \quad (5)$$

где C_V – молярная теплоёмкость газа при постоянном объёме, T_1 и T_2 – соответственно, начальная и конечная температуры газа.

- Работа газа при политропическом процессе:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2), \quad (6)$$

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right], \quad (7)$$

где n – показатель политропы, T_1, T_2, V_1, V_2 – соответственно, начальные и конечные температура и объём газа.

- Дифференциал энтропии dS :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (8)$$

- Изменение энтропии ΔS при квазистатическом процессе перехода из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T}. \quad (9)$$

- Основное термодинамическое тождество:

$$TdS = dU + pdV, \quad (10)$$

$$dU = TdS - pdV. \quad (11)$$

- Молярные теплоёмкости газов при постоянном объёме C_V и постоянном давлении C_P :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (12)$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (13)$$

- Соотношения взаимности или *соотношения Максвелла* [1]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (17)$$

- Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (18)$$

где Q_1 – количество теплоты, полученное системой, Q_2 – количество теплоты, отданное системой, A – работа, совершаемая за цикл.

Обозначения используемых физических величин

T – термодинамическая температура (1 Кельвин = 1 К);

p – давление газа (СИ: 1 Паскаль = 1 Па = 1 Н/м², СГС: 1 дина/см²);

V – объем, занимаемый газом (СИ: 1 м³, СГС: 1 см³);

m – масса вещества (СИ: 1 кг, СГС: 1 г);

μ – масса одного моля вещества (молярная масса);

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число частиц в одном моле (число Авогадро);

$\nu = \frac{m}{\mu}$ – число молей вещества, имеющего массу m ;

Q – количество тепла, полученное системой (или отданное ею) (СИ: 1 Джоуль = 1 Дж = 1 кг·м²/с² = 1 Н·м, СГС: 1 эрг = 1 г·см²/с² = 1 дин·см);

A – работа системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

U – внутренняя энергия системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

ΔU – изменение внутренней энергии системы;

ΔS – изменение энтропии системы (СИ: 1 Дж/(К), СГС: 1 эрг/(К));

C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана;

$R = k_B N_A = 8.314$ Дж/моль·К – молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная).

Задача 1.

В качестве основных переменных, характеризующих состояние тела, можно принять его температуру и энтропию. Изобразить графически цикл Карно на диаграмме (рис.1), откладывая по оси абсцисс энтропию, а по оси ординат температуру. Вычислить с помощью этого график КПД цикла.

Решение.

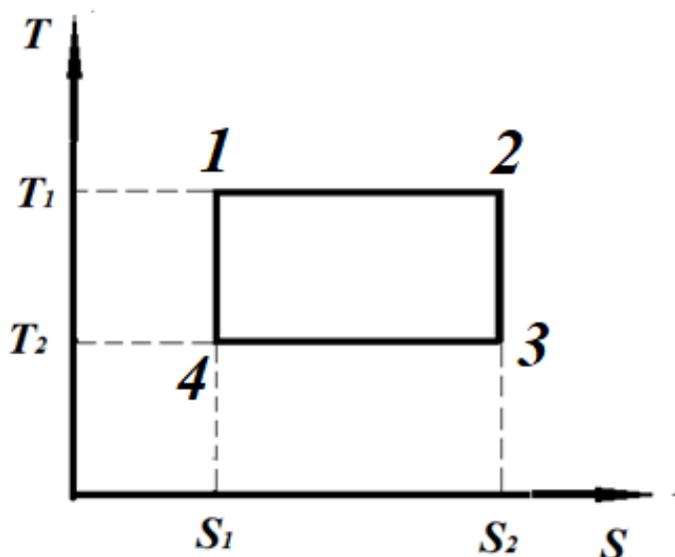


Рис.1

Если откладывать на графике по оси ординат температуру T , а по оси абсцисс энтропию S , то цикл Карно, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, будет иметь вид прямоугольника (см рис.1). На этом рисунке процессы $1-2$ и $3-4$ – это изотермы при температурах T_1 и T_2 , соответственно, а процессы $2-3$ и $4-1$ – это адиабаты.

Воспользуемся формулой (9) и напишем значения для энтропии в точках 1 , 2 , 3 и 4 цикла Карно. Тогда:

в (\cdot) 1 : примем S_1 и T_1 ;

в (\cdot) 2 : $S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = S_1 + \frac{Q_{12}}{T_1}$, $T = T_1$;

в (\cdot) 3 : $S_3 = S_2$, $T = T_2$;

в (\cdot) 4 : $S_4 = S_3 + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = S_3 + \frac{Q_{34}}{T_2}$, $S_4 = S_1$, $T = T_2$;

Подсчитаем величины Q_{12} , Q_{34} и работу A , совершенную за цикл, по формуле (2):

$$Q_{12}^+ = (S_2 - S_1)T_1 > 0, \text{ т.е. на изотерме } 1-2 \text{ тело получает тепло,}$$

$Q_{34}^- = (S_4 - S_3)T_2 = (S_1 - S_2)T_2 < 0$, т.е. на изотерме $3-4$ тело отдает тепло,

$$A = Q_{12}^+ + Q_{34}^- = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2), \quad (\Delta U = 0 \Rightarrow Q = A).$$

Для вычисления КПД цикла Карно воспользуемся формулой (18) и получим:

$$\eta = \frac{A}{Q_{12}^+} = \frac{(S-S_1)(T_1-T_2)}{(S_2-S_1)T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Задача 2.

Тепловые машины с произвольным веществом в качестве рабочего тела совершают обратимые термодинамические циклы, представленные на рис. 2а и 2б. Выразить КПД этих циклов через максимальную T_1 и минимальную T_2 температуры газов.

Решение.

