

ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ. ЦИКЛ КАРНО

Означення другого начала термодинаміки. Рівняння другого начала термодинаміки, виходячи із першої і другої форм запису першого начала термодинаміки. Прямий і зворотній довільні цикли. Коефіцієнти ефективності прямого і зворотнього циклів. Прямий і зворотній цикли Карно. Коефіцієнти ефективності прямого і зворотнього циклів Карно. Математичні вирази другого начала термодинаміки. Принцип зростання ентропії в ізольованих системах. Фізичний і термодинамічний смисл ентропії.

6.1.ОЗНАЧЕННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Перше начало термодинаміки формально стверджує рівноцінне взаємне перетворення роботи і тепла:

$$L \leftrightarrow Q. \quad (6.1)$$

2. Але реальні процеси (6.1) якісно нерівноцінні: робота безпосередньо перетворюється в тепло, а тепло може перетворитися в роботу через інші форми енергії, безпосереднього перетворення не відбувається.

3. Таким чином, реальні процеси протікають односторонньо і друге начало термодинаміки вказує на напрямок термодинамічних процесів і на умови досягнення рівноваги.

4. Із значної кількості означень другого начала термодинаміки приведемо першоджерельні у сучасному трактуванні:

- Саді Карно (1824 р.). Неможливо перетворити тепло в роботу без різниці температур.
- Рудольф Клаузіус (1850 р.). Неможливо провести без компенсації (звершення роботи) – передачі тепла від холодного джерела тепла (T_2) до гарячого (T_1), де $T_2 < T_1$, тобто в ізольованій термодинамічній системі тепло Q_2 від холодного тіла до гарячого Q_1 не може передаватися без компенсації – виконання роботи (L_0).
- Вільям Томсон (1851 р.). У природі не існує термодинамічних процесів, єдиним наслідком яких є звершення роботи (L_0) і охолодження верхнього джерела тепла (Q_1), тобто в ізольованій термодинамічній системі тепло в роботу не може перетворюватися без компенсації – перенесення тепла від гарячого (T_1) до холодного (T_2) джерел тепла.
- Перетворення тепла в роботу при циклічних змінах робочого тіла неможливе без наявності двох джерел тепла – верхнього (гарячого з T_1) – тепловіддавача і нижнього (холодного з T_2) – приймача.
- Рудольф Клаузіус (1876 р.). Існує така функція термодинамічного стану, приріст якої пропорційний кількості зведеного тепла ($\frac{Q}{T}$),

що підводиться до термодинамічної системи при T (ця функція – ентропія):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.2)$$

$$ds = \frac{\delta q}{T}, \quad (6.3)$$

де δQ , δq – зведене (приведене) тепло.

- Макс Планк (1879 р.). Неможливо створити такий термодинамічний цикл, щоби робоче тіло в кінці процесу було б у такому стані, що й на початку процесу.

6.2. РІВНЯННЯ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Запишемо (6.2) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ в інтегральній формі для кінцевого процесу:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.4)$$

2. З першої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta Q = dU + pdV \quad (6.5)$$

та (6.2) $\delta Q = TdS$ для нерівновагового («нерівність») і рівновагового («рівність») процесів запишемо:

$$TdS \geq dU + pdV \quad (6.6)$$

Розділивши (6.6) на інтегруючий множник T , отримаємо:

$$dS \geq \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (6.7)$$

Для ідеального газу:

$$pV = RT, \quad (6.8)$$

звідки
$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V}. \quad (6.9)$$

Підставивши (6.9) у (6.7), враховуючи, що

$$dU = C_v dT, \quad (6.10)$$

отримаємо

$$dS \geq \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V}. \quad (6.11)$$

Проінтегруємо (6.11) для кінцевого процесу

$$\int_1^2 dS \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_v dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V}, \quad (6.12)$$

отримаємо (при $C_v = \text{const}$, $R = \text{const}$) вираз для зміни ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq C_v \ln \frac{t_2}{t_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.13)$$

І далі введемо в ліву частину рівняння (6.13) $l = \ln e$:

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_V} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R, \quad (6.14)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left[\left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R \right], \quad (6.15)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R. \quad (6.16)$$

