

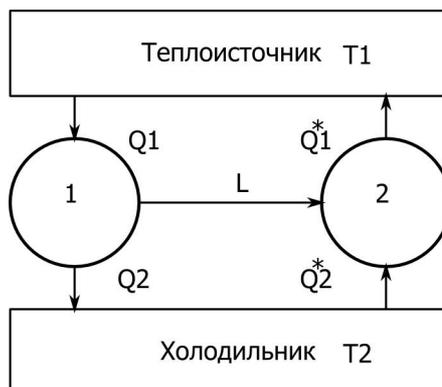
### План лекции:

1. Теорема Карно
2. Интеграл Клаузиуса
3. Энтропия
4. Изменение энтропии газа в термодинамических процессах

### 1. ТЕОРЕМА КАРНО

В рассмотренном ранее цикле Карно рабочим телом был идеальный газ. Покажем, что термический КПД обратимого цикла, действующего между теплоисточником и холодильником, однозначно определяется их температурами  $T_1$ ,  $T_2$  и не зависит от рабочего тела цикла.

Рассмотрим два цикла Карно, причём в первой машине рабочим телом является идеальный газ, а во второй машине произвольно взятое вещество. Обе машины, которые называют сопряженными, имеют общий теплоисточник и холодильник с температурами  $T_1$  и  $T_2$ .



Пусть машина 1 забирает у теплоисточника теплоту  $Q_1$ , отдает в холодильник теплоту  $Q_2$ , производит работу  $L = Q_1 - Q_2$  и имеет термический КПД  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ . Предположим, что машина 2 работает по обратному циклу Карно. Затрачивая работу  $L^*$ , машина забирает у холодильника теплоту  $Q_2^*$  и отдаёт теплоисточнику теплоту  $Q_1^*$ . Если предположить, что КПД второй машины больше, чем первой, то, используя механическую работу первой машины, нам бы удалось передать больше теплоты от холодильника к теплоисточнику, чем первая машина передала от теплоисточника к холодильнику, повысив при этом температуру теплоисточника. **Что запрещено вторым законом термодинамики.**

Таким образом, предположение о том, что можно изменить термический КПД машины, взяв в качестве рабочего тела произвольное вещество отличное от идеального газа, неправомерно. Это положение и представляет собой **теорему Карно – термический КПД цикла с двумя источниками теплоты не зависит от свойств рабочего тела цикла.**

### 2. ИНТЕГРАЛ КЛАУЗИУСА

Вспомним немного истории. В XVIII – XIX веках, до работ Джоуля по определению механического эквивалента теплоты, в теории тепловых машин главенствовала идея теплорода. По теории теплорода работа паровой машины выглядела очень просто.

Теплород от дымовых газов, полученных при сжигании топлива, переходил к воде при высокой температуре, превращая ее в пар. Пар расширялся в цилиндре, производя работу. Затем пар направлялся в конденсатор, где при низкой температуре отдавал теплород охлаждающей воде.