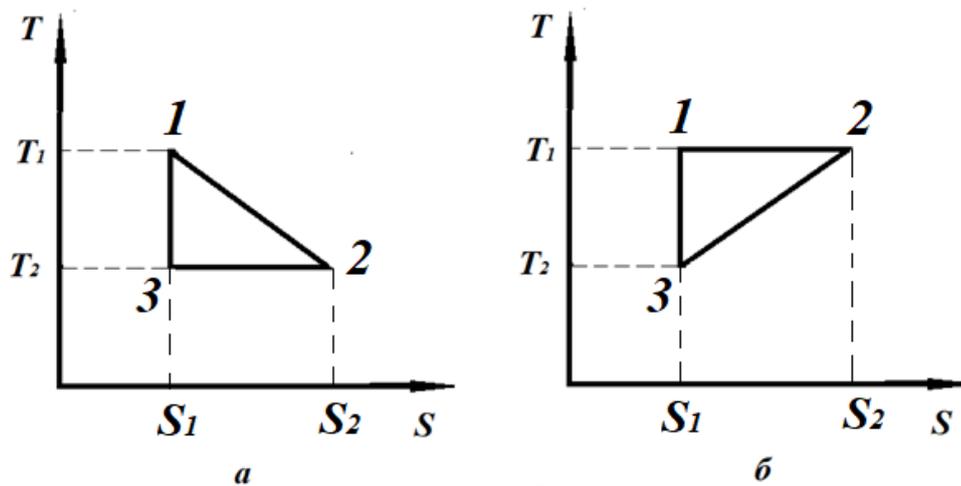


Рис.2

а) Тепловая машина с произвольным веществом совершает обратимый цикл, изображенный на рис. 2а. Очевидно, что при обратимом цикле $Q = A$. С другой стороны, при обратимом цикле из равенства (8) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ следует:

$$Q = \oint TdS. \quad (2.1)$$

Из рисунка видно, что процесс 2-3 совершается при постоянной температуре, а процесс 3-1 при постоянной энтропии, так что интеграл (2.1) представляет собой площадь треугольника 123. Следовательно,

$$Q = \oint TdS = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)(S_2 - S_1), \quad (\Delta U = 0 \Rightarrow Q = A).$$

Система получает тепло Q_{12} , совершая переход 1-2, потому что только в ходе этого процесса приращение энтропии больше нуля:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} > 0.$$

Тогда:

$$Q_{12} = \int_1^2 T dS. \quad (2.2)$$

Интеграл (2.2) представляет собой площадь под прямой 1-2 на графике (рис. 2а). Это площадь трапеции 1, 2, S_2 и S_1 , равная

$$Q_{12} = \frac{1}{2}(S_2 - S_1)(T_1 + T_2) > 0.$$

Тогда коэффициент полезного действия тепловой машины (формула (18)) равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}.$$

б) Тепловая машина с произвольным веществом совершает обратимый цикл, изображенный на рис. 2б. Используя аналогичные рассуждения, получаем, что

$$A = \frac{1}{2}(T_1 - T_2)(S_2 - S_1),$$

$$Q_{12} = \int_1^2 T dS = T_1(S_2 - S_1) > 0.$$

Тогда коэффициент полезного действия тепловой машины равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_{12}} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}.$$

Задача 3.

Найти выражение для энтропии ν молей идеального газа.

Решение.

Для вычисления энтропии ν молей идеального газа воспользуемся выражением (9):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T}, \quad (3.1)$$

где (см. формулы (1), (3) и (4)):

$$dU = \nu C_V dT; \quad dA = p dV; \quad pV = \nu RT. \quad (3.2)$$

Подставим (3.2) в (3.1). Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то интеграл легко берется, и тогда:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 p \frac{dV}{T} = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$S_2 - S_1 = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.3)$$

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}(\nu). \quad (3.4)$$

Выражение (3.4) было получено в предположении, что число молекул в газе остается постоянным. Поэтому *аддитивная постоянная в выражении для энтропии может зависеть от числа частиц в газе*. Эту постоянную следует определить так [1], чтобы энтропия S была пропорциональна числу частиц газа или, что то же самое, числу молей

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + \text{const}) \quad (3.5)$$

или

$$S = \frac{N}{N_A} (C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + \text{const}). \quad (3.6)$$

В обоих выражениях аддитивная постоянная в скобках уже не зависит от числа частиц газа. Формулы (3.5) и (3.6) применимы к идеальным газам не только с постоянным, но и с переменным числом частиц.

Задача 4.

Найти изменение энтропии моля идеального газа при изохорическом, изотермическом и изобарическом процессах.

Решение.

Для нахождения изменения энтропии воспользуемся формулой (3.3) из предыдущей задачи:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.1)$$

и применим её для различных процессов.

1) Изохорический процесс: ($V = \text{const}$, $\frac{P}{T} = \text{const}$, $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (4.2)$$

2) Изотермический процесс: ($T = \text{const}$, $PV = \text{const}$, $P_1 V_1 = P_2 V_2$)

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (4.3)$$

3) Изобарический процесс: ($p = \text{const}$, $\frac{V}{T} = \text{const}$, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.4)$$

Задача 5.

Найти увеличение энтропии ΔS идеального газа массы M , занимающего объём V_1 , при расширении его в пустоту до объёма V_2 .

Решение.

Расширение газа в пустоту – процесс необратимый. Однако, начальное и конечное состояния системы равновесны и, следовательно, характеризуются определёнными значениями параметров V_1 , T_1 и V_2 , T_2 . Поэтому изменение энтропии мы можем сосчитать по любому обратимому процессу, связывающему эти состояния. Таким обратимым процессом в данной задаче является изотермический процесс, поскольку при расширении газа в пустоту работа не совершается и, следовательно, температура не изменяется:

$$A = 0, \text{ а если } Q = 0, \text{ то } \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 .$$

(см. формулы (2) и (5))

Поскольку энтропия есть функция состояния системы, то её изменение при расширении газа в пустоту от объёма V_1 до объёма V_2 будет таким же, как и при обратимом изотермическом процессе.

Для изотермического процесса:

$$\delta Q = \delta A = p dV \quad (dU = 0), \quad \delta Q = \nu \frac{RT}{V} dV .$$

Тогда по формуле (9):

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q}{T} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 .$$

Энтропия возросла, так как процесс расширения газа в пустоту является необратимым.

Задача 6.

