

помещения T_2 и запаса работы A . Первый принцип термодинамики требует выполнения равенства $Q_3 - Q'_2 = A$, но он не накладывает никаких ограничений на величину Q'_2 . Ограничения накладываются вторым началом, которое в случае квазистатических процессов требует

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q'_2}{T_2},$$

и следовательно,

$$Q'_2 = \frac{A}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Когда $T_2 \rightarrow T_3$, $Q'_2 \rightarrow \infty$.

§ 40. Равенство Клаузиуса. Энтропия

1. Допустим, что круговой процесс, совершаемый системой, — *квазистатический*. Неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (40.1)$$

справедливо и для такого процесса. Только под T теперь можно понимать температуру *самой системы*, а не окружающей среды, поскольку обе температуры одинаковы.

Квазистатический процесс обратим и притом в узком смысле слова. Он может идти в противоположном направлении. Для обратного процесса также справедливо неравенство Клаузиуса:

$\oint \frac{\delta' Q}{T} \leq 0$, где $\delta' Q$ обозначают элементарные количества тепла, получаемые системой на отдельных участках такого обратного процесса. Так как при этом система проходит через те же равновесные состояния, что и в прямом процессе, то $\delta' Q = -\delta Q$, а потому $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$. Это соотношение совместимо с соотношением (40.1)

только в том случае, когда взят знак равенства. Таким образом, для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство

$$\oint_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (40.2)$$

На этом равенстве основано введение фундаментального в термодинамике понятия *энтропии*.

2. Пусть система может переходить из начального состояния I (рис. 30) в конечное состояние 2 несколькими способами, каждый из которых является квазистатическим процессом. Возьмем два из них — I и II. Эти процессы можно объединить в один квазистатический круговой процесс I2II. Применим к нему равенство Клаузиуса:

$$\int_{I2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2II} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или

$$\int_{112} \frac{\delta Q}{T} - \int_{112} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или, наконец,

$$\int_{112} \frac{\delta Q}{T} = \int_{112} \frac{\delta Q}{T}. \quad (40.3)$$

Количество тепла, полученное системой, деленное на абсолютную температуру T , при которой оно было получено, иногда называют *приведенным количеством тепла*. Величина $\delta Q/T$ есть элементарное приведенное количество тепла, полученное в бесконечно малом

процессе, а интеграл $\int \frac{\delta Q}{T}$ можно назвать

приведенным количеством тепла, полученным в конечном процессе. Пользуясь этой терминологией, равенству Клаузиуса (40.3) можно дать следующую формулировку:

Приведенное количество тепла, полученное системой при любом квазистатическом круговом процессе, равно нулю. Эквивалентной

является следующая формулировка: *Приведенное количество тепла, квазистатически полученное системой,*

не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Этот важный результат позволяет ввести новую функцию состояния, называемую энтропией.

Энтропия системы есть функция ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной. Разность энтропий в двух равновесных состояниях 2 и 1, по определению, равна приведенному количеству тепла, которое надо сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по любому квазистатическому пути. Таким образом, если энтропии в состояниях 1 и 2 обозначить посредством S_1 и S_2 , то по определению

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (40.4)$$

Значение произвольной постоянной, с которой определена энтропия, не играет роли. В этом отношении с определением энтропии дело обстоит так же, как с определением энергии. Физический смысл имеет не сама энтропия, а лишь *разности энтропий*. Условно энтропию системы в каком-либо определенном состоянии можно принять за нуль. Тогда определится и значение произвольной постоянной в выражении для энтропии.

3. Итак, по определению

$$S = \int_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T}, \quad (40.5)$$

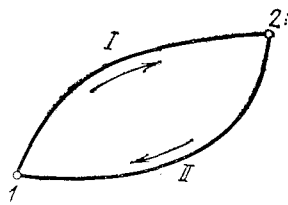


Рис. 30.