- Або при $p = \text{const}$ з (6.8) будемо мати:

$$pdV = RdT. \quad (6.17)$$

Підставимо (6.10) і (6.17) у (6.7):

$$dS \geq \frac{C_V dT}{T} + \frac{RdT}{T}. \quad (6.18)$$

Проінтегруємо (6.18) для кінцевого процесу, враховуючи, що $C_V = \text{const}$, $R = \text{const}$, отримаємо зміну ентропії в термодинамічному процесі ($p = \text{const}$):

$$\Delta S \geq C_V \ln \frac{t_2}{t_1} + R \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.19)$$

$$\Delta S \geq (C_V + R) \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (6.20)$$

За рівнянням Майера для ідеального газу

$$C_V + R = C_p, \quad (6.21)$$

тоді

$$\Delta S \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.22)$$

і далі

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p}, \quad (6.23)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p},$$

звідки для $p = \text{const}$

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p}. \quad (6.24)$$

3. З другої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (6.25)$$

та (6.2) $\delta Q = TdS$ запишемо:

$$TdS \geq dH - Vdp. \quad (6.26)$$

Розділивши (6.26) на інтегруючий множник T , отримаємо:

$$dS \geq \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T}. \quad (6.27)$$

Для ідеального газу підставимо (6.8) у вигляді:

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{p} \quad (6.28)$$

у рівняння (6.27), враховуючи, що

$$dH = C_p dT, \quad (6.29)$$

отримаємо

$$dS \geq \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dp}{p}. \quad (6.30)$$

Проінтегруємо (6.30) для кінцевого процесу

$$\int_1^2 dS \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_p dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R dp}{p}, \quad (6.31)$$

отримаємо (при $C_p = \text{const}$, $R = \text{const}$) вираз для зміни ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.32)$$

І далі введемо в ліву частину рівняння (6.32) $\ln e$:

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} + \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R, \quad (6.33)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left[\left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R \right], \quad (6.34)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (6.35)$$

• Або при $V = \text{const}$ з (6.8) будемо мати

$$V dp = R dT. \quad (6.36)$$

Підставимо (6.29) і (6.36) у (6.27):

$$dS \geq \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dT}{T}. \quad (6.37)$$

Проінтегруємо (6.37) для кінцевого процесу, враховуючи, що $C_p = \text{const}$, $R = \text{const}$, отримаємо зміну ентропії в термодинамічному процесі:

$$\Delta S \geq C_p \ln \frac{t_2}{t_1} - R \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.38)$$

$$\Delta S \geq (C_p - R) \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (6.39)$$

За рівнянням Майєра

$$C_p - R = C_v, \quad (6.40)$$

тоді

$$\Delta S \geq C_v \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad (6.41)$$

і далі

$$\Delta S \ln e \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}, \quad (6.42)$$

$$\ln e^{\Delta S} \geq \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}, \quad (6.43)$$

звідки

$$\exp(\Delta S) \geq \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{C_v}. \quad (6.44)$$

6.3. КОЕФІЦІЄНТИ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ЦИКЛІВ

6.3.1. Прямий цикл

- Схема прямого довільного циклу приведена на рис. 6.1.

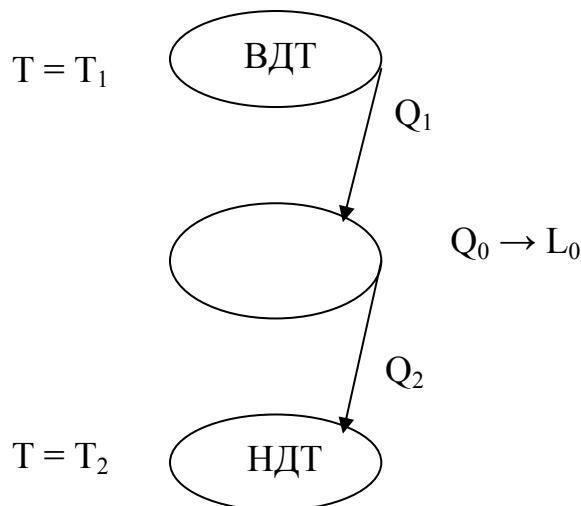


Рис. 6.1. Схема прямого довільного циклу

За цією схемою тепло Q_1 від верхнього (гарячого) джерела тепла (ВДТ) з $T_1 > T_2$ передається робочому тілу (Р.Т.) завдяки якому частина тепла Q_1 (тепло циклу Q_0) перетворюється в роботу L_0 циклу. Процес $Q_0 \rightarrow L_0$ не є самочинним. Він буде здійснений, якщо разом з тим буде протікати компенсаційний процес – самочинне перенесення частини тепла від гарячого до холодного джерела тепла:

$$\left. \begin{array}{l} Q_0 \rightarrow L_0 \text{ несамочинний процес} \\ \left\{ \right. \end{array} \right.$$