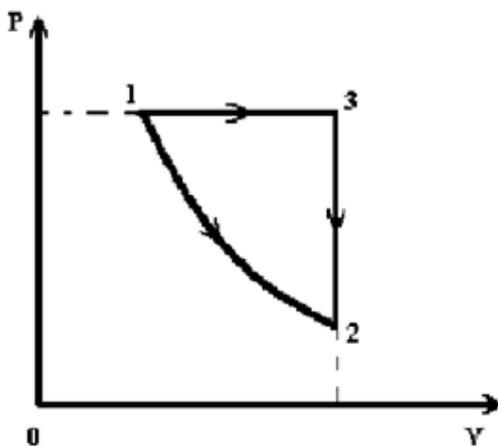


Рис.3

На рис.3 показаны два способа, переводящие идеальный газ из состояния 1 в состояние 2. Показать, что приращение энтропии ΔS в обоих случаях одинаково.

Решение.

Подсчитаем изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 по двум различным путям: первый путь – по

изотерме 1-2; второй путь – по изобаре 1-3 и по изохоре 3-2.

1. На изотерме 1-2 $dU = 0$, следовательно, $\delta Q = pdV$ (3).

Тогда из (9):

$$\Delta S = \frac{Q_{12}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 .$$

2. На изобаре 1-3 система также получает тепло $\delta Q = C_p dT > 0$ и, используя (9):

$$\Delta S_{13} = \int_1^3 \frac{\delta Q}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_3}{T_1} > 0 .$$

3. На изохоре 3-2 система отдаёт тепло $\delta Q = C_v dT < 0$, охлаждается до первоначальной температуры и из (9):

$$\Delta S_{32} = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_3}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_3} < 0 .$$

Учтем, что $T_2 = T_1$, а $T_3 > T_1$. Тогда,

$$\Delta S_{32} = -C_v \ln \frac{T_3}{T_1} < 0 .$$

Полученное выражение показывает, что изменение энтропии в ходе процесса 3-2 отрицательно.

Полное приращение энтропии в результате этих двух процессов будет:

$$\Delta S = \Delta S_{13} + \Delta S_{32} = C_p \ln \frac{T_3}{T_1} - C_v \ln \frac{T_3}{T_1} = (C_p - C_v) \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{T_3}{T_1} .$$

На изобаре:

$$\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_3}{V_2} \rightarrow \frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} .$$

Следовательно, полное изменение энтропии получится точно таким же, как и в результате изотермического процесса:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Этого результата и следовало ожидать, поскольку энтропия является функцией состояния системы и ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы.

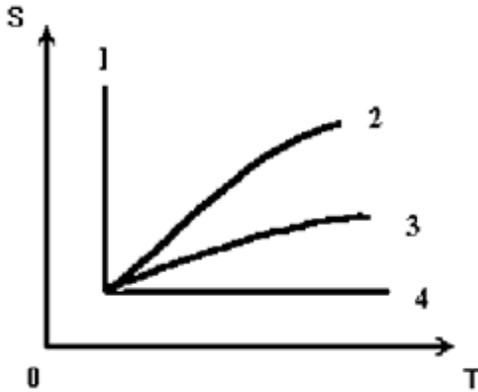
Задача 7.

Из начального состояния 0 газ переходит в другие равновесные состояния 1, 2, 3, 4 в результате различных политропических процессов: изотермического, изобарического, изохорического и адиабатического. На рис.4 в координатах S, T изображены графики соответствующих процессов. Какой график какому процессу соответствует?

Решение.

Для решения задачи воспользуемся определением изменения энтропии (см. формулу (9)):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T}.$$

**Рис.4**

Прямая $0-1$ на рисунке соответствует изотермическому процессу, так как она параллельна оси ординат ($T = Const.$). Прямая $0-4$ изображает процесс без изменения энтропии, то есть процесс адиабатический. Из кривых $0-2$ и $0-3$ большему приращению энтропии соответствует кривая $0-2$.

Изображаемый кривой $0-2$ процесс потребует для нагревания до одной и той же температуры большего тепла, чем процесс $0-3$. Из

двух процессов (изохорного и изобарного) большей теплоты потребует изобарный процесс, так как он связан с совершением работы. Таким образом, процесс $0-2$ – это изобарный процесс, а процесс $0-3$ – процесс изохорический.

Задача 8.

Вычислить изменение внутренней энергии и энтропии одного моля идеального одноатомного газа, а также количество поглощённого тепла при расширении газа по политропе $PV^3 = const$ от объёма $V_1 = 1$ л и давления $p_1 = 20$ атм до $V_2 = 3$ л. Температура во время процесса такова, что для молярной теплоёмкости можно принять $C_V = \frac{3}{2}R$.

Решение.

1) Вычислим изменение внутренней энергии, воспользовавшись выражениями (5) и (1):

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2V_2 - p_1V_1).$$

$$(p_1V_1 = RT_1 \text{ и } p_2V_2 = RT_2)$$

Следовательно,

$$\Delta U = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{3}{2} \left(p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^3 V_2 - p_1 V_1 \right) = -\frac{3}{2} p_1 V_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (8.1)$$

так как по условию задачи:

$$p_1 V_1^3 = p_2 V_2^3 \text{ и } p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^3. \quad (8.2)$$

2) Вычислим изменение энтропии идеального газа, совершающего квазистатический процесс, воспользовавшись формулой (3.3) (см. задачу №3):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8.3)$$

Найдем соотношение между температурами и объемами, используя формулы (1) и (8.2):

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^3 \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2. \quad (8.4)$$

Подставим (8.4) в (8.3) и получим:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 + R \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= -\frac{3}{2} R \cdot 2 \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = -3R \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = -2R \ln \frac{V_2}{V_1}, \\ \Delta S &= -2R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

3) Вычислим количество поглощенного идеальным газом тепла при расширении по политропе, воспользовавшись выражением (2):

$$Q = \Delta U + A.$$

Работу для политропического процесса находим по формуле (6) с использованием выражения (8.2) (n – показатель политропы, $n = 3$):

$$\begin{aligned} A &= \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{2} p_1 V_1 \left[1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^3 \frac{V_2}{V_1} \right] = \\ &= \frac{1}{2} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Окончательно,

$$Q = -\frac{3}{2} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right] = -p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right].$$

Получим численные значения ΔU , ΔS и Q :

$$\Delta U = -\frac{3}{2} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot [1 - (1/3)^2] \approx -2,7 \cdot 10^3 \text{ (Дж / моль)} \approx -645 \text{ (кал / моль)};$$

$$\Delta S = -2 \cdot 8,314 \cdot \ln 3 \approx -2 \cdot 8,314 \cdot 1,099 \approx -18,3 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)} \approx -4,4 \text{ (кал / моль} \cdot \text{K)};$$

$$Q \approx -1.8 \cdot 10^3 \text{ (Дж / моль) } \approx -430 \text{ (кал/моль) } .$$

Таким образом, система не поглощает тепло, а отдает его.

