

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КООРДИНАТЫ (T, S)

Решение этих проблем предложил Рудольф Клаузиус 1862 г, впервые введя понятие *энтропии* – S . При *равновесной теплопередаче* при температуре T малое количество тепла равно

$$\delta Q = T dS,$$

где dS – бесконечно малое *изменение энтропии*. Т.е. наша неизвестная функция состояния X – это *энтропия* S . Из приведённого определения следует, что

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

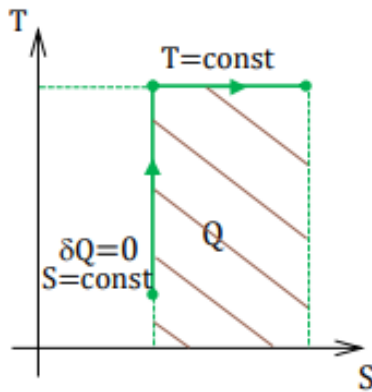
и энтропия измеряется в единицах теплоёмкости (см. §23) $[S] = [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Ещё одно название *энтропии* – *приведённое тепло*.

δQ – *малое количество* теплоты, полученное системой, после деления на температуру T , оказывается *приращением* энтропии. В отличие от теплоты, *энтропия* такая же *функция состояния* как температура, давление и внутренняя энергия. Изменение энтропии при переходе из одного равновесного состояния в другое может быть найдено по формуле:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

при этом не играет роли, какой именно процесс перевёл систему из состояния 1 в состояние 2. Важно, чтобы этот процесс был равновесным.

Диаграмма в координатах (T, S) : горизонтальная прямая – изотермический процесс, вертикальная прямая – изоэнтропийный процесс $S = \text{const}$, который к тому же является адиабатическим, т.к., если $S = \text{const}$, то $dS = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$. Количество теплоты – площадь под графиком процесса:



$$Q = \int_1^2 T dS.$$

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$TdS = dU + \delta A$ – первое начало термодинамики, записанное через энтропию.

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{\delta A}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

Свойства энтропии:

- ✓ энтропия системы является суммой энтропий всех её частей, энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_i S_i.$$

- ✓ определение энтропии, введённое Р. Клаузиусом, позволяет вычислять только изменение энтропии в равновесном процессе:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

Вычислим изменение энтропии простейшей макросистемы – идеального газа:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{\nu c_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

т.к. $U_{иг} = \nu c_V T$ и $dU = \nu c_V dT$, а $\delta A = PdV$.

Из уравнения состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT \quad \text{и} \quad \frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}.$$

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Найдём конечное изменение энтропии при переходе идеального газа из первого состояния во второе интегрированием:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right)$$

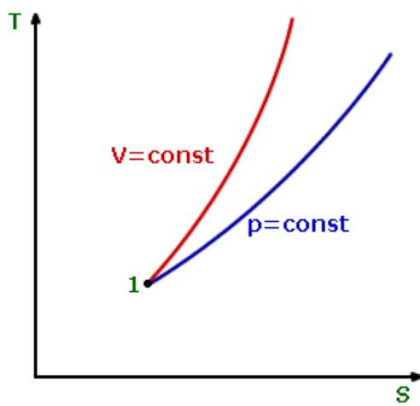
$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \nu c_V \frac{dT}{T} = \nu c_V \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = \nu c_V (\ln T_2 - \ln T_1) = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} -$$

изменение энтропии идеального газа.



Так как $c_v < c_p$, то угол наклона изохоры больше и она изображается в T,s – диаграмме кривой, более крутой, чем изобара