$Q(T_2) \ll Q(T_1)$ самочинний процес.

Прямий цикл характеризується тим, що робота розширення L_{pz} більша роботи стиску L_{ct} :

$$L_{pz} > L_{ct},$$

а робота циклу

$$L_0 = L_{pz} - L_{ct}. \quad (6.45)$$

Тепло циклу

$$Q_0 = Q_1 - Q_2. \quad (6.46)$$

- Схема енергетичного балансу прямого циклу:

а) оборотній цикл

$$Q_1^0 \begin{cases} \rightarrow Q_0^0 = L_0^0 = L_{max}^0 \\ \rightarrow Q_2^0 \end{cases} \quad (6.47)$$

б) необоротній цикл

$$Q_1^H \begin{cases} \rightarrow Q_0^H \begin{cases} \rightarrow L_0^H = L_{max}^H \\ \rightarrow \Delta Q_0^H = \Delta L_0^H \end{cases} \\ \rightarrow Q_2^H \end{cases} \quad (6.48)$$

де L_{max}^0, L_{max}^H – максимальна робота в оборотньому і необоротньому циклах відповідно;

$\Delta Q_0^H, \Delta L_0^H$ – витрати тепла і звершена робота на подолання необоротніх процесів.

- Прямий довільний цикл в p - V (а) і T - s (б) координатах показані на рис. 6.2.

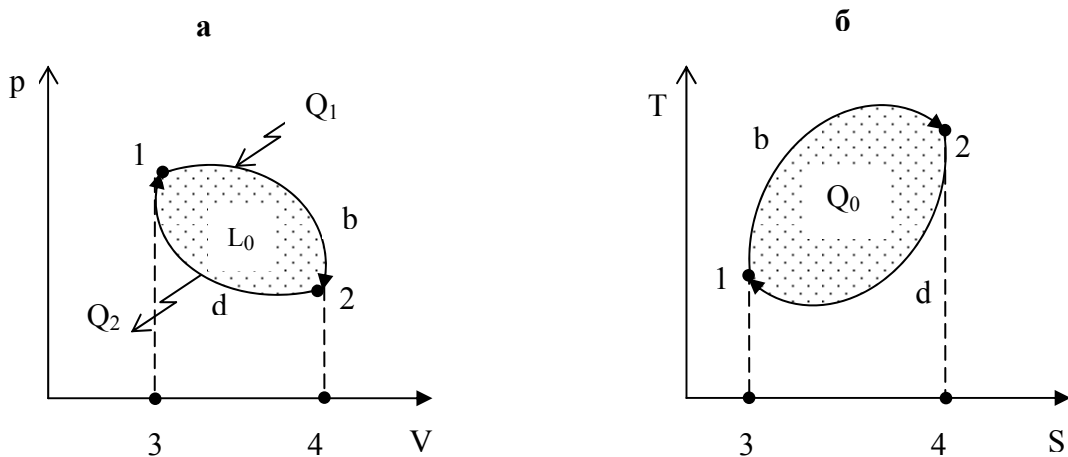


Рис. 6.2. Схема прямого довільного циклу в p - V (а) і T - s (б) координатах

На рис. 6.2(а) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості роботи розширення L_{pz} , площа F_{42d134} дорівнює кількості роботи стиску L_{ct} , а площа F_{1b2d1} – кількості роботи циклу L_0 . На рис. 6.2(б) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості тепла Q_1 , що підводиться до Р.Т. від ВДТ в процесі розширення 1b2, площа F_{42d134} – Q_2 , що відводиться від Р.Т. до НДТ в процесі стиску, а площа F_{1b2d1} – теплу циклу Q_0 .