Задача 9.

При некотором политропическом процессе давление и объём определённой массы кислорода меняются от $p_1 = 4 \text{ атм}$ и $V_1 = 1 \text{ л}$ до $p_2 = 1 \text{ атм}$ и $V_2 = 2 \text{ л}$. Температура в начале процесса $T_1 = 500 \text{ К}$. Какое количество тепла получил кислород от окружающей среды. Насколько изменилась энтропия и внутренняя энергия газа?

Решение.

Ответим сначала на вопрос, чему равняется показатель политропы n , характеризующий тот политропический процесс, который описан в условии задачи.

Связь между термодинамическими параметрами P и V для политропического процесса выглядит следующим образом [2]:

$$pV^n = \text{const}, \quad p_1 V_1^n = p_2 V_2^n. \quad (9.1)$$

Подставим в (9.1) значения давления и объема из условия задачи, и из равенства левой и правой части найдем величину n :

$$4 \cdot 1 = 1 \cdot 2^n \rightarrow n = 2.$$

Учитывая соотношение между температурой и объёмом при политропическом процессе $TV^{n-1} = \text{const}$ [2], для данного процесса получим:

$$TV = \text{const} \text{ или } T_1 V_1 = T_2 V_2. \quad (9.2)$$

Воспользуемся формулами (5) и (9.2) и найдем изменение внутренней энергии кислорода:

$$\Delta U = \nu C_V (T_2 - T_1) = \nu C_V T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right), \quad (9.3)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$ (для кислорода $C_V = 5/2 R$, $C_p = C_V + R = 7/2 R$).

Воспользуемся формулами (6) и (9.1) и найдем работу, совершенную кислородом в этом процессе:

$$A = \frac{\nu R}{n-1} (T_1 - T_2) = p_1 V_1 - p_2 V_2 = p_1 V_1 \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} \right) = p_1 V_1 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right), \quad (9.4)$$

$$\text{так как } p_1 V_1^2 = p_2 V_2^2 \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1^2}{V_2^2}.$$

Найдем количество тепла (2), которое кислород получил от окружающей среды:

$$Q = \Delta U + A. \quad (9.5)$$

Подставим выражения (9.3) и (9.4) в (9.5):

$$Q = \frac{5}{2} p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) + p_1 V_1 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) = \frac{5}{2} p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) - p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) = \frac{3}{2} p_1 V_1 \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right). \quad (9.6)$$

Поскольку процесс изменения термодинамических параметров кислорода был квазистатическим, то для определения изменения энтропии воспользуемся формулой (3.3) из задачи № 3:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{V_1}{V_2} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \left(\frac{5}{2} \ln \frac{V_1}{V_2} - \ln \frac{V_1}{V_2} \right) = \\ &= -\frac{3}{2} \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{3}{2} \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

Окончательно,

$$\Delta S = -\frac{3}{2} \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{3}{2} \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.7)$$

Выполним численный расчет:

$$1) \quad \Delta U = \frac{5}{2} \cdot 4 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \approx -5 \cdot 10^2 (\text{Дж}) \approx -119 (\text{Кал}),$$

$$2) \quad Q = \frac{3}{2} \cdot 4 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \approx -3 \cdot 10^2 (\text{Дж}) \approx -72 (\text{Кал}),$$

$$3) \quad \Delta S = -\frac{3}{2} \cdot \frac{4 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{500} \ln \frac{2}{1} \approx -0,83 (\text{Дж/К}) \approx -0,20 (\text{Кал/К}).$$

Задача 10.

В двух сосудах одного и того же объёма находятся различные идеальные газы. Масса газа в первом сосуде M_1 , во втором – M_2 ; давления газов и их температуры одинаковы. Сосуды соединили друг с другом, и начался процесс диффузии. Определить суммарное изменение ΔS энтропии рассматриваемой системы, если относительная молекулярная масса первого газа μ_1 , а второго μ_2 .

Решение.

Согласно теореме Гиббса [1] энтропия смеси идеальных газов, разных по химической природе, но не реагирующих друг с другом, равна сумме энтропий обоих газов в отдельности, вычисленных в предположении, что каждый из них занимает весь объём смеси.

Процесс диффузии необратим. Однако, нам известно, что начальное и конечное состояния системы равновесны и, следовательно, характеризуются определенными значениями параметров V_1, T_1 и V_2, T_2 . Поэтому изменение энтропии мы можем сосчитать по любому обратимому процессу, связывающему эти состояния, то есть по формуле (9).

Обозначим через $\Delta S^{(1)}$ и $\Delta S^{(2)}$ значения изменения энтропии одного и другого газа при переходе из начального состояния (1) в конечное состояние (2). Тогда значение изменения энтропии $\Delta S^{(1)}$ для одного газа будет:

$$\Delta S^{(1)} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M_1}{\mu_1} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{M_1}{\mu_1} R \frac{dV}{V} = \frac{M_1}{\mu_1} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M_1}{\mu_1} R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Аналогично, для второго газа получим:

$$\Delta S^{(2)} = \frac{M_2}{\mu_2} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M_2}{\mu_2} R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Будем считать, что процесс диффузии происходит в теплоизолированных сосудах, тогда $Q = 0$. Так как газы идеальные, то можно считать, что каждый из них расширяется из своего объема в другой как в пустоту, не «замечая» друг друга. Работа газами в этом процессе не совершается $A = 0$. Следовательно, из (2) и (5) следует, что $\Delta U = 0$, $U_1 = U_2$ и $T_2 = T_1$.

Теперь находим суммарное изменение энтропии ΔS при заданных начальных условиях $V_2 = 2V_1$:

$$\Delta S = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} \right) R \ln 2.$$

Следует обратить внимание на то, что полученное значение $\Delta S > 0$, поскольку рассмотренный нами процесс является необратимым.

Задача 11.

