

О НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

В.Г. Киселёв

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, РоссияORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2308-1598>, kis_vg@mail.ru

Резюме: в статье на базе новой модели идеального газа и теории термодинамических потенциалов рассмотрены изотермические и адиабатические процессы, протекающих в нём. Кроме того, произведён разбор процесса введения понятия энтропии Р. Клаузиусом, в результате чего установлены основные требования, предъявляемые им к энтропии, изменения которой наблюдаются в изотермических и адиабатических процессах, в частности, выявлено, что, если в изотермических процессах с участием одного моля идеального газа энтропия S_T однозначно характеризуется величиной $S_T = R \ln V$, то при протекании процессов адиабатических, единственным требованием предъявляемым к ним является условие о взаимоуничтожении адиабат в рассматриваемом цикле Карно. В результате данного обстоятельства фактически в термодинамике используют различные «адиабатические» энтропии, а именно $S_A = \text{const } R \ln V$ и $C_V \ln T$, а в рамках данной работы и C_V , что приводит, не смотря на математически безупречное введение понятия энтропии для цикла Карно к невозможности её однозначной интерпретации и, следовательно, определению её физико-химического смысла даже для идеального газа. В работе введено новое понятие «суммарная» энтропия идеального газа $S_\Sigma = R \ln V + C_V$, удовлетворяющая критериям Р. Клаузиуса, на базе которой установлено, что данный вид энтропии, умноженный на абсолютную температуру характеризует некий уровень потенциальной энергии системы, который может быть последовательно преобразован в работу в изотермическом обратимом процессе, при подводе соответствующего количества тепла и в соответствующем адиабатическом обратимом процессе.

Ключевые слова: энтропия, термодинамические потенциалы, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, теорема Карно, цикл Карно, идеальный газ, изотермический процесс, адиабатический процесс, химическая энергия, квазистатический процесс, обратимый процесс.

Для цитирования: Киселёв В.Г. О неоднозначности понятия энтропия идеального газа // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2020. Т. 22. № 4 С. 32-42. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-4-32-42.

ON THE AMBIGUITY OF THE CONCEPT OF IDEAL GAS ENTROPY

VG. Kiselev

Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2308-1598>, kis_vg@mail.ru

Abstract: based on a critical analysis of the existing characteristics of an ideal gas and the theory of thermodynamic potentials, the article considers its new model, which includes the presence of an ideal gas in addition to kinetic energy of potential (chemical) energy, in the framework of which the isothermal and adiabatic processes in it are studied both reversible and irreversible, in terms of changes in the entropy of the system in question, observed in case. In addition, a critical analysis was made of the process of introducing the concept of entropy by R. Clausius, as a result of which the main requirements for entropy were established, the changes of which are observed in isothermal and adiabatic quasistatic processes, in particular, it was revealed that if in isothermal processes involving one in a perfect gas, the entropy S_T is uniquely characterized by the value, regardless of whether the process is reversible or not, then when the adiabatic processes occur, the only requirement made of them is the condition of mutual destruction

adiabats in this Carnot cycle. As a result of this circumstance, in fact, in thermodynamics various "adiabatic" entropies are used, namely; $S_A = \text{const}$, $R \ln V$ and $C_V \ln T$, and in addition, as established in this paper, C_V , which leads, despite the mathematically perfect introduction of the concept of entropy for the Carnot cycle, to the impossibility of its unambiguous interpretation and, therefore, the determination of its physicochemical meaning even for perfect gas. A new concept is introduced in the work: "total" entropy of an ideal gas $S_\Sigma = R \ln V + C_V$, satisfying the criteria of R. Clausius, on the basis of which it was established that this type of entropy multiplied by the absolute temperature characterizes a certain level of potential energy of the system, which can be successfully converted to work in an isothermal reversible process, with the supply of an appropriate amount of heat, and in the adiabatic reversible process under consideration.

Keywords: entropy, thermodynamic potentials, Gibbs energy, Helmholtz energy, Carnot's theorem, Carnot cycle, ideal gas, isothermal process, adiabatic process, chemical energy, quasistatic process, reversible process.

For citation: Kiselev VG. On the ambiguity of the concept of ideal gas entropy. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2020;22(4):32-42. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-4-32-42.

Введение и литературный обзор

Одним из центральных понятий, применяемых при исследовании объектов как технической, так и химической термодинамики является понятие энтропии, которое, не смотря на свой весьма почтенный возраст активно используется и в настоящее время в целом ряде термодинамических соотношений, хотя применение его практически всегда связано с некоторыми проблемами, обусловленными сложностью восприятия и интерпретации данного термина. Вот как, например, об этом пишет И. Базаров [1]: «Однозначная функция состояния – энтропия, существование которой у равновесной системы устанавливает второе начало термодинамики, является величиной ненаглядной: её можно вычислить, но нельзя непосредственно измерить, подобно температуре или объёму – энтропиметров не существует».

Очевидно, что создание некоторых модельных представлений, которые могли бы адекватно и наглядно интерпретировать характеристики изучаемых термодинамических систем, для описания которых используется в том числе и понятие энтропии, позволило бы резко упростить изучение этой совсем не тривиальной дисциплины под названием термодинамика, что само по себе уже крайне важно в наше пересыщенное информацией время. Данная работа, базируясь на основных положениях, положенных в основу ряда предыдущих текстов [2-8], включая и публикации автора [9-10], продолжает тему исследования поведения идеального газа и его связи с понятием энтропия, что позволяет несколько иначе взглянуть на физическую сущность самого этого понятия. Следует отметить, что применение теории термодинамических потенциалов к системе «смесь идеальных газов» явилось ключевым фактором в появлении статьи под названием «Парадокс Гиббса и его решение», поэтому второй задачей представленной работы автор считает косвенное подтверждение основных принципов, положенных в основу этой, более ранней публикации. Одним из базовых понятий термодинамики, на основе которого в значительной степени построена, и дефиниция энтропии является – идеальный газ.

Приведём, пожалуй, самое распространённое его определение, имеющееся, например, в монографии М. Карапетянца [11,12] «Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объёмом молекул по сравнению с объёмом, занимаемым газом. Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием всех тел при достаточно низких давлениях и высоких температурах.

Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, которая не зависит от объёма».

Близкое по смыслу определение идеального газа мы находим в монографии Д. Эверета [12]: «Идеальным газом условимся называть газ, подчиняющийся уравнению состояния $PV = nRT$ ».

Где, V – объём идеального газа; P – давление идеального газа; R – универсальная постоянная идеального газа; T – абсолютная температура; n – число молей идеального газа.

И. Базаров [1], как бы резюмируя и одновременно расширяя два предыдущих высказывания, пишет: «Для такой простой системы, как идеальный газ термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (1)$$

где, $n = m/\alpha$ – число молей газа; m – масса газа, α – молярная масса газа.

Из закона Джоуля о независимости внутренней энергии газа от его объёма при постоянной температуре

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2)$$

следует калорическое уравнение состояния идеального газа:

$$U = \int C_V dT. \quad (3)$$

Для одноатомного идеального газа, как показывает опыт, теплоёмкость при постоянном объёме не зависит от температуры, поэтому:

$$U = C_V T + U_0. \quad (4)$$

где U – внутренняя энергия идеального газа; U_0 – стандартное значение внутренней энергии идеального газа; C_V – теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме.

Несколько иной, но схожий подход к определению внутренней энергии идеального газа представлен в монографии И. Пригожина [13] в частности он пишет: «Если C_V не зависит от температуры и объёма, как в случае идеального газа, то

$$U = C_V T + U_0, \quad (5)$$

где U_0 – произвольная постоянная. Как упоминалось ранее энергия U может быть определена только с точностью до некоторой постоянной. Для идеальных одноатомных

газов $C_V = \frac{3}{2} R$, а для двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2} R$ ».

Очевидно, что в последних двух случаях модель «идеальный газ» будет показывать большее совпадение своих свойств, со свойствами реальных газов при сравнении характеристик рассматриваемых объектов.

Таким образом, можно резюмировать, что все приведённые высказывания относительно модели «идеальный газ» базируются в основном на следующих экспериментальных фактах или выводах, сделанных на их основе:

1. Выполнение уравнения состояния идеального газа для рассматриваемой системы, которое для одного моля идеального газа сводится к следующему соотношению: $PV = RT$

2. Идеальные газы, в силу того, что C_V постоянно для одного и того же идеального газа, но в общем различно для разных их видов, энергетически отличаются друг от друга, т. е. могут выполняться, например, следующие соотношения $C_V = \frac{3}{2} R$ для одноатомных

газов, а для двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2} R$ и т. д.

3. Независимость внутренней энергии идеального газа от объёма, т. е. выполнение следующего равенства: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

4. Идеальный газ обладает только кинетической энергией, величина которой определяется следующим выражением $U = C_V T + U_0$.

Если первые три утверждения не вызывают никаких возражений, то четвёртое требует дополнительного обсуждения, так как явно противоречат ряду основных положений химической термодинамики. Здесь, прежде всего, следует выделить тезис о том, что идеальный газ обладает только кинетической энергией. Действительно, в химической термодинамике признание факта наличия химической энергии у идеального газа является достаточно общим признаком. Так, например, соответствующие утверждения можно встретить у М. Карапетянца и целого ряда других исследователей. В связи с этим обстоятельством рассмотрим влияние наличия химической (потенциальной) энергии у идеального газа, на основное уравнение термодинамики.

Материалы и методы. Химическая (потенциальная) энергия идеального газа и основное уравнение термодинамики

Признание факта наличия химической (потенциальной) энергии у идеального газа имеет ряд преимуществ, которые проявляются при анализе изотермических процессов с его участием, что мы и надеемся незамедлительно продемонстрировать. Действительно, опираясь на основные положения физической химии в этом случае можно говорить о протекании эндотермической химической реакции в квазистатических условиях, в рамках которой происходит изменение энергии Гиббса (Гельмгольца) рассматриваемой системы в точности равное объёмно-механической работе, совершаемой ею, а также количеству тепла, поглощаемому системой в результате протекания данного процесса, что соответствует, например, поведению идеального газа в верхней изотерме квазистатического цикла Карно, а сама реакция, записанная для определённости с участием некоторого конкретного идеального газа (водорода) выглядит следующим образом:



Изменение энергии Гельмгольца этой реакции, как известно определяется следующей величиной:

$$\Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7)$$

где, V_1 и V_2 – соответственно начальный и конечный объём идеального газа при протекании изотермического процесса его расширения.

Кроме того, известно, что для обратимого изотермического процесса расширения идеального газа [13] сторонняя (объёмно-механическая) работа определяется следующим соотношением

$$\Delta A_m = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8)$$

В свою очередь, количества тепла, поступившего в систему в этом случае в точности равно количеству сторонней объёмно механической работы [13], таким образом можно записать следующее соотношение

$$\Delta Q = \Delta A_m. \quad (9)$$

В силу равенства теплоты и работы при изотермическом обратимом процессе расширения (сжатия) идеального газа, используя предыдущие три уравнения можно записать

$$\Delta Q = -\Delta F = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta A_m. \quad (10)$$

Выберем в рассматриваемой нами системе в качестве стандартного состояния объём идеального газа равный единице ($V_1 = 1$), тогда получаем следующее соотношение:

$$Q = -F = RT \ln V = A_m. \quad (11)$$

Из последнего уравнения, путём деления всех его частей на абсолютную температуру, получаем выражение для энтропии S_T одного моля идеального газа, участвующего в изотермическом процессе расширения или сжатия рассматриваемой системы со стандартным состоянием равным нулю, соответствующим объёму системы равному единице:

$$S_T = \frac{Q}{T} = -\frac{F}{T} = R \ln V = \frac{A_m}{T}. \quad (12)$$

Отметим, что величина S_T представленная в предыдущей формуле отвечает исключительно за обратимый процесс расширения (сжатия) идеального газа, тогда как энтропия S , ведённая в обращение Р.Клаузиусом справедлива для любого обратимого процесса (изотермического и адиабатического). Напомним, что она выражается следующей формулой [13]:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (13)$$

Однако, если сконцентрироваться не на величинах, связанных с теплотой ($\frac{Q}{T}$) или работой ($\frac{A_m}{T}$), то оказывается что изотермическая энтропия идеального газа S_T , будучи коэффициентом при свободной энергии Гельмгольца, которая, в свою очередь, являясь функцией состояния системы – «один моль идеального газа» однозначно характеризует его поведение при данной температуре, т. е. представляется для изотермических процессов величиной более универсальной, чем величина S связанная исключительно с обратимыми процессами. Закрепим приведённые рассуждения следующей формулой:

$$S_T = -\frac{F}{T} = R \ln V. \quad (14)$$

Иными словами, S_T однозначно определяет состояние именно одного моля идеального газа и совершенно не зависит от работы теплового двигателя в котором он может находиться, что не скажешь о величине S , т. е. энтропии Р. Клаузиуса, относящейся исключительно к обратимым процессам цикла Карно. В соответствии со сделанными замечаниями, вернёмся ещё раз к соотношению (13) и покажем, что предложенный нами метод исследования поведения идеального газа пригоден и для анализа необратимых изотермических процессов, например, для расширения идеального газа в пустоту. В этом случае, как показывает эксперимент, сторонняя работа отсутствует, следовательно, величина PV подлежит сокращению, и мы получаем:

$$U = TS_T + \sum \mu_i n_i. \quad (15)$$

Вместо $\sum \mu_i n_i$, введем величину $\mu = \mu_0 - RT \ln V$ эквивалентную ей для одного моля идеального газа, тогда получаем:

$$U = TS_T + \mu_0 - RT \ln V. \quad (16)$$

Продифференцируем полученное соотношение, тогда, учитывая, что в изотермических процессах величина внутренней энергии постоянна, т. е. $dU = 0$, имеем:

$$S_T dT + T dS_T - P dV = 0. \quad (17)$$

В силу того, что процесс изотермический получаем следующее соотношение:

$$T dS_T - P dV = 0 \quad (18)$$

Как известно энтропия идеального газа определяется следующим уравнением [13]:

$$S_T = S_T^0 + R \ln V. \quad (19)$$

Компильция двух последних соотношений позволяет утверждать, что уменьшение химической (потенциальной) энергии идеального газа при расширении его в пустоту полностью компенсируется совершением объёмно-механической работы и связанным с ней выделением тепла в рассматриваемой системе иными словами в этом процессе химическая (потенциальная) энергия полностью трансформируется в кинетическую энергию молекул при постоянстве их общей (внутренней) энергии. Отметим, что в соответствии с принятыми нами ранее условиями величина S (по Р. Клаузиусу), характеризующая обратимый изотермический процесс может быть заменена на S_T , которая характеризует, как обратимый изотермический процесс расширения идеального газа, так и необратимый – расширение идеального газа в пустоту. Как известно, данное обстоятельство полностью игнорируется технической термодинамикой, что при признаваемом ею факте роста энтропии в данном процессе, делает совершенно непонятным уменьшение энергии Гельмгольца (энергетической характеристики вещества), наблюдаемое в этом случае. Однако понимание некоторой ненормальности данной ситуации, при обсуждении процесса расширения идеального газа в пустоту, всё-таки присутствует, так, например, М. Карапетьянц в своей монографии [13], обсуждая этот вопрос, пишет: «Конечно, нельзя считать, что работа равна нулю на том основании, что расширяющийся газ не преодолевает какого-либо противодействия, так как пустота будет лишь в первый момент после открытия вентиля на трубке, соединяющий оба сосуда». К сожалению, данный тезис не получил дальнейшего развития и вопрос до настоящего времени оставался открытым.

Следовательно, и в этом случае величину $RT \ln V$, соответствующую потенциальной энергии накопленной системой, которая может быть отдана в изотермических процессах, можно рассматривать как величину возможного выделения тепловой энергии в рассматриваемой системе за счёт уменьшения её потенциальной энергии. Отметим, что представления об энтропии идеального газа, развитые в рамках данной работы с одной

стороны имеют вполне отчётливый физический смысл, с другой стороны несколько отличаются от общепринятых, что делает необходимым их верификацию. Данную задачу, с обсуждением полученных результатов, мы постараемся решить в следующем разделе данной работы.

Адиабатические процессы с участием идеального газа

Традиционный метод анализа обратимого адиабатического процесса с участием идеального газа [13] даёт следующее выражение для величины сторонней работы A_m , произведённой его одним молем в этом случае:

$$A_m = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}, \quad (20)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (21)$$

В свою очередь, молярная теплоемкость при постоянном объёме C_v и молярная теплоёмкость при постоянном давлении C_p связаны между собой следующим соотношением [13]:

$$C_p - C_v = R. \quad (22)$$

Компиляция последних трёх уравнений, позволяет записать равенство, определяющее стороннюю объёмно-механическую работу адиабатического процесса с участием одного моля идеального газа в следующем виде:

$$A_m = C_v(T_1 - T_2). \quad (23)$$

Покажем, что, используя метод термодинамических потенциалов, мы получим результат аналогичный предыдущему. Для этой цели, как и ранее воспользуемся химической реакцией с участием водорода (6). Однако, процесс будем проводить в два этапа. Сначала охладим исходный водород, находящийся в объёме V_1 от температуры T_1 до температуры T_2 при этом, высвободившееся тепло соберём в некотором аккумуляторе теплоты при температуре T_2 . В дальнейшем, как и ранее проведём изотермический квазистатический процесс расширения идеального газа. Следует отметить, что возможность протекания этого процесса ограничена количеством тепла, накопленного в нашем аккумуляторе. Таким образом, используя энергию Гельмгольца для описания данного процесса также, как и ранее получаем:

$$\Delta Q = -F = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta A_m. \quad (24)$$

Компиляция последних двух соотношений делает возможной запись следующего равенства:

$$\Delta Q = -\Delta F = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta A_m = C_v(T_1 - T_2) \quad (25)$$

В свою очередь, деление всех частей предыдущего уравнения на T_1 позволяет записать выражение для ΔS_A , которое можно трактовать как изменение адиабатической энтропии идеального газа:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta Q}{T_1} = -\frac{\Delta F}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{\Delta A_m}{T_1} = C_v \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (26)$$

Данное соотношение можно сделать ещё более наглядным, если выбрать в качестве стандартного состояния, характеризующего адиабатические процессы с участием идеального газа – его состояние при температуре абсолютного нуля. Энтропию в этом случае также можно считать равной нулю, так как при стремлении к абсолютному нулю температур T_1 и T_2 , теплоёмкость C_v также стремится к нулю, и, следовательно, $S_A(T \rightarrow 0)$ также стремится к некоторой постоянной величине, которую можно принять за нулевую точку отсчёта. Резюмируя сказанное, можно утверждать, что «адиабатическая» энтропия идеального газа S_A , при принятии за стандартное состояние её значение при температуре абсолютного нуля также равно нулю является постоянной величиной, которая не зависит ни от температуры, ни от объёма идеального газа, а её значение определяется следующим соотношением:

$$S_A = C_V. \quad (27)$$

Следовательно, энтропия идеального газа, как некоторая энергетическая и одновременно суммарная характеристика возможности протекания обратимых процессов (изотермического и адиабатического), нормированная на величину абсолютной температуры $S_\Sigma = S_A + S_F$ выражается следующим образом:

$$S_\Sigma = S_F^0 + R \ln V + S_A^0 + C_V. \quad (28)$$

При этом при принятии нами за стандартное состояние для адиабатического процесса состояние идеального газа при температуре абсолютного нуля, а для обратимого изотермического процесса энтропию соответствующую объёму одного моля идеального $V = 1$, т. е. считая, что:

$$S_T^0 = R \ln(V = 1) = 0. \quad (29)$$

Окончательно получаем:

$$S_\Sigma = R \ln V + C_V \quad (30)$$

Очевидно, что энергетически данная энтропия, умноженная на величину абсолютной температуры системы, соответствует количеству тепла, используемого системой, которое определяется следующей формулой:

$$Q = RT \ln V + TC_V. \quad (31)$$

Именно оно будет трансформировано в стороннюю объёмно-механическую работу при последовательном протекании изотермического и адиабатического обратимых процессов (указанная очерёдность важна), при этом конечно должно соблюдаться условие о постоянстве количества тепла, поступающего в систему во время протекания изотермических процессов. Кроме того, необходимо отметить, что и при отсутствии поступления тепла «из вне» возможно изотермическое расширение газа в пустоту, которое происходит без совершения им сторонней работы, однако, как мы отмечали ранее в этом случае, при постоянстве внутренней энергии системы её потенциальная энергия трансформируется в кинетическую энергию молекул.

Для оценки влияния факта наличия химической (потенциальной) энергии у идеального газа на основное уравнение термодинамики воспользуемся монографией Л. Антропова, где в частности указывается, что внутренняя энергия системы определяется следующим соотношением:

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i, \quad (32)$$

где, n_i – число молей i -го вещества, а μ_i – химический потенциал i -го вещества.

В свою очередь, полный дифференциал внутренней энергии равен следующей величине:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (33)$$

Перепишем последнее уравнение для одного моля идеального газа, принимающего участие в изотермическом процессе, тогда получаем:

$$dU = TdS - PdV - VdP + d\mu. \quad (34)$$

Известно, что химический потенциал одного моля идеального газа имеет следующий вид [13, с. 31]:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P. \quad (35)$$

Тогда его дифференциал при постоянной температуре будет выглядеть следующим образом:

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP. \quad (36)$$

Подстановка последнего соотношения в уравнение (8) и преобразование его с учётом термического уравнения состояния, записанного для одного моля идеального газа, а также и сокращение подобных членов позволяет получить характеристическую функцию для внутренней энергии, т. е. следующее равенство:

$$dU = TdS - PdV - VdP + VdP. \quad (37)$$

Последнее соотношение после сокращения можно привести к следующему виду:

$$dU = TdS - PdV \quad (38)$$

Следовательно, можно утверждать, что введение химической энергии, в объединённое уравнение термодинамики, описывающее состояние одного моля идеального

газа математически ни коем образом не влияет на вид этого уравнения, а значит и других термодинамических функций, получаемых на его основе, в частности, функций, определяющих термодинамические потенциалы рассматриваемой системы. В силу того, что при выводе последнего уравнения особо подчёркивалось, что процесс изотермический, то, очевидно, что и последний вывод гарантированно относится исключительно к изотермическим процессам, в рамках которых можно, как мы только что выяснили, утверждать, что идеальный газ имеет и химическую (потенциальную) энергию.

Результаты и их обсуждение

Для верификации соотношения определяющего энтропию идеального газа (37) полученного в предыдущем разделе необходимо в частности, показать, что оно соответствует классическому определению данного понятия, сделанного Р. Клаузиусом. С этой целью рассмотрим ход его рассуждений в этом случае, суть которого излагается практически в любой книге по термодинамике, что позволяет нам привести только резюмирующую часть этого вывода, имеющегося, например, монографии И. Пригожина [13]. При этом следует особо подчеркнуть следующие обстоятельства:

1. Р. Клаузиус в своих рассуждениях фактически использует классическую модель «идеальный газ», которая имеет в явной или не явной форме четыре признака, уже рассмотренные нами в данной работе.

2. Сторонняя объёмно-механическая работа, совершаемая системой на верхней изотерме цикла Карно в точности равна количеству тепла, поступившего в систему при использовании одинаковых единиц измерения.

3. Сторонняя объёмно механическая работа, совершаемая над системой на нижней изотерме цикла Карно в точности равна количеству тепла, отданного системой в окружающую среду при использовании одинаковых единиц измерения.

4. Отношение количества тепла, поступившего в систему к её температуре в изотермических процессах цикла Карно, протекающих при разных температурах, равно друг другу по абсолютной величине и противоположно по знаку, аналогичная ситуация с точностью до знака наблюдается и в отношении сторонней работы, что позволяет сделать вывод о равенстве по абсолютной величине теплоты и работы в отдельно взятых изотермах.

5. На адиабатах цикла Карно, используемых Р. Клаузиусом, совершается равная по абсолютной величине, но противоположная по знаку сторонняя работа, так что в циклическом процессе эти работы пойдут на сокращение.

6. Количество тепла, поглощаемого системой «идеальный газ» из стороннего источника или отданного ею на каждой из адиабат равно нулю.

7. Анализ адиабат цикла Карно [13], позволяет утверждать, что в результате совершения сторонней работы на адиабатах системой или над системой наблюдается уменьшение соответственно увеличение её внутренней энергии, которое определяется следующей формулой $U = C_V (T_2 - T_1)$.

8. Обмен теплом системы с окружающей средой в адиабатическом процессе, как, впрочем, это напрямую следует из определения адиабат – отсутствует, следовательно, по Р. Клаузиусу и изменение энтропии системы в этом случае так же не наблюдается, т. е. $\Delta S = 0$.

При этом следует особо подчеркнуть, что все утверждения, приведённые выше относятся именно к циклу Карно или к его «обобщению», иными словами исследуется работа соответствующей циклической обратимой тепловой машины. Для упрощения ситуации, без ограничения общности, признаем вслед за Р. Клаузиусом, справедливость осуществлённого им перехода простой цикл Карно – обобщённый цикл Карно, и в дальнейшем будем рассматривать именно простой цикл Карно. Далее Р. Клаузиус [13] резюмирует свои изыскания тем, что определяет «функцию S , которая зависит только от начального и конечного состояний обратимого процесса» следующим образом:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (39)$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (40)$$

Иными словами, энтропия S является функцией состояния рассматриваемой системы. Однако, несмотря на это математически безупречное введение в обращение данной функции, физический смысл её остаётся не вполне понятным даже для идеального газа, не говоря уже о значительно более сложных объектах исследования.

Попытаемся понять причины данного явления. Оно тем более представляется странным, что при анализе используется комбинация простых и хорошо изученных

объектов (идеальный газ, тепловой двигатель Карно, работающий в том числе и по обобщённому циклу Карно) и процессов (обратимые и квазистатические процессы, изотермические процессы, адиабатические процессы). При этом отметим, что в отношении обратимых изотермических процессов, энтропия, введённая в данной работе и энтропия Р. Клаузиуса полностью совпадают, точнее сказать S является частным случаем S_T , которая справедлива как для обратимых так и для необратимых процессов. Расхождение наблюдается только при анализе обратимых адиабатических процессов, в рамках которых Р. Клаузиусом накладывается условие о взаимоуничтожении энтропии в адиабатах цикла Карно. Математически это означает, что может быть множество функций (энтропий) являющихся функцией состояния рассматриваемой системы. Иными словами, величина

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ хоть и однозначно определяет состояние системы, но таких величин, однозначно}$$

определяющих состояние системы может быть, как минимум несколько, главное, чтобы в адиабатических процессах цикла Карно они были равны друг другу по абсолютной величине и противоположны по знаку. В этом, вероятно, и кроется основная проблема сложности адекватного толкования физического смысла понятия энтропии. В силу этого, реально в термодинамике существуют несколько видов «адиабатической» S_A энтропии, удовлетворяют поставленному выше условию. Следствием данного факта является наличие разных значений «суммарной» $S_\Sigma = S_A + S_T$ энтропии.

Отметим, что суммарная энтропия, предложенная в данной работе, вполне удовлетворяет названному условию, а её физический мы уже рассмотрели ранее.

Близкий по смыслу вид энтропии представлен в монографии И. Базарова [1]. В этом случае её значение на разных адиабатах хоть и постоянно, но эти постоянные, в частности, исходя из представленного в монографии рисунка, различны [1]. Выход из этой ситуации найден достаточно простой. Считается, что на обеих адиабатах $\frac{dQ}{T} = 0$, что в совокупности

с взаимоуничтожением «изотермических» энтропий приводит к нулевому изменению энтропии при прохождении всего цикла Карно. Определить физический смысл данного вида энтропии затруднительно, т. к. она обычно связывается с отсутствием поступления тепла извне, хотя сама система (идеальный газ), при этом охлаждается, или нагревается.

И. Пригожин [13] «адиабатическую энтропию» идеального газа, которая в пересчёте на один его моль и принятии стандартного значения энтропии равным нулю, определяет следующим образом:

$$S_A = C_V \ln T. \quad (41)$$

Естественно, что S_A , во-первых, отличается от всех видов предыдущих аналогичных энтропий, а во-вторых в совокупности с «изотермической» энтропией удовлетворяет условиям Р. Клаузиуса, т. е. суммарная энтропия и в этом случае является функцией состояния системы. В тоже время физический смысл её интерпретировать весьма затруднительно. Вероятно, это обусловлено тем, что вывод «суммарной» энтропии идеального газа в этом случае по существу основывается на уравнении, описывающем изотермический процесс [13] и перенос его на процесс адиабатический представляется недостаточно корректным.

Д. Эверет [12] и многие другие авторы определяют энтропию следующим образом:

$$\frac{dF}{dT} = -S. \quad (42)$$

Этот вид определения энтропии имеет вполне отчётливый физический смысл (для идеального газа $S = S_0 + R \ln V$), т. к. умножение её на абсолютную температуру с учётом соответствующего знака, даёт выражение для свободной энергии Гельмгольца $F = F_0 - RT \ln V$, т. е. способности системы совершить определённую изотермическую работу. Следует отметить, что она удовлетворяет и условию Р. Клаузиуса, однако, с её помощью невозможно определить работу в адиабатах, так как величина $R(T_2 - T_1) \ln V$ не равна величине $C_V(T_2 - T_1)$, используемой для определения работы в адиабатах цикла Карно.

И наконец, у Л. Николаева [13] указано, что «для определения величины изменения энтропии в процессе обратимого перехода системы из некоторого начального состояния 1 в конечное 2 необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (43)$$

В силу того, что энтропия – функция состояния системы, в нашем случае идеального газа, то любое перемещение на координатной плоскости P, V можно разбить на два процесса – изотермический и адиабатический. Если при перемещении по изотерме, в силу постоянства абсолютной температуры справедливость предыдущего уравнения не вызывает никаких сомнений, то при протекании адиабатического процесса, при наличии изменений как величины Q , так и абсолютной температуры корректнее использовать следующий интеграл:

$$\Delta S = \int_1^2 d\left(\frac{Q}{T}\right). \quad (44)$$

Известно, что в случае идеального газа $Q = C_V T$, следовательно, подстановка этого соотношения в предыдущий интеграл позволяет записать следующее выражение:

$$\Delta S = C_V (T_2) - C_V (T_1) = 0. \quad (45)$$

Иными словами энтропия идеального газа при адиабатических процессах остаётся постоянной и равной C_V , т. е. в этом случае справедливо следующее соотношение:

$$S = S_A = C_V (T) = \text{Const}. \quad (46)$$

Аналогичная ситуация наблюдается и при охлаждении или нагревании идеального газа без совершения сторонней работы им или над ним. Физический смысл данного типа энтропии $S_\Sigma = S_A + S_T$ уже рассмотрен нами ранее.

Выводы

В предложенном тексте проведён критический разбор порядка введения понятия энтропии Р. Клаузиусом