- Оцінку ефективності прямого циклу здійснюють за термічним коефіцієнтом корисної дії (ККД):

$$\eta_t = \frac{L_0}{Q_1} = \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6.49)$$

Так як $Q_2 \neq 0$ (повинна бути компенсація!), то $\eta_t < 1$ (термічний коефіцієнт корисної дії прямого циклу завжди менший одиниці – це теж означення другого начала термодинаміки).

- Термічний коефіцієнт корисної дії прямого оборотного циклу більший необоротного циклу:

$$\eta_t^0 > \eta_t^H. \quad (6.50)$$

6.3.2. Зворотній цикл

- Схема зворотнього довільного циклу приведена на рис. 6.3.

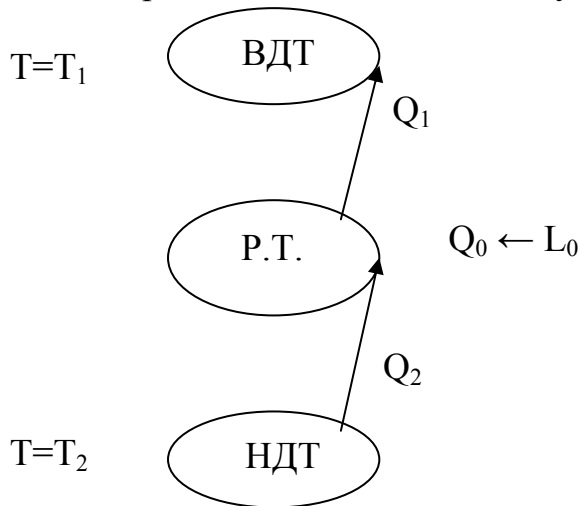


Рис. 6.3. Схема зворотнього довільного циклу

За цією схемою тепло Q_2 відбирається від нижнього джерела тепла (НДТ) з $T_2 < T_1$ і передається робочому тілу (Р.Т.), завдяки якому звершується робота циклу L_0 , яка самочинно перетворюється в тепло циклу Q_0 , яке разом з Q_2 у вигляді Q_1 передається верхньому (гарячому) джерелу тепла (ВДТ) з $T_1 > T_2$. Процес передачі тепла від холодного (НДТ) до гарячого (ВДТ) джерел тепла не є самочинний. Він буде здійснений, якщо разом з тим буде протікати компенсаційний процес – самочинне перетворення роботи L_0 у тепло Q_0 :

$$\begin{cases} Q(T_2) \xrightarrow{Q_2} Q(T_1) \text{ несамочинний процес} \\ Q_0 \leftarrow L_0 \text{ самочинний процес.} \end{cases}$$

Зворотній цикл характеризується тим, що робота стиску $L_{ст}$ більша роботи розширення $L_{рз}$:

$$L_{ст} > L_{рз},$$

а робота циклу

$$L_0 = L_{ст} - L_{рз}, \quad (6.51)$$

тепло циклу

$$Q_0 = Q_1 - Q_2. \quad (6.52)$$

- Схема енергетичного балансу зворотнього циклу:

а) оборотній цикл

$$L_{cm}^0 = L_{pз}^0 + L_0^0 \rightarrow Q_0^0 + Q_2^0 \rightarrow Q_1^0; \quad (6.53)$$

б) необоротній цикл

$$L_{cm}^H = L_{pз}^H + L_0^H + \Delta L_0^H \rightarrow Q_0^H + Q_2^H + \Delta Q_0^H \rightarrow Q_1^H. \quad (6.54)$$

- Зворотній довільний цикл в p-V (а) і T-s (б) координатах показані на рис. 6.4.

На рис. 6.4(а) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості роботи розширення $L_{pз}$, площа F_{42d134} – кількості роботи стиску $L_{ст}$, а площа F_{1b2d1} – кількості роботи циклу L_0 . На рис. 6.4(б) площа F_{31b243} чисельно дорівнює кількості тепла Q_2 , що відбирається від НДТ і передається Р.Т в процесі розширення, площа F_{42d134} – кількості тепла Q_1 , що передається від Р.Т. до ВДТ в процесі стиску, а площа F_{1b2d1} – кількості тепла циклу Q_0 .

- Оцінку ефективності зворотнього циклу здійснюють за термічним холодниковим коефіцієнтом корисної дії:

$$\varepsilon_t = \frac{Q_2}{L_0} = \frac{Q_2}{Q_0} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1}. \quad (6.55)$$

При цьому з аналізу (6.55) витікає, що

$$\varepsilon_t > 1.$$

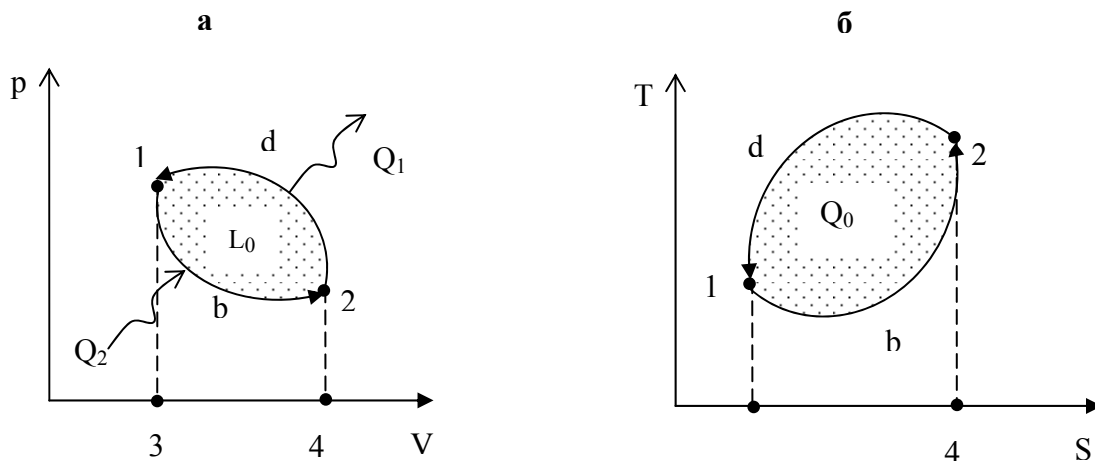


Рис. 6.4. Схема зворотнього довільного циклу в p-V (а) і T-s (б) координатах

Термічний холодниковий коефіцієнт корисної дії зворотнього оборотнього циклу більший за термічний холодниковий коефіцієнт необоротнього циклу:

$$\varepsilon_t^0 > \varepsilon_t^H.$$

6.4. ЦИКЛ КАРНО

6.4.1. Прямий цикл Карно

- Для довільного циклу температура тіла неперервно змінюється, тому для цього циклу є наявність безкінечної кількості ВДТ з T_1 і НДТ з T_2 , а це означає і наявність стількох ж джерел втрати тепла.
- Виникає питання про оцінку ступеня досконалости довільного циклу за порівнянням з ідеальним циклом.
- Ідеальним циклом назвемо такий, який містить:
 - 1) мінімум джерел тепла – одне ВДТ, одне НДТ;
 - 2) для всіх ланцюгів циклу відомі рівняння процесів і всі процеси є оборотними.
- Таким умовам задовольняє цикл Карно, який складається:
 - 1) з двох оборотних ізотерм ($T_1=\text{const}$; $T_2=\text{const}$);
 - 2) і з двох оборотних адіабат ($q_1=0$, $S_2=S_3$; $q_2=0$, $S_1=S_4$).
- Схема прямого циклу Карно в T - S (а) і p - V (б) координатах показана на рис. 6.5.

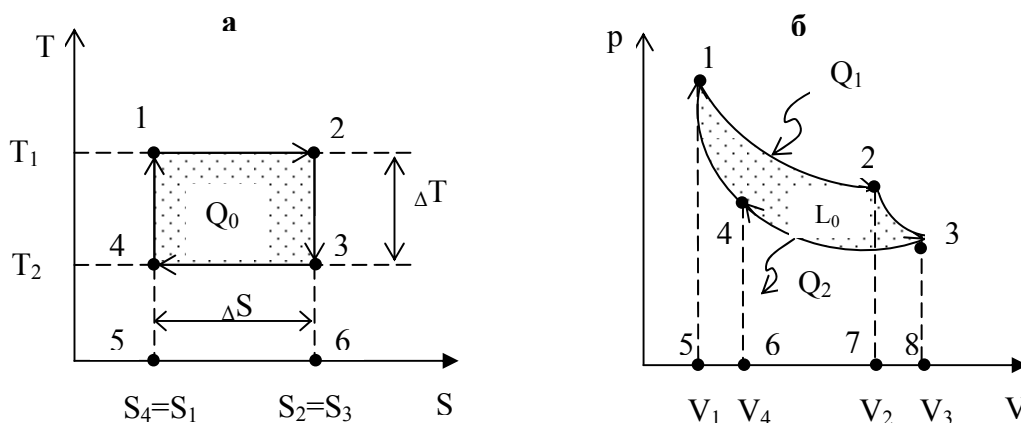


Рис. 6.5. Схема прямого циклу Карно в T - S (а) і p - V (б) координатах

На рис. 6.5 лінії процесів $1 \rightarrow 2$ ($T_1=\text{const}$) і $3 \rightarrow 4$ ($T_2=\text{const}$) відповідають двом оборотним ізотермам, а лінії процесів $2 \rightarrow 3$ ($S_2=S_3=\text{const}$) і $4 \rightarrow 1$ ($S_4=S_1=\text{const}$) відповідають двом оборотним адіабатам (ізоентропам). Площа F_{51265} чисельно дорівнює підведеному від ВДТ до Р.Т. теплу Q_1 в процесі розширення, площа F_{54365} – відведеному від Р.Т. до НДТ теплу Q_2 в процесі стиску, а площа F_{12341} – теплу циклу $Q_0 = Q_1 - Q_2$ (рис. 6.5а). Площа F_{51275} чисельно дорівнює роботі ізотермного ($T_1=\text{const}$) процесу розширення, площа F_{72387} – роботі адіабатного ($S_2=S_3=\text{const}$) процесу розширення, площа F_{83468} – роботі ізотермного ($T_2=\text{const}$) процесу стиску, а площа F_{64156} – роботі адіабатного ($S_4=S_1=\text{const}$) процесу стиску (рис. 6.5б).

- З простих геометричних міркувань (рис. 6.5а):

$$\frac{F_{51265}}{F_{54365}} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S_3 - S_4)} = \frac{T_1 \Delta S}{T_2 \Delta S} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.56)$$

Вираз

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (6.57)$$

носить назву **співвідношення або теореми Карно**.

- Враховуючи вираз (6.57), термічний коефіцієнт корисної дії прямого циклу Карно дорівнює:

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_1} < 1. \quad (6.58)$$

6.4.2. Зворотній цикл Карно

- Схема зворотнього циклу Карно в T-S (а) і p-V (б) координатах показана на рис. 6.6. Тут лінії 1→2 і 3→4 відповідають двом оборотнім адіабатам, а 2→3 і 4→1 – двом оборотнім ізотермам.

Площа F_{15641} чисельно дорівнює відведеній від Р.Т. до ВДТ кількості тепла Q_1 при ізотермному ($T_1 = \text{const}$) стиску, площа F_{56325} – підведеній до Р.Т. від НДТ кількості тепла Q_2 , а площа F_{12341} – кількості тепла циклу Q_0 (рис. 6.6а). Площа F_{51265} чисельно дорівнює роботі адіабатного ($S_1 = S_2 = \text{const}$) процесу розширення, площа F_{62386} – роботі ізотермного ($T_2 = \text{const}$) процесу розширення, площа F_{83478} – роботі адіабатного ($S_3 = S_4 = \text{const}$) процесу стиску, площа F_{74157} – роботі ізотермного ($T_1 = \text{const}$) процесу стиску, а площа F_{12341} – роботі циклу L_0 (рис. 6.6б).

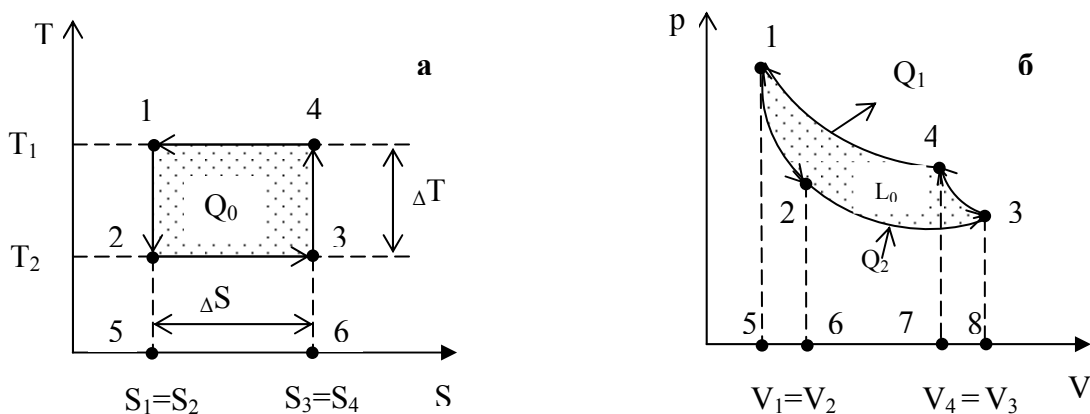


Рис. 6.6. Схема зворотнього циклу Карно в T-S (а) і p-V (б) координатах

- Враховуючи вираз (6.57) термічний холодниковий коефіцієнт корисної дії зворотнього циклу Карно дорівнює:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} - 1} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2}{\Delta T}, \quad (6.59)$$

при цьому

$$\varepsilon_t > 1. \quad (6.60)$$

6.5. МАТЕМАТИЧНІ ВИРАЗИ ДРУГОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМІКИ

1. Для прямого циклу Карно (як для оборотного циклу) правдиві співвідношення:

$$\eta_t^0 = 1 - \frac{Q_2^0}{Q_1^0} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (6.61)$$

звідки

$$\frac{Q_1^0}{T_1} = \frac{Q_2^0}{T_2}, \quad (6.62)$$

а враховуючи, що підведене тепло (Q_1) має знак «+», а відведене тепло (Q_2) має знак «-», запишемо

$$\frac{Q_1^0}{T_1} - \frac{(-Q_2^0)}{T_2} = 0, \quad (6.63)$$

тоді

$$\frac{Q_1^0}{T_1} + \frac{Q_2^0}{T_2} = 0, \quad (6.64)$$

або в загальному вигляді:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.65)$$

тобто сума зведених теплот прямого циклу Карно дорівнює нулю.

2. Для прямого необоротного циклу за структурою Карно, у якому принаймні одна ділянка циклу є необоротною, правдиві співвідношення:

$$\eta_t^H = 1 - \frac{Q_2^H}{Q_1^H} < \eta_t^0 = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.66)$$

Аналогічно (6.61)-(6.64) запишемо

$$\frac{Q_1^H}{T_1} + \frac{Q_2^H}{T_2} < 0, \quad (6.67)$$

або в загальному вигляді:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^H}{T_i} < 0, \quad (6.68)$$

тобто сума зведених теплот прямого необоротного циклу за структурою Карно менше нуля.

3. Розглянемо підхід Клаузіуса для математичного опису довільного циклу.

- Нехай довільний цикл 12341 має вигляд (рис. 6.7).

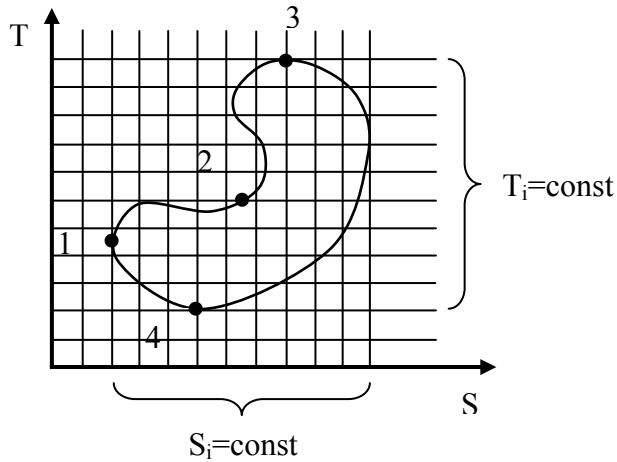


Рис. 6.7. Довільний цикл

- Нехай цей цикл оборотній. Розіб'ємо цикл N-множиною оборотніх ізотерм ($T_i = \text{const}$) і N-множиною оборотніх адиабат ($S_i = \text{const}$). То в граничному випадку ($N \rightarrow \infty$) отримаємо безкінечну множину циклів Карно. Для елементарного циклу Карно сума зведених елементарних теплот дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.69)$$

для N-циклів

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.70)$$

у граничному випадку ($N \rightarrow \infty$)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i^0}{T_i} = 0, \quad (6.71)$$

що рівноцінно виразу (перший інтеграл Клаузіуса) для оборотнього довільного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.72)$$

- Аналогічно для необоротнього довільного циклу

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0, \quad (6.73)$$

що рівноцінно виразу (другий інтеграл Клаузіуса) для необоротнього довільного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.74)$$

4. Термодинамічний процес (незамкнутий цикл)

- Розглянемо оборотній цикл **1a2b1**, в якому 1a2 – оборотній процес і 2b1 – теж оборотній процес (рис. 6.8). Для оборотнього циклу запишемо інтеграл Клаузіуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.75)$$

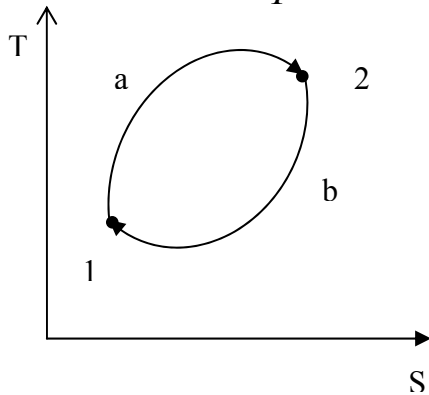


Рис. 6.8. Схема циклу для означення термодинамічних процесів

Розіб'ємо цей інтеграл на частини:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2(b)}^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (6.76)$$

і представимо вираз (6.76) у вигляді:

$$\int_{1(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1(b)}^2 \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (6.77)$$

Тоді

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.78)$$

За означенням інтеграл (6.78) є зміна ентропії в кінцевому процесі 1→2:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = (S_2 - S_1). \quad (6.79)$$

- Висліди з (6.79):

- 1) зведене тепло $\frac{Q}{T}$ для оборотнього процесу є параметром термодинамічного стану;
- 2) при адіабатному процесі ($\delta Q=0$)
 $(S_2 - S_1) = \Delta S = 0 \quad (6.80)$
 тобто для ізольованої системи зміна ентропії в оборотньому процесі дорівнює нулю;
- 3) при ізотермному процесі ($T=\text{const}$)

$$\frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T} = (S_2 - S_1) = \Delta S. \quad (6.81)$$

- **Нехай цикл 1a2b1 необоротний** (рис. 6.8), при цьому процес 1a2 – необоротний, а 2b1 – оборотний.

Запишемо другий інтеграл Клаузіуса для необоротного циклу:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.82)$$

Розіб'ємо (6.82) на два інтеграли:

$$\int_{(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{(b)}^1 \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (6.83)$$

і представимо вираз (6.83) у вигляді:

$$\int_{(a)}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{(b)}^1 \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (6.84)$$

Звідки

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - (S_2 - S_1) < 0, \quad (6.85)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < (S_2 - S_1). \quad (6.86)$$

- **Висліди з (6.86):**

- 1) зведене тепло $\frac{Q}{T}$ для необоротного процесу не є параметром термодинамічного стану;
- 2) при адіабатному процесі ($\delta Q=0$)
($S_2 - S_1 > 0$) – принцип зростання ентропії в ізольованій системі;
- 3) таким чином, для ізольованої системи зростання ентропії визначає напрямок самочинного процесу і досягнення рівноваги при

$$(S_2 - S_1) \geq 0; \quad (6.87)$$

і у цьому полягає фізичний смисл ентропії;

- 4) при ізотермному процесі ($T = \text{const}$)

$$\frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T} < (S_2 - S_1); \quad (6.88)$$

- 5) різниця

$$\Delta = (S_2 - S_1) - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (6.89)$$

визначає ступінь відхилення необоротного процесу від оборотного і в цьому полягає термодинамічний смисл ентропії.