Два баллона с объемами $V = 1$ л каждый соединены трубкой с краном. В одном из них находится водород при давлении 1 атм. и температуре $t_1 = 20^\circ\text{C}$, в другом гелий при давлении 3 атм. и температуре $t_2 = 100^\circ\text{C}$. Найти изменение энтропии системы ΔS после открытия крана и достижения равновесного состояния. Стенки баллонов и трубки обеспечивают полную теплоизоляцию газов от окружающей среды.

Решение.

Для решения этой задачи воспользуемся теоремой Гиббса [1], как и в предыдущей задаче № 10. Исходя из этой теоремы, изменение энтропии системы ΔS после открытия крана будет равняться сумме изменения энтропии водорода $\Delta S'$ и изменения энтропии гелия $\Delta S''$:

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S''. \quad (11.1)$$

Энтропия является функцией состояния, и ее изменение зависит только от начального и конечного состояния. По условию задачи начальное и конечное состояния системы, состоящей из смеси водорода и гелия, равновесны. Исходя из этого, найдем изменение энтропии водорода $\Delta S'$ следующим способом (см. задачу № 3):

$$\begin{aligned} \Delta S' &= S'_2 - S'_1, \\ S'_1 &= \nu_1 \left(C_V \ln T_1 + R \ln \frac{V}{\nu_1} + const \right) \\ S'_2 &= \nu_1 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_1} + const \right) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta S' &= S'_2 - S'_1, \\ S'_1 &= \nu_1 \left(C_V \ln T_1 + R \ln \frac{V}{\nu_1} + const \right) \\ S'_2 &= \nu_1 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_1} + const \right) \right\} \Rightarrow \Delta S' = 5/2 \nu_1 R \ln \frac{T}{T_1} + \nu_1 R \ln 2. \quad (11.2)$$

(для водорода: $C_V = \frac{5}{2} R$)

Далее, найдем изменение энтропии гелия $\Delta S''$ таким же способом (см. задачу № 3):

$$\begin{aligned} \Delta S'' &= S''_2 - S''_1 \\ S''_1 &= \nu_2 \left(C_V \ln T_2 + R \ln \frac{V}{\nu_2} + const \right) \\ S''_2 &= \nu_2 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_2} + const \right) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta S'' &= S''_2 - S''_1 \\ S''_1 &= \nu_2 \left(C_V \ln T_2 + R \ln \frac{V}{\nu_2} + const \right) \\ S''_2 &= \nu_2 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{2V}{\nu_2} + const \right) \right\} \Rightarrow \Delta S'' = 3/2 \nu_2 R \ln \frac{T}{T_2} + \nu_2 R \ln 2. \quad (11.3)$$

(для гелия: $C_V = \frac{3}{2} R$)

Подставим выражения (11.2) и (11.3) в (11.1) и получим:

$$\Delta S = 5/2 \nu_1 R \ln \frac{T}{T_1} + 3/2 \nu_2 R \ln \frac{T}{T_2} + R \ln 2 (\nu_1 + \nu_2) \quad (11.4)$$

или

$$\Delta S = R(\nu_1 + \nu_2) \ln 2 - \frac{R}{2} (5\nu_1 \ln T_1 + 3\nu_2 \ln T_2) + \frac{R}{2} (5\nu_1 + 3\nu_2) \ln T. \quad (11.5)$$

Таким образом, чтобы найти ΔS по формуле (11.5), необходимо определить конечную температуру T системы после установления равновесного состояния, а также количества вещества водорода ν_1 и гелия ν_2 .

Для нахождения T применим закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) к системе газов при переходе из начального состояния в конечное (2):

$$Q = \Delta U + A.$$

При этом из-за отсутствия теплообмена количество теплоты $Q = 0$. Работа A в процессе диффузии также равна нулю, и, следовательно, суммарное изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$. Уточним, что

$$\Delta U = \Delta U' + \Delta U'' = 0 \Rightarrow \Delta U' = -\Delta U'',$$

где $\Delta U'$ – изменение внутренней энергии водорода, $\Delta U''$ – изменение внутренней энергии гелия.

Используя формулу (5) для вычисления внутренней энергии водорода и гелия, получим:

$$\frac{5}{2}R\nu_1(T - T_1) = \frac{3}{2}R\nu_2(T_2 - T),$$

$$5T\nu_1 - 5T_1\nu_1 = 3T_2\nu_2 - 3T\nu_2,$$

$$T(5\nu_1 + 3\nu_2) = 3T_2\nu_2 + 5T_1\nu_1.$$

И, окончательно:

$$T = \frac{3T_2\nu_2 + 5T_1\nu_1}{5\nu_1 + 3\nu_2}. \quad (11.6)$$

Для нахождения величин ν_1 и ν_2 применим закон Клапейрона – Менделеева (1):

$$pV = \frac{m}{\mu}RT = \nu RT.$$

Выражения для ν_1 и ν_2 примут следующий вид:

$$\nu_1 = \frac{p_1V}{RT_1} \quad \text{и} \quad \nu_2 = \frac{p_2V}{RT_2}. \quad (11.7)$$

Подсчитаем значения величин ν_1 , ν_2 , T и ΔS :

$$\nu_1 = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8.3 \cdot 293} \approx 0,040,$$

$$\nu_2 = \frac{3 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8.3 \cdot 373} \approx 0,097,$$

$$T = \frac{3 \cdot 373 \cdot 0,097 + 5 \cdot 293 \cdot 0,040}{5 \cdot 0,040 + 3 \cdot 0,097} \approx 341(K) \approx 68^\circ(C),$$

$$\Delta S = 8.3 \cdot (0,040 + 0,097) \cdot \ln 2 - 0,5 \cdot 8,3(5 \cdot 0,040 \cdot \ln 293 + 3 \cdot 0,097 \cdot \ln 373) + 0,5 \cdot 8,3(0,040 + 3 \cdot 0,097) \cdot \ln 341 \approx 0,790(\text{Дж/К}) \approx 0,19(\text{кал/К}).$$

Задача 12.

