

Процесс А-В – изотермическое расширение

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} = Q_1,$$

Процесс В-С – адиабатическое расширение.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \gamma - \text{коэффициент Пуассона.}$$

$$A_2 = \frac{p_1 V_1 (T_1 - T_2)}{(\gamma - 1) T_1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

Процесс C-D – изотермическое сжатие

$$A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = -Q_2$$

Процесс D-A – адиабатическое сжатие.

$$\left( \frac{V_3}{V_0} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad A_4 = -\frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

$$A = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} -$$

$$- RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} - \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Если  $T_2 = 0$ , то  $\eta = 1$ , что невозможно, т.к. абсолютный нуль температуры не существует.

Если  $T_1 = \infty$ , то  $\eta = 1$ , что невозможно, т.к. бесконечная температура не достижима.

**КПД цикла Карно**  $\eta < 1$  и зависит от разности температур между нагревателем и холодильником (и не зависит от конструкции машины и рода рабочего тела).

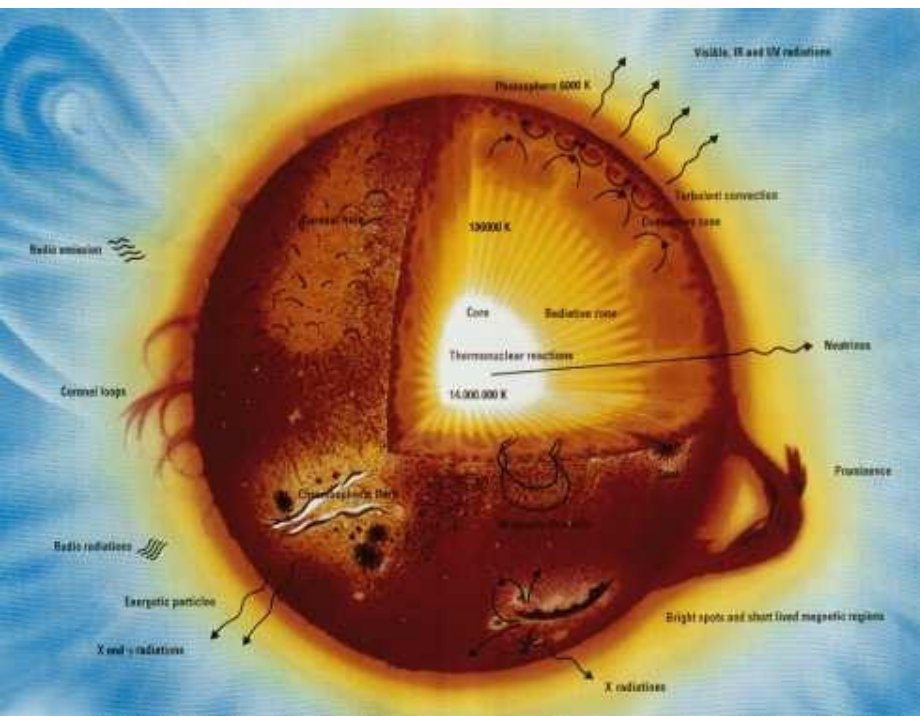
*Теоремы Карно.*

1. К.п.д.  $\eta$  обратимой идеальной тепловой машины Карно не зависит от рабочего вещества.
2. К.п.д. необратимой машины Карно не может быть больше к.п.д. обратимой машины Карно.



# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ТЕРМОДИНАМИКА

## Энтропия



# Вопросы

1. *Приведенная теплота. Энтропия*
2. *Изменение энтропии*
3. *Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния*



# 1. Приведенная теплота. Энтропия

Из рассмотренного цикла Карно видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы в **изотермическом процессе**:

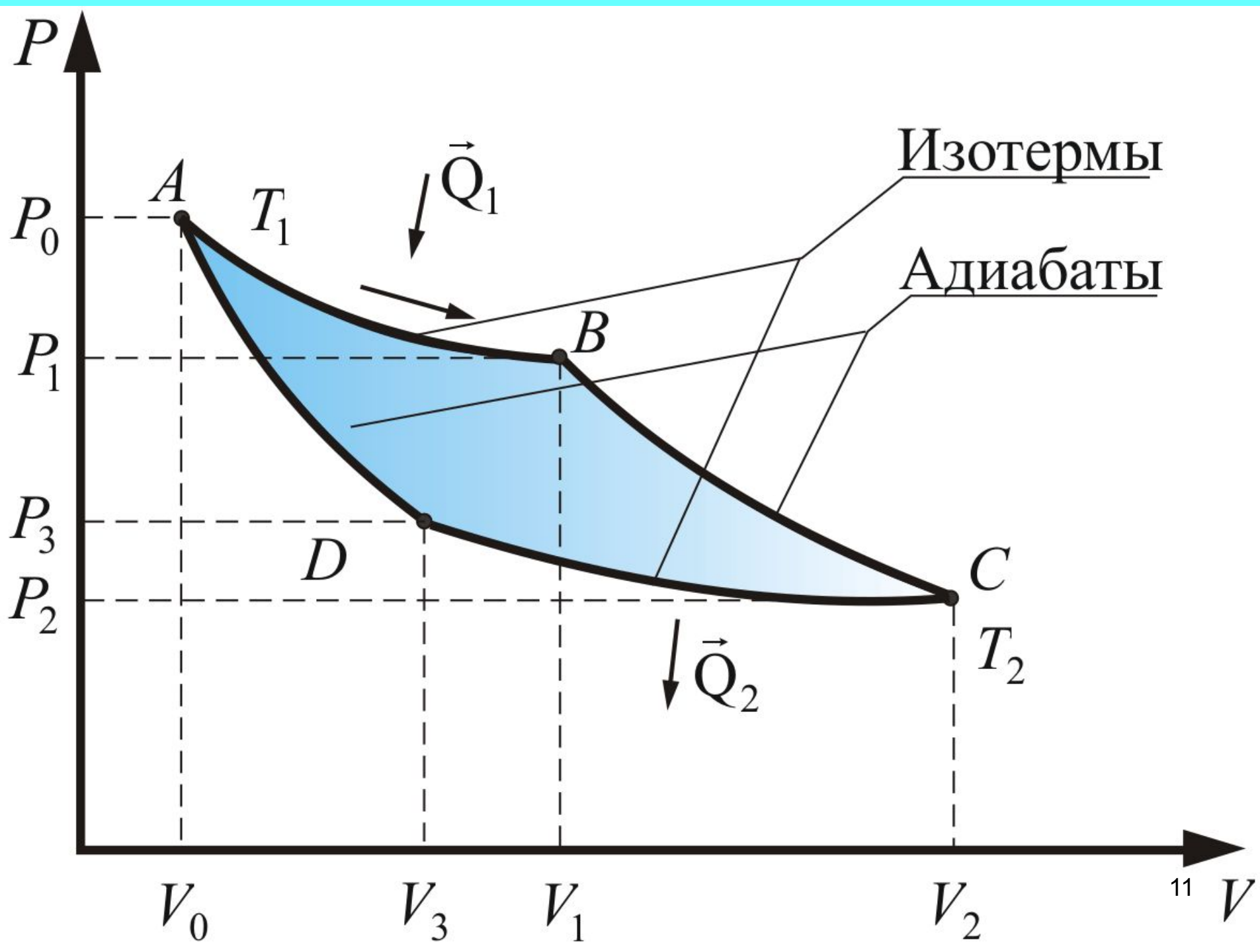
$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

Отношение теплоты  $Q$  в изотермическом процессе к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой**  $Q'$  :

$$Q' = \frac{Q}{T} \quad (1)$$

Для подсчета приведенной теплоты в произвольном процессе необходимо разбить этот процесс на бесконечно малые участки, где  $T$  можно считать константой.

