

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  $\delta Q$  есть приращение тепла и, следовательно, множитель  $1/T$  превращает  $\delta Q$  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  $\nu$  – число молей газа,  $m$  – масса газа,  $\mu$  – 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;  $\Delta U$  – 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,  $\delta Q$  – элементарное количество тепла, полученное системой от внешних тел,  $\delta A$  – элементарная работа, совершенная системой. Символ  $\delta$  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  $\Delta U$   $\nu$  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  $\Delta S$  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  $C_P$ :

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

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

- 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/м<sup>2</sup>, СГС: 1 дина/см<sup>2</sup>);

$V$  – объем, занимаемый газом (СИ: 1 м<sup>3</sup>, СГС: 1 см<sup>3</sup>);

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

$\mu$  – масса одного моля вещества (молярная масса);

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – 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·м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> = 1 Н·м, СГС: 1 эрг = 1 г·см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> = 1 дин·см);

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

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

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы;

$\Delta S$  – 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.

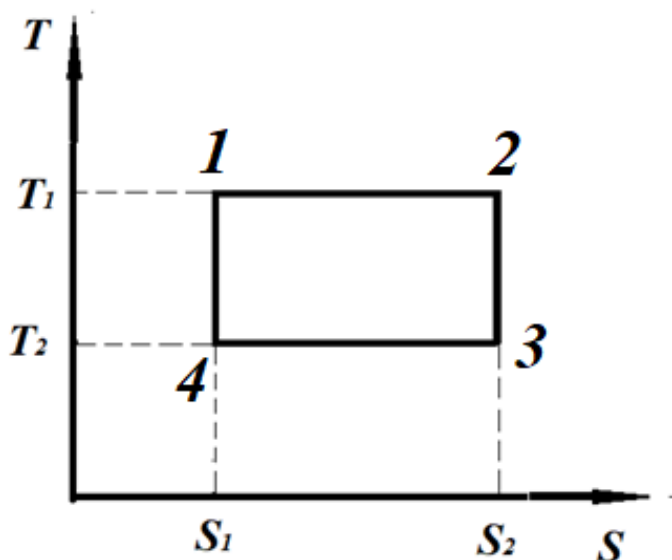


Рис.1

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.

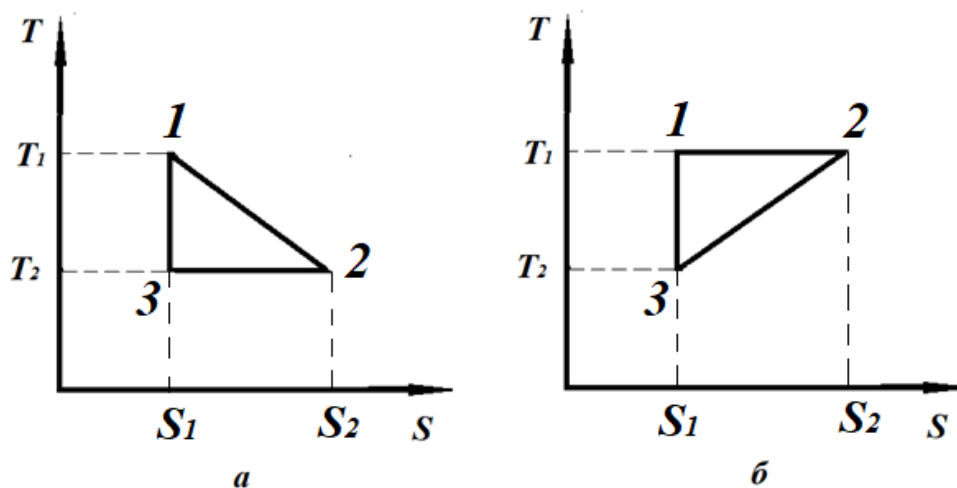


Рис.2

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  $\nu$  молей идеального газа.

### Решение.

Для вычисления энтропии  $\nu$  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  $\Delta S$  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.