Теплоизолированный цилиндрический сосуд разделён поршнем пренебрежимо малой массы на две равные части. По одну сторону поршня находится идеальный газ с массой M_1 , относительной молекулярной массой μ и молярными теплоёмкостями C_p и C_V , независящими от температуры, а по другую сторону поршня создан высокий вакуум. Начальная температура и давление газа T_0 и P_0 . Поршень отпускают, и он, свободно двигаясь, даёт возможность газу заполнить весь объём цилиндра. После этого, постепенно увеличивая давление на поршень, медленно доводят объём газа до первоначальной величины. Найти изменение внутренней энергии и энтропии газа при таком процессе.

Решение.

Суммарный процесс, который совершил идеальный газ при расширении и последующем сжатии, можно разбить на два отдельных процесса. Первый – это расширение газа в пустоту, и второй – адиабатическое сжатие.

Для удобства решения задачи запишем (в виде схемы), как менялись термодинамические параметры, энтропия S и внутренняя энергия U в этих процессах.

1-е состояние (начальное): T_0, P_0, V_0, U_0, S_0 ;

2-е состояние (после расширения): $T_0, \frac{P_0}{2}, 2V_0, U_0, S$;

3-е состояние (после сжатия): T, P, V_0, U, S .

Процесс $2 \rightarrow 3$ – адиабатическое сжатие (процесс квазистатический) и, следовательно, для вычисления энтропии можно воспользоваться формулой (9):

$$\Delta S_{23} = \int_2^3 \frac{\delta Q_{23}}{T} = 0, \text{ т.к. } (\delta Q_{23} = 0).$$

Изменение внутренней энергии в этом процессе равняется (5):

$$\Delta U_{23} = U - U_0 = \frac{m}{\mu} C_V (T - T_0).$$

Подсчитаем температуру газа после адиабатического сжатия, используя следующее соотношение между температурой и объёмом: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ [2]. Тогда:

$$\left. \begin{aligned} T_0(2V_0)^{\gamma-1} &= TV_0^{\gamma-1} \\ \frac{T}{T_0} &= \frac{(2V_0)^{\gamma-1}}{V_0^{\gamma-1}} = 2^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T = T_0 2^{\gamma-1} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_V}).$$

Таким образом,

$$\Delta U_{23} = U - U_0 = \frac{m}{\mu} C_V (T - T_0) = \frac{m}{\mu} C_V T_0 (2^{\gamma-1} - 1).$$

Процесс $1 \rightarrow 2$ – процесс расширения газа в пустоту, т.е. необратимый процесс. Для вычисления ΔS_{12} сопоставим этому процессу квазистатический изотермический процесс (см. задачу № 5), тогда по формуле (4.3) получим:

$$\Delta S_{12} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{2V_0}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln 2 = \frac{m}{\mu} C_V (\gamma - 1) \ln 2,$$

т.к. $R = C_V (\gamma - 1)$.

При этом

$$\Delta U_{12} = 0 \quad (T = \text{const}).$$

Окончательно, для всего процесса получаем:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = \frac{m}{\mu} C_V (\gamma - 1) \ln 2,$$

$$\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} = \frac{m}{\mu} T_0 (2^{\gamma-1} - 1).$$

Поскольку энтропия является функцией состояния и ее изменение зависит только от начального и конечного состояния, то найдем ΔS еще и следующим способом (см задача № 3):

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = S_3 - S_1 \\ S_1 = \nu \left(C_V \ln T_0 + R \ln \frac{V_0}{\nu} + const \right) \\ S_3 = \nu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V_0}{\nu} + const \right) \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T}{T_0} = \frac{m}{\mu} C_V (\gamma - 1) \ln 2.$$

Задача 13.

Идеальный одноатомный газ в количестве $\nu = 10$ молей, находящийся при температуре $T_1 = 300$ К, расширяется без подвода и отдачи тепла в пустой сосуд через турбину, необратимым образом совершив работу (рис. 5). После установления равновесия температура газа понижается до $T = 200$ К. После этого газ квазистатически сжимается: сначала изотермически, а затем адиабатически, возвращаясь в первоначальное состояние. При этом сжатии затрачивается работа $A = 15$ кДж. Найти изменение энтропии газа при расширении.

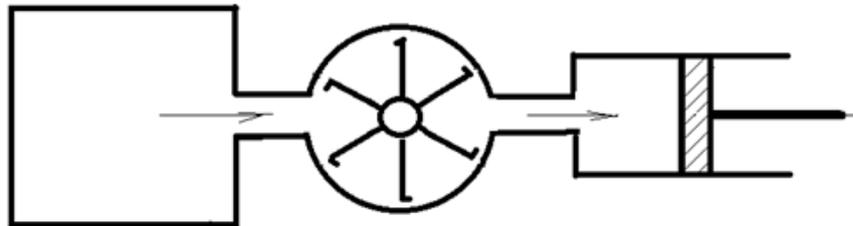


Рис.5

Решение.

Прямой процесс расширения газа через турбину является *необратимым* процессом, и мы не можем для вычисления энтропии воспользоваться формулой (9). Напротив, процесс сжатия является квазистатическим, так как сначала газ сжимается изотермически, а затем адиабатически. Энтропия – это функция состояния, поэтому её приращение зависит только от начального и конечного состояний. Учитывая это, мы можем сначала найти приращение энтропии при сжатии, то есть при

переходе газа из конечного состояния в первоначальное $\Delta S_{2 \rightarrow 1} = S_1 - S_2$. Тогда при расширении газа (то есть при прямом процессе) изменение энтропии будет равняться:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\Delta S_{2 \rightarrow 1}.$$

Рассмотрим обратный квазистатический процесс. Изменение энтропии равно (9):

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = S_1 - S_2 = \int_{uz} \frac{\delta Q}{T} + \int_{ad} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{uz}}{T},$$

а первое начало термодинамики (2) для этого процесса будет выглядеть следующим образом:

$$Q = Q_{uz} = \Delta U - A = \nu C_V (T_1 - T) - A,$$

Q_{uz} – это тепло, которое система получила при сжатии, т.к. $Q_{ad} = 0$,

A – работа при сжатии (имеет отрицательное значение),

T_1 – температура в конце процесса сжатия,

T – температура в начале процесса сжатия.