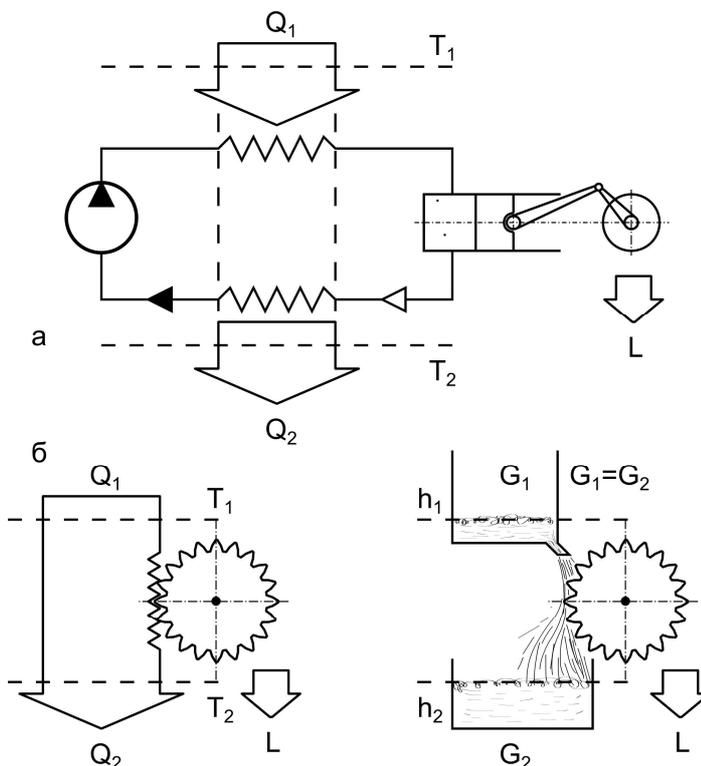


Схема такой машины показана на рисунке (а). Поток теплорода  $Q$  (ширина полосы соответствует его количеству) «падает» с температуры  $T_1$  на более низкую температуру  $T_2$ , при этом производится работа  $L$ . Нетрудно видеть, что такое объяснение работы тепловой машины возникло по аналогии с гидравлической машиной (например, водяной мельницей), только роль воды играет «теплород», а напора, обусловленного высотой падения воды  $\Delta h$  – разность температур  $\Delta T = T_1 - T_2$  (рисунок (б)). Количество воды  $G$ , как и количество теплорода  $Q$ , не изменяется при совершении работы. На первых порах такая теория была вполне приемлемой, тем более что из нее следовал правильный и очень важный вывод: тепловая машина может работать только при наличии разности температур.

Конечно с появлением работ Джоуля, Карно, Клаузиуса теория теплорода ушла в историю, однако оказалось, что в представлении о том, что сквозь двигатель проходит поток «чего-то», не меняющего при его работе своего значения, есть рациональное зерно.

Рассмотрим более детально энергетические балансы двигателя, работающего по циклу Карно, установив из них связь теплот  $Q_1$ ,  $Q_2$  и температур  $T_1$ ,  $T_2$ . Для этого запишем баланс в виде:

$$Q_1 - Q_2 = L. \quad (1)$$

Выражая работу цикла через КПД –  $L = Q_1 \eta$  и используя формулу для КПД цикла Карно, получим:

$$Q_1 - Q_2 = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2)$$

Отсюда следует, что:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3)$$

Величину  $Q/T$  называют **приведённой теплотой**. Оказывается, **приведённая теплота обладает тем замечательным свойством, что её значение сохраняется при передаче теплоты от теплового источника к холодильнику в процессе работы двигателя.**

Весьма просто можно доказать, что полученное равенство верно не только для цикла Карно, но и для любого обратимого цикла. Пусть имеется обратимый цикл, представленный на рисунке. Проводим ряд близко расположенных адиабат, которые разобьют цикл на множество элементарных циклов, состоящих из 2 адиабат и 2 весьма малых отрезков кривой, ограничивающей цикл. Изменение температуры по отрезкам кривой весьма мало и может быть сделано сколь угодно малым при увеличении числа адиабат, поэтому в каждом элементарном цикле можно отрезки кривой заменить отрезками изотерм и представить исследуемый цикл в виде множества элементарных циклов Карно.



При бесконечном увеличении числа проведенных адиабат отрезки изотерм сольются в одну кривую, представляющую собой контур цикла, и в пределе получим:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (4)$$

Это уравнение называется **интегралом Клаузиуса**.

Для необратимых циклов  $\eta^{\text{необр}} < \eta^{\text{обр}}$ . Исходя из этого, можно получить:

$$\left( \oint \frac{dQ}{T} \right)^{\text{необр}} < 0. \quad (5)$$

### 3. ЭНТРОПИЯ

Из математики известно, что если интеграл, взятый по контуру замкнутой кривой, равен 0, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции. Следовательно  $dQ/T$ , представляет собой полный дифференциал функции, которая в термодинамике получила название энтропии  $S$ :

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (6)$$

Это соотношение представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых процессов. Энтропия представляет собой параметр, определяющий состояние газа, и является функцией состояния.

Из соотношения (4) следует, что изменение энтропии в **замкнутом идеальном цикле равно нулю**. С другой стороны, из этого следует, что для идеальных обратимых процессов при переходе газа из одного состояния в другое изменение энтропии одинаково независимо от пути этого перехода:

$$\int_{1-3-2} \frac{dQ}{T} = \int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1. \quad (7)$$

Для необратимых процессов из соотношения (5) следует, что изменение энтропии всегда меньше изменения энтропии обратимого процесса. Это можно показать, рассмотрев цикл, состоящий из обратимого 1-3-2 и необратимого 1-4-2 процесса:

$$\begin{aligned} \text{необр.} \int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} &< \int_{1-3-2} \frac{dQ}{T} \text{ обр.} \\ \text{необр.} \int_{1-4-2} \frac{dQ}{T} &< S_2 - S_1 \text{ обр.} \end{aligned} \quad (8)$$

В дифференциальной форме второй закон термодинамики, через энтропию записывается следующим образом:

$$\boxed{\frac{dQ}{T} \leq dS.} \quad (9)$$

**Энтропия теплоизолированной системы**  $dQ = 0$  при обратимых процессах остается без изменения, а при необратимых увеличивается. Таким образом, энтропия такой системы никогда не может уменьшиться.

$$\boxed{dS \geq 0.} \quad (10)$$

Следует иметь в виду, что энтропия отдельных тел в системе может и уменьшаться, и увеличиваться, и оставаться без изменения под влиянием процессов, происходящих в системе, но общая энтропия замкнутой системы при необратимых процессах может только увеличиваться.