**Приведенная теплота на таком участке будет равна**  $d'Q / dT$ .



Суммируя приведенную теплоту на всех участках процесса, получим:

$$Q'_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

Тогда *в обратимом цикле Карно* имеем:

$$Q'_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T}.$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

Таким образом, *для процесса, происходящего по замкнутому циклу*

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (2)$$

Из равенства нулю интеграла, взятого по замкнутому контуру, следует, что подынтегральное выражение

$\frac{dQ}{T}$  *есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние.*

Это позволяет ввести новую функцию состояния  $S$ :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

*Функция состояния, полный дифференциал*

*которой равен  $\frac{dQ}{T}$ , называется энтропией.*

*Энтропия  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс.<sup>14</sup>*

Понятие **энтропии** было впервые введено **Рудольфом Клаузиусом** в 1865 г.

Для обратимых процессов изменение энтропии:

$$dS_{\text{обр}} = 0, \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad (4)$$

- это выражение называется

**равенство Клаузиуса.**



## Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822 – 1888) –

немецкий физик-теоретик, один из создателей термодинамики и кинетической теории газов. Его

работы посвящены

молекулярной физике, термодинамике, теории паровых машин, теоретической механике, математической физике. Развивая идеи Н. Карно, точно сформулировал принцип эквивалентности теплоты и работы.



В 1850 г. получил общие соотношения между теплотой и механической работой (первое начало термодинамики) и разработал идеальный термодинамический цикл паровой машины (цикл Ранкина-Клаузиуса). Ввел понятие энтропии.

## 2. Изменение энтропии в изопроцессах

Энтропия системы является функцией ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$dS_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T} \quad (5)$$

$$dS_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}$$

Таким образом, по этой формуле можно определить энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. **начало энтропии произвольно.**

**Физический смысл имеет лишь разность энтропий.**

Исходя из этого, найдем изменения энтропии в процессах идеального газа.

Так как, 
$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

а 
$$dA = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

то 
$$dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$$

или 
$$dS = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6)$$

*т.е. изменение энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .*

***Каждый из изопроцессов идеального газа характеризуется своим изменением энтропии, а именно:***

***изохорический:***

$$V_1 = V_2$$

$$dS = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

, т.к.,

**изобарический:**

$$dS = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad P_1 = P_2,$$

**изотермический:**

$$dS = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{т.к. } T_1 = T_2$$

**адиабатический:**

$$dQ = 0, \quad dS = 0$$

адиабатический процесс называют

**изоэнтропийным процессом**, т.к.  $S = \text{const}$

# Изменение энтропии в изопроцессах:

<b>Изохорический процесс:</b>	$dS = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $V_1 = V_2$
<b>Изобарический процесс:</b>	$dS = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	т.к. $P_1 = P_2$
<b>Изотермический процесс:</b>	$dS = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$	т.к. $T_1 = T_2$
<b>Адиабатический процесс:</b>	$dQ = 0,$ изоэнтропийный процесс	то $dS = 0,$

### 3. Поведение энтропии в процессах изменения агрегатного состояния

Рассмотрим *три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное и два перехода к ним.*

#### Фазовый переход «твердое тело – жидкость»

Из школьного курса физики хорошо известны четыре факта об этом переходе.



**1.** Переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавлением**, а обратный – **кристаллизация**.

**2.** При плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.

**3.** В процессе плавления температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится эта температура называется **температурой плавления**.

**4.** Закон плавления: *количество тепла  $\partial Q$ , которое необходимо для плавления вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе:*

$$\partial Q = \hat{\lambda} dm. \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности  $\hat{\lambda}$  есть константа, зависящая только от вещества системы и называемая ***удельной теплотой плавления.***

Этот закон справедлив и для кристаллизации, правда, с одним отличием:  $\partial Q$  в этом случае – тепло выделяемое системой.

**В обобщенном виде закон**

**можно записать так:**

**при плавлении**

$$\partial Q = +\lambda dm,$$

**при кристаллизации**

$$\partial Q = -\lambda dm.$$

Изменение энтропии в процессе этого фазового перехода можно найти просто, если считать процесс *равновесным*. Это вполне допустимое приближение, если считать, что разность температур между системой и тем объектом, который поставляет системе тепло, не слишком велика, намного меньше температуры плавления.

*Тогда можно использовать*  
*термодинамический смысл энтропии: с*  
точки зрения термодинамики **энтропия**  
– это такая **функция состояния**  
**системы, изменение которой  $dS$  в**  
**элементарном равновесном процессе**  
**равно отношению порции тепла  $\delta Q$ ,**  
**которое система получает в этом**  
**процессе, к температуре системы  $T$ :**

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

или  $dS = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$  .