Тогда:

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = S_1 - S_2 = \frac{\nu C_V (T_1 - T)}{T} - \frac{A}{T},$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{A}{T} - \frac{\nu C_V (T_1 - T)}{T}.$$

Подсчитаем величину $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$: ($C_V = \frac{3}{2}R$)

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{15 \cdot 10^3}{200} - \frac{10 \cdot 3 \cdot 8.3 \cdot 100}{200 \cdot 2} \approx 13 \text{ (Дж/К)}.$$

Задача 14.

В расположенном горизонтально теплоизолированном жестком цилиндре может перемещаться поршень, по одну сторону от которого находятся $\nu = 2$ моля двухатомного идеального газа, а по другую – вакуум.

Между поршнем и дном цилиндра находится пружина (рис.6).

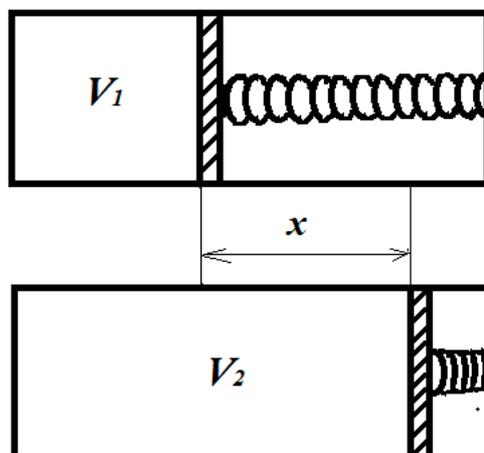


Рис.6

В начальный момент поршень закреплен, а пружина не деформирована (верхний рис.6). Затем поршень освобождают. После установления равновесия объем газа увеличился в $n=2$ раза (нижний рис.6). Определить изменение энтропии газа. При расчете пренебречь трением, а также

теплоемкостями цилиндра, поршня и пружины. Считать, что к деформациям пружины применим закон Гука.

Решение.

Для нахождения изменения энтропии газа нужно знать, как изменились объем и температура газа. Воспользуемся следующими соображениями.

После освобождения поршня газ, находящийся в теплоизолированном жестком цилиндре, расширяется, сжимая пружину. Этот процесс идет до установления равновесия, при котором объем газа увеличивается в 2 раза. Применим к этому процессу первое начало термодинамики (2):

$$Q = \Delta U + A, \quad (14.1)$$

$$0 = \nu C_V(T_2 - T_1) + A. \quad (14.2)$$

Поскольку к деформации пружины применим закон Гука, работа газа по сжатию пружины будет определяться через потенциальную энергию сжатой пружины:

$$W_{\text{пот}} = \frac{kx^2}{2},$$

где x – изменение линейных размеров пружины.

Тогда:

$$A = \frac{kx^2}{2} = \frac{k(V_2 - V_1)^2}{2S^2}, \quad (14.3)$$

где V_1 – начальный объем газа, V_2 – конечный объем газа, S – площадь поршня.

Поставляем выражение (14.3) в (14.2) и получаем:

$$0 = \nu C_V(T_2 - T_1) + \frac{k(V_2 - V_1)^2}{2S^2}, \quad (14.4)$$

$$\nu C_V(T_1 - T_2) = \frac{k(V_2 - V_1)^2}{2S^2}. \quad (14.5)$$

Воспользуемся уравнением Клапейрона-Менделеева (1) для описания состояния газа после расширения:

$$p_2 V_2 = \nu R T_2. \quad (14.6)$$

При равновесии давление газа p_2 будет равняться отношению силы сжатой пружины к ее площади:

$$p_2 = \frac{kx}{S} = \frac{V_2 - V_1}{S} \cdot \frac{k}{S}. \quad (14.7)$$

Подставим (14.7) в (14.6):

$$\frac{k(V_2 - V_1)}{S^2} \cdot V_2 = \nu R T_2,$$

$$\frac{k}{S^2} = \frac{\nu R T_2}{V_2(V_2 - V_1)}. \quad (14.8)$$

И далее, подставим (14.8) в (14.5):

$$C_V(T_1 - T_2) = \frac{RT_2(V_2 - V_1)}{2V_2}.$$

Тогда:

$$\begin{aligned} C_V \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) &= \frac{R}{2} \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right), \\ \frac{T_1}{T_2} &= \frac{R}{2C_V} \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + 1. \end{aligned} \quad (14.9)$$

В выражение (14.9) подставим $C_V = \frac{R}{\gamma-1}$ и получим:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\gamma-1}{2} \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) + 1. \quad (14.10)$$

Поскольку энтропия является функцией состояния и ее изменение зависит только от начального и конечного состояния, то найдем ΔS следующим способом (см. задача № 3):

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \nu \left(C_V \ln T_1 + R \ln \frac{V_1}{\nu} + const \right) \\ S_2 &= \nu \left(C_V \ln T_2 + R \ln \frac{V_2}{\nu} + const \right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = \nu \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Для двухатомного идеального газа: $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_p = \frac{7}{2}R$ и $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$.

Отсюда следует, что:

$$\Delta S = \nu R \left(5/2 \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln n \right). \quad (14.11)$$

Подсчитаем величины $\frac{T_1}{T_2}$ и ΔS :

$$\begin{aligned} \frac{T_1}{T_2} &= \frac{\frac{7}{5}-1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \right) + 1 = 1.1, \\ \Delta S &= 2 \cdot 8.314 \cdot \left(\frac{5}{2} \ln \frac{1}{1.1} + \ln 2 \right) \approx 7.6 \text{ (Дж/К)} \approx 1.8 \text{ (кал/К)}. \end{aligned}$$

Задача 15.

Два тела «А» и «В», нагретые до разных температур, помещены в жесткую адиабатическую оболочку и приведены в тепловой контакт друг с другом. Тепло переходит от более нагретого тела «А» к менее нагретому телу «В», пока температуры обоих тел не сравняются. Показать, что при этом процессе энтропия системы «А + В» увеличивается.

Решение.