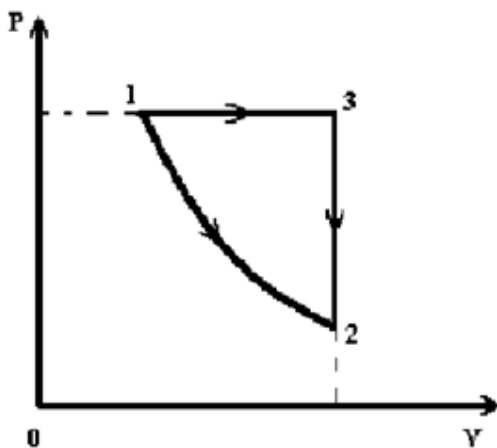


Рис.3

На рис.3 показаны два способа, переводящие идеальный газ из состояния 1 в состояние 2. Показать, что приращение энтропии  $\Delta S$  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.

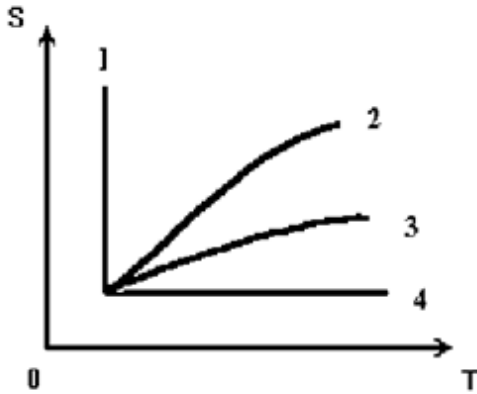
### Задача 7.

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  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  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  $\Delta S$  энтропии рассматриваемой системы, если относительная молекулярная масса первого газа  $\mu_1$ , а второго  $\mu_2$ .

### 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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  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):

$$\Delta S' = S'_2 - S'_1,$$

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

(для водорода:  $C_V = \frac{5}{2} R$ )

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

$$\Delta S'' = S''_2 - S''_1$$

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

(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  $\Delta S$  по формуле (11.5), необходимо определить конечную температуру  $T$  системы после установления равновесного состояния, а также количества вещества водорода  $\nu_1$  и гелия  $\nu_2$ .

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  $\nu_1$  и  $\nu_2$  применим закон Клапейрона – Менделеева (1):

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

Выражения для  $\nu_1$  и  $\nu_2$  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  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $T$  и  $\Delta S$ :

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

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

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

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

## 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  $\mu$  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  $\Delta S_{12}$  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  $\Delta S$  еще и следующим способом (см задача № 3):

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

### 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.

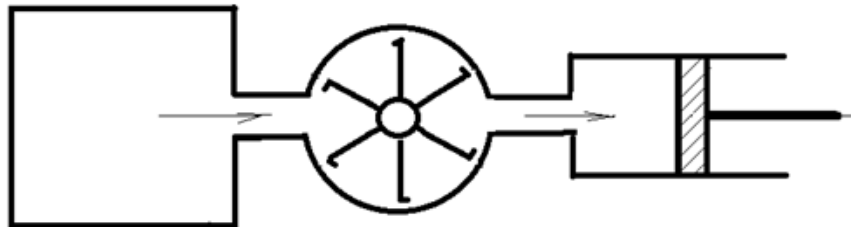


Рис.5

### 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).

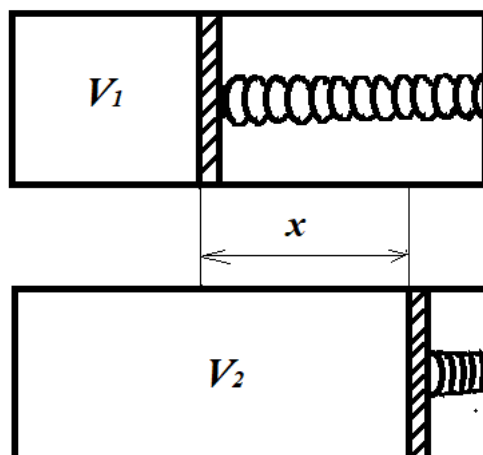


Рис.6

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  $\Delta S$  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  $\Delta S$ :

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

### 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:

$\delta Q_A$  – количество теплоты, которое получает тело «А» от тела «В»;

$\delta Q_B$  – количество теплоты, которое получает тело «В» от тела «А»;

$dU_A$  – изменение внутренней энергии тела «А»;

$dU_B$  – изменение внутренней энергии тела «В»;

$\delta A_A$  – работа, которую совершает сила, действующая со стороны тела «А» на тело «В»;

$\delta A_B$  – 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.