

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 .

Если система адиабатически изолирована, то $\delta Q = 0$, и интеграл в (41.1) обращается в нуль. Тогда

$$S_2 \geq S_1. \quad (41.2)$$

Таким образом, *энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать; она либо возрастает, либо остается постоянной.*

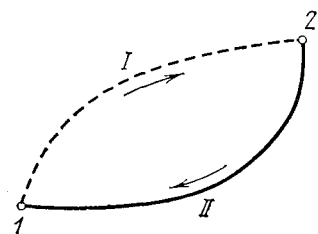


Рис. 37.

Это — закон возрастания энтропии. Если $S_2 > S_1$, то переход адиабатически изолированной системы из состояния 2 в состояние 1 невозможен, так как он сопровождался бы убыванием энтропии. Наоборот, адиабатический переход системы из состояния с меньшей энтропией 1 в состояние с большей энтропией 2 не противоречит постулату второго начала термодинамики и в этом смысле является возможным. Второе начало, таким образом, позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в природе.

2. В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример.

Пусть один моль идеального газа заключен в цилиндр с твердыми адиабатическими стенками (рис. 38). Цилиндр разделен на две части твердой перегородкой AB .

Сначала газ занимает одну из этих частей с объемом V_1 . Во второй части — вакуум. Затем перегородка убирается или в ней делается отверстие. Газ начинает перетекать во вторую часть цилиндра, пока не выравняются давления и температуры в обеих частях. Является ли описанный процесс обратимым? Для ответа на этот вопрос вычислим изменение энтропии газа. В результате описанного процесса внутренняя энергия газа не меняется, так как он заключен в жесткую адиабатическую оболочку. Не меняется и температура газа, поскольку она однозначно определяется его внутренней энергией (закон Джоуля).

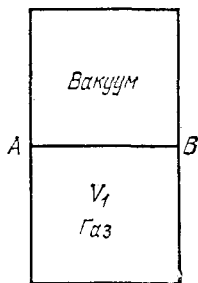


Рис. 38.

Обозначим через T общую температуру в начале и конце процесса, через V_1 — начальный, а через V_2 — конечный объемы газа. Чтобы вычислить изменение энтропии газа, надо перевести его из начального состояния в конечное *квазистатически*. Это можно сделать, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем, имеющим температуру T . Бесконечно медленно уменьшая давление на газ, можно его изотермически перевести в конечное состояние с объемом V_2 . При этом газ будет заимствовать тепло от нагревателя и превращать его в эквивалентную работу;

Для изотермического процесса

$$\delta Q = P dV = RT \frac{dV}{V}, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия возросла. Поэтому адиабатическое расширение газа в пустоту — необратимый процесс.

Обратим внимание на следующую тривиальную, но довольно распространенную ошибку. Говорят, что в рассмотренном примере теплота не подводится, т. е. $\delta Q = 0$, а потому также $dS = \delta Q/T = 0$. Отсюда заключают, что $S = \text{const}$, т. е. энтропия в начальном и конечном состояниях одна и та же. Ошибка состоит в том, что равенством $dS = \delta Q/T$ в приведенном примере пользоваться нельзя. Оно относится *только к квазиравновесным процессам*. Для неравновесных процессов это равенство не имеет места. По самому определению энтропии, даваемому интегралом (40.5), интеграл должен быть взят для произвольного, но обязательно *квазистатического процесса*, переводящего систему из начального состояния в конечное.

§ 42. Обобщение понятия энтропии на неравновесные состояния

1. Понятие энтропии, как оно введено выше, относится только к равновесным состояниям. Однако оно может быть обобщено и на неравновесные состояния. Рассмотрим это обобщение для того случая, когда система, находящаяся в неравновесном состоянии, может быть мысленно разбита на отдельные макроскопические подсистемы, каждая из которых практически находится в равновесии, так что ее внутреннее состояние можно характеризовать, например, двумя параметрами T и P . Вообще говоря, подсистемы могут совершать макроскопические движения. Параметры, характеризующие внутреннее состояние подсистем и их макроскопическое движение, могут плавно меняться от подсистемы к подсистеме. В этом случае говорят, что имеет место *локальное термодинамическое равновесие*. Примером может служить жидкость или газ в состоянии макроскопического движения, как оно понимается в гидродинамике и аэродинамике. Можно говорить об энтропии S_i каждой из подсистем в том смысле, в каком это понятие было введено в предыдущем параграфе. Тогда энтропию всей системы можно определить как сумму энтропий таких подсистем:

$$S = \sum S_i. \quad (42.1)$$