Тела «А» и «В» могут обмениваться теплом и совершать работу друг над другом. Для каждого из тел можно записать уравнение первого начала термодинамики (3):

$$\delta Q_A = dU_A + \delta A_A, \quad (15.1)$$

$$\delta Q_B = dU_B + \delta A_B, \quad (15.2)$$

где:

δQ_A – количество теплоты, которое получает тело «А» от тела «В»;

δQ_B – количество теплоты, которое получает тело «В» от тела «А»;

dU_A – изменение внутренней энергии тела «А»;

dU_B – изменение внутренней энергии тела «В»;

δA_A – работа, которую совершает сила, действующая со стороны тела «А» на тело «В»;

δA_B – работа, которую совершает сила, действующая со стороны тела «В» на тело «А».

Поскольку силы действия и противодействия равны и оболочка жесткая:

$$\delta A_A = -\delta A_B. \quad (15.3)$$

Поскольку оболочка адиабатическая:

$$\delta Q_A = -\delta Q_B. \quad (15.4)$$

Из равенств (15.1), (15.2), (15.3), (15.4) следует, что $dU_A = -dU_B$.

По условию задачи в начале температура тела «А» T_A была выше температуры тела «В» T_B . В процессе выравнивания температур температура T_A уменьшается от начального значения до конечной температуры, общей для тел «А» и «В», температура T_B увеличивается. Очевидно, что в процессе выравнивания температура тела «А» остается выше температуры тела «В»:

$$T_A > T_B. \quad (15.5)$$

В силу второго начала термодинамики в изолированной системе [1,2], состоящей из двух тел, тепло может переходить только от более нагретого тела к менее нагретому, в нашем случае от тела «А» к телу «В». Следовательно: $\delta Q_A < 0$, $\delta Q_B > 0$.

Применим неравенство Клаузиуса [Введение, формула (3)] к телу «А» и к телу «В»:

$$\Delta S_A \geq \int \frac{\delta Q_A}{T_A}, \quad (15.6)$$

$$\Delta S_B \geq \int \frac{\delta Q_B}{T_B}. \quad (15.7)$$

Изменение энтропии $S = S_A + S_B$ системы двух тел «А + В» можно найти, сложив неравенства (15.6) и (15.7) и используя равенство (15.4) $\delta Q_A = -\delta Q_B$:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \geq \int \frac{\delta Q_A}{T_A} + \int \frac{\delta Q_B}{T_B} = \int \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \delta Q_B.$$

Поскольку $\delta Q_B > 0$, а $T_A > T_B$, получаем: $\Delta S \geq 0$, что и требовалось доказать.

Задача 16.

Доказать соотношения:

1. $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V,$
2. $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$

Решение.

Представленные соотношения будут использоваться при решении достаточно важных и интересных задач №17 и №18.

1. Напомним, что любая функция состояния является однозначной функцией двух параметров [1,2]. В свою очередь, основное термодинамическое тождество (10) связывает энтропию S с параметрами p , T , V и внутренней энергией. Поэтому такие величины, как S , V и T (или S , p и T , или S , p и V) связаны функциональным соотношением $f(S, V, T) = 0$. Из него следует [1]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = -1; \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (16.1)$$

Воспользуемся для теплоемкости при постоянном объеме выражением (12):

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (16.2)$$

Подставим (16.2) в (16.1) и получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (16.3)$$

Используем соотношение Максвелла (14): $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$.

Подставим его в (16.3) и получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (16.4)$$

Перепишем выражение (16.4) и подставим в него соотношение Максвелла (16): $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$. В результате имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V.$$

Таким образом, доказали первое соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (16.5)$$

2. Доказательство строится аналогичным образом, но теперь нас интересуют параметры S, p и T , которые связаны функциональным соотношением $f(S, p, T) = 0$. Из него следует [1]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1.$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \quad (16.6)$$

Воспользуемся для теплоемкости при постоянном давлении выражением (13):

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (16.7)$$

Подставим (16.7) в (16.6) и получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \quad (16.8)$$

Используем соотношение Максвелла (15): $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ и подставим его в (16.8):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (16.9)$$

Перепишем соотношение (16.9):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

и подставим в него соотношение Максвелла (17) в виде:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

Тогда:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

Таким образом, доказано второе соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \quad (16.10)$$

Задача 17.

Показать, что при квазистатическом расширении физически однородного тела при постоянном давлении его энтропия возрастает, если температурный коэффициент расширения положителен, и убывает, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

По определению температурный коэффициент расширения при постоянном давлении есть $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ [1].

1. Если $\alpha > 0$, то $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$. Следовательно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p > 0$.

Используя соотношение (16.5)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{c_p}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p,$$

получаем: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p > 0$.

Тогда, если $dV > 0$, то $dS > 0$. Следовательно, при квазистатическом расширении физически однородного тела при постоянном давлении его энтропия возрастает.

2. Если же $\alpha < 0$, то $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$, соответственно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p < 0$.

Тогда из (16.5) получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p < 0.$$

Если $dV > 0$, то $dS < 0$. Этот результат говорит о том, что при отрицательном температурном коэффициенте расширения энтропия уменьшается при увеличении объёма.

Задача 18.

Показать, что при квазистатическом увеличении давления на физически однородное тело при постоянном объёме его энтропия возрастает, если температурный коэффициент давления положителен, и убывает, если этот коэффициент отрицателен.

Решение.

Определим температурный коэффициент давления следующим образом [1]:

$$\lambda = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

1. Если $\lambda > 0$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0$. Следовательно, и $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V > 0$.

Используя выражение (16.10) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{c_V}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$, получаем следующий результат:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V > 0.$$

Тогда, если $dP > 0$, то $dS > 0$. Из этого можно заключить, что при квазистатическом увеличении давления на физически однородное тело при постоянном объёме его энтропия возрастает.

2. Если $\lambda < 0$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V < 0$ и, соответственно, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V < 0$.

Учитывая (16.10), получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V < 0.$$

Тогда, если $dP > 0$, то $dS < 0$. Из этого следует, что при квазистатическом увеличении давления на физически однородное тело при постоянном объеме его энтропия убывает.

Литература.

1. Д. В. Сивухин. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика, М., Наука, Физматлит, 1990, 591 с.
2. М.С. Фриш, В.И. Яковлева. Молекулярная физика. Элементы термодинамики и статистики (Конспект лекций) КМУООУП физ.фак-та СПбГУ, 2007, 215с. ISBN 979-5-98340-167-8
3. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Под ред. Д. В. Сивухина, М., Наука, 1976, 207с.