где интеграл берется для произвольного квазистатического процесса, переводящего систему в рассматриваемое состояние из другого состояния, условно принятого за начальное. Для дифференциала функции S имеем

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{крст}}. \quad (40.6)$$

Как уже неоднократно подчеркивалось, величина δQ не является дифференциалом какой бы то ни было функции. Однако формула (40.6) показывает, что *если δQ есть элементарное количество тепла, квазистатически полученное системой, то после деления на T оно переходит в полный дифференциал функции состояния— энтропии.*

4. В качестве примера вычислим энтропию S одного моля идеального газа. Для всякого бесконечно малого квазистатического процесса с идеальным газом

$$\delta Q = C_V dT + P dV = C_V(T) dT + RT \frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

$$S = \int C_V(T) \frac{dT}{T} + R \ln V.$$

Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то интеграл легко берется, и мы получаем

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}. \quad (40.7)$$

Если газ содержит ν молей, то

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

Надо, однако, иметь в виду, что это выражение 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, чтобы энтропия S была пропорциональна числу частиц газа или, что то же самое, числу молей ν . Этому условию удовлетворяет выражение

$$S = \nu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + \text{const} \right), \quad (40.8)$$

или

$$S = \frac{N}{N_{\text{Ав}}} \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + \text{const} \right). \quad (40.9)$$

В обоих выражениях аддитивная постоянная в скобках уже не зависит от числа частиц газа. Формулы (40.8) и (40.9) применимы к идеальным газам не только с постоянным, но и с переменным числом частиц.

5. Если квазистатический процесс — адиабатический, то $\delta Q = 0$, а следовательно, $dS = 0$, $S = \text{const}$. Таким образом, всякий квазистатический адиабатический процесс есть процесс, происходящий при постоянной энтропии. Поэтому его можно также назвать *изэнтропическим процессом*.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для любого вещества политропа может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

Доказательство. Допустив противоположное, предположим, что A и B — две соседние точки, в которых политропа пересекается с изотермой (рис. 31). Применим к циклу $ACBDA$ равенство Клаузиуса. На политропе ADB теплоемкость C постоянна, а потому

$$\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = 0.$$

(Интеграл обращается в нуль, так как $T_A = T_B$, поскольку точки A и B лежат на изотерме.) На изотерме ACB

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}.$$

Таким образом, равенство Клаузиуса сводится к $Q = 0$, где Q — тепло, полученное системой.

Но для кругового процесса $Q \neq 0$. Значит, площадь цикла $ACBDA$ равна нулю, что может быть тогда и только тогда, когда между точками A и B политропа и изотерма пересекаются между собой. Это противоречит предположению, что A и B — соседние точки пересечения политропы с изотермой.

2. Показать, что для любого вещества адиабата может пересекать изотерму не более чем в одной точке.

3. Цикл состоит из двух изохор и двух изобар (рис. 32). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_V и C_P температуры T_1, T_2, T_3, T_4 связаны соотношением $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

Решение. Применив к рассматриваемому циклу равенство Клаузиуса, получим

$$(C_P - C_V) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0,$$

откуда и следует требуемое соотношение, так как $C_P - C_V \neq 0$.

4. Цикл состоит из изобары 12 , изохоры 23 и адиабаты 31 (рис. 33). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_V и C_P температуры T_1, T_2, T_3 связаны соотношением

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma,$$

где $\gamma = C_P/C_V$

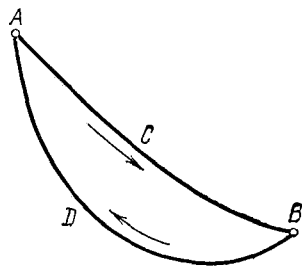


Рис. 31.

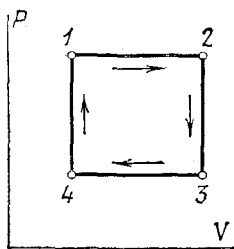


Рис. 32.

5. Определить работу цикла, совершаемого любым веществом и состоящего из изотермы 12, политропы 23 и адиабаты 31 (рис. 34). Известно, что теплоемкость тела на политропе 23 равна C , а температуры на изотерме 12 и в состоянии 3 равны соответственно T_1 и T_3 .

$$\text{О т в е т. } A = C \left[T_1 \ln \frac{T_1}{T_3} - (T_1 - T_3) \right].$$

6. Цикл состоит из двух изотерм 12, 34 с температурами T_1 и T_2 и двух изохор 23, 41 (рис. 35). На изотерме с температурой T_1 получено тепло Q_1 . Опре-

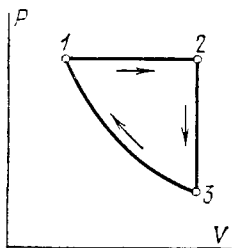


Рис. 33.

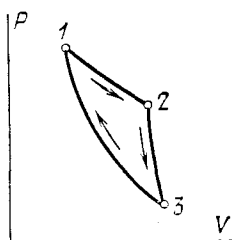


Рис. 34.

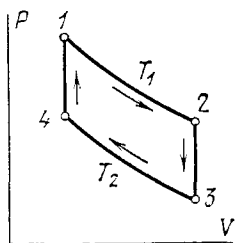


Рис. 35.

делить работу цикла, если теплоемкость рабочего вещества C_V зависит только от его температуры, но не зависит от объема.

$$\text{О т в е т. } A = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1.$$

7. Произвольная термодинамическая система квазистатически переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 двумя способами.

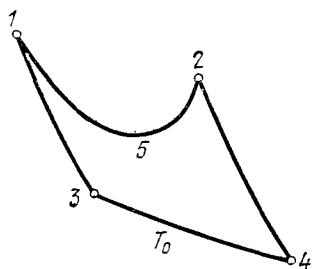


Рис. 36.

В первом способе система адиабатически охлаждается до температуры T_0 , затем изотермически получает тепло и, наконец, адиабатически переходит в состояние 2. Во втором способе переход осуществляется по произвольному пути, однако так, что на каждом участке этого пути система получает тепло, а ее температура остается выше T_0 . Показать, что в первом способе для перевода системы из состояния 1 в состояние 2 требуется меньшая затрата тепла, чем во втором.

Р е ш е н и е. Пусть 1342 схематически изображает первый переход, а 152 — второй (рис. 36). Применяя к ним равенство Клаузиуса и учитывая, что на адиабатах 13 и 42 система тепла не получает, напишем

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1342} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0},$$

где Q_0 — тепло, полученное на изотерме 34. По условию $T > T_0$ и $\delta Q > 0$, а

потому

$$\int_{152} \frac{\delta Q}{T} < \int_{152} \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0},$$

где Q — тепло, полученное на пути 152. Комбинируя последнее неравенство с предыдущим равенством, получаем $Q > Q_0$.

8. Показать, что разность энтропий системы в состояниях 2 и 1 (при условии, что $S_2 > S_1$) может быть определена как наименьшее количество тепла, которое требуется сообщить системе, чтобы квазистатически перевести ее из состояния 1 в состояние 2 и притом так, чтобы при переходе температура системы не опускалась ниже одного кельвина.

9. Если во всех точках изотермы коэффициент теплового расширения равен нулю, то такая изотерма совпадает с адиабатой. Доказать.

Решение. Пусть во всех точках изотермы $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$. Тогда из (8.3) следует, что $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$. На изотерме ввиду соотношения (34.2)

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV = -P dV,$$

а потому $\delta Q = dU + PdV = 0$. Значит, изотерма во всех точках должна совпадать с адиабатой.

10. В цикле Карно в качестве холодильника выбрана вода при 4°C . Так как коэффициент теплового расширения при этой температуре равен нулю, то для осуществления цикла Карно не надо сообщать тепло холодильнику (см. предыдущую задачу), т. е. к. п. д. цикла равен единице. В чем ошибочность этого рассуждения?

Отв е т. 1) Если бы коэффициент теплового расширения обращался в нуль на всем протяжении изотермы, то она совпадала бы с адиабатой, и цикл Карно между температурой 4°C и какой-либо другой температурой осуществить было бы нельзя. 2) На самом деле для воды коэффициент теплового расширения обращается в нуль только в одной точке изотермы.

§ 41. Закон возрастания энтропии

1. Допустим, что система переходит из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 (рис. 37), но процесс перехода является необратимым — на рисунке он изображен пунктирной линией I. Вернем систему из состояния 2 в исходное состояние 1 квазистатически по какому-либо пути II. На основании неравенства Клаузиуса можно написать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Так как процесс II — квазистатический, то

$$\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2.$$

Поэтому неравенство Клаузиуса принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (41.1)$$

Здесь под T следует понимать температуру окружающей среды, при которой она отдает системе тепло δQ .