### **Физический смысл энтропии.**

Свойство энтропии возрастать в необратимых процессах, да и сама необратимость находятся в противоречии с обратимостью всех механических движений, и поэтому физический смысл энтропии не столь очевиден, как, например, физический смысл внутренней энергии.

Максимальное значение энтропии замкнутой системы достигается тогда, когда система приходит в состояние термодинамического равновесия. Такая количественная формулировка второго закона термодинамики дана Клаузиусом, а её молекулярно-кинетическое истолкование Больцманом, который ввел в теорию теплоты статистические представления, основанные на том, что необратимость тепловых процессов имеет вероятностный характер.

Переход из неравновесного состояния в равновесное представляет собой переход из состояния, которое может осуществляться меньшим числом способов, в состояние, осуществляемое значительно большим числом способов. Наиболее вероятным для замкнутой системы будет то состояние, которое осуществляется наибольшим числом способов, т.е. состояние теплового равновесия. В то же время маловероятным был бы самопроизвольный выход системы из состояния равновесия.

Энтропия позволяет с помощью измерений термических величин выяснить направление процессов и условия равновесия. Необратимые процессы протекают так, что

система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное состояние, причём беспорядок в системе увеличивается. Следовательно, энтропия является мерой беспорядка в системе. **Рост энтропии в необратимых процессах приводит к тому, что энергия, которой обладает система, становится менее доступной для преобразования в работу, а в состоянии равновесия такое преобразование вообще невозможно.**

С принципом возрастания энтропии в замкнутых системах связаны представления о «тепловой смерти Вселенной», выдвинутые Клаузиусом, который утверждал: «Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму». Отсюда – вывод о достижении в результате односторонних процессов, протекающих в природе, конечного состояния равновесия, в котором энтропия мира максимальна и Вселенная погибает от тепловой смерти.

#### 4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ГАЗА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Математическое выражение первого и второго законов термодинамики в удельном виде (на 1 кг газа) может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} dq &= du + pdv \quad \text{или} \quad dq = dh - vdp, \\ dq &= Tds. \end{aligned} \quad (11)$$

Объединяя эти выражения в одно, получим так называемое **термодинамическое тождество**:

$$Tds = du + pdv \quad \text{или} \quad Tds = dh - vdp. \quad (12)$$

Раскрывая полный дифференциал функции  $u$  и  $h$ , можно перейти к выражению термодинамического тождества в виде:

$$Tds = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv \quad \text{или} \quad Tds = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp. \quad (13)$$

Изменение энтропии в данном случае будет записано так:

$$ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dv \quad \text{или} \quad ds = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - \frac{v}{T} \right] dp. \quad (14)$$

Поскольку для **идеального газа**:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v, \quad \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p, \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (15)$$

то изменение энтропии выражается соотношениями:

$$\boxed{ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad \text{или} \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}.} \quad (16)$$

Так как для идеального газа теплоемкости не зависят от температуры, то интегрирование этих уравнений производится легко и можно получить две формулы, определяющие изменение энтропии в термодинамических процессах:

$$\begin{array}{l}
 s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (c_p - c_v) \ln \frac{v_2}{v_1} \\
 \text{или} \\
 s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - (c_p - c_v) \ln \frac{p_2}{p_1} .
 \end{array}
 \quad (17)$$

**Изменение энтропии в политропных процессах:**

Для политропного процесса известно, что  $pv^n = \text{const}$  или  $Tv^{n-1} = \text{const}$ . Отсюда:

$$\Delta s = c_v (k - n) \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \frac{k - n}{n} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \frac{k - n}{n - 1} \ln \frac{T_1}{T_2} . \quad (18)$$

**Изохорный процесс:**  $n = \pm\infty, 1/n = 0$ ,

$$\Delta s = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (19)$$

**Изобарный процесс:**  $n = 0$ ,

$$\Delta s = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (20)$$

**Изотермический процесс:**  $n = 1$ ,

$$\Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{p_1}{p_2} . \quad (21)$$

**Адиабатный процесс:**  $n = k$ ,

$$\Delta s = 0 \quad \text{или} \quad s = \text{const} . \quad (22)$$