Подставим сюда выражение для  $\partial Q$ ,  
получим:

$$dS = \pm \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T}$$
 .

Так как температура системы в данном фазовом переходе не меняется и равна температуре плавления, то подынтегральное выражение это величина, которая в ходе процесса не меняется, поэтому она от массы  $m$  вещества не зависит. Тогда:

$$dS = \pm \lambda m / T_{\text{пл}} \quad (8)$$

$$dS = \pm \lambda m / T_{пл}$$

Из этой формулы следует, что **при плавлении энтропия возрастает**, а **при кристаллизации уменьшается**.

*Физический смысл этого результата достаточно ясен:*

фазовая область молекулы в твердом теле гораздо меньше, чем в жидкости, так как в твердом теле каждой молекуле доступна только малая область пространства между соседними узлами кристаллической решетки, а в жидкости молекулы занимают всю область пространства.



Поэтому при равной температуре энтропия твердого тела меньше энтропии жидкости.

Это означает, что ***твердое тело представляет собой более упорядоченную, и менее хаотичную систему, поэтому и энтропия его меньше, чем у жидкости.***

## Фазовый переход «жидкость – газ»

Этот переход обладает всеми свойствами перехода «твердое тело – жидкость».

Существует четыре факта также знакомые из школьного курса физики.

***1:*** переход вещества из жидкости в газовую фазу называется ***испарением***, а обратный переход – ***конденсацией***.

**2:** при испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.

**3:** процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре  $T_k$ , которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя.

В процессе фазового перехода «жидкость – газ» температура остается постоянной и равной температуре кипения до тех пор, пока вся система не перейдет из одной фазы в другую.

**4: закон испарения:** количество тепла  $\delta Q$ , необходимое для испарения вещества массой  $dm$ , пропорционально этой массе:

$$\delta Q = r dm \quad (9)$$

Коэффициент пропорции  $r$  в этом выражении, есть константа, зависящая от вещества системы, называемая *удельной теплотой испарения*.

Этот закон справедлив и для конденсации, правда с одним отличием:  $\partial Q$  в этом случае – тепло выделяемое системой.

***Закон испарения*** можно записать в общем виде:

$$\partial Q = \pm r dm, \quad (10)$$

где знак плюс относится к испарению, а знак минус – к конденсации.

Изменение энтропии в этом процессе можно найти просто, считая процесс равновесным. И опять это вполне допустимое приближение, при условии, что разность температур между системой и «поставщиком» тепла невелика, т.е. намного меньше температуры кипения. Тогда изменение энтропии:

$$dS = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \partial Q/T = \pm \int_1^2 r dm = \pm rm/T_k$$

$$dS = S_2 - S_1 = \pm rm/T_k$$

Из формулы следует, что **при испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается.**

Физический смысл этого результата состоит в различии фазовой области молекулы в жидкости и газе. Хотя в жидкости и газе каждой молекуле доступна вся область пространства, занятая системой, но сама эта область для жидкости существенно меньше, чем для газа. В жидкости силы притяжения между молекулами удерживают на определенном расстоянии друг от друга, поэтому каждая молекула хотя и имеет возможность свободно мигрировать по области пространства,



занятой жидкостью, но не имеет возможности «оторваться от коллектива» остальных молекул: стоит ей оторваться от одной молекулы, как тут же притягивается другая. Поэтому **объем жидкости зависит от её количества** и никак не связан с объемом сосуда.

Молекулы газа ведут себя иначе. У них гораздо больше свободы, среднее расстояние между ними таково, что силы притяжения очень малы, и молекулы «замечают друг друга» лишь при столкновениях. В результате **газ всегда занимает весь объем сосуда.**

Поэтому при равных температурах фазовая область молекул газа значительно больше фазовой области молекул жидкости, и энтропия газа больше энтропии жидкости. **Газ, по сравнению с жидкостью, гораздо менее упорядоченная, более хаотичная система и энтропия газа больше энтропии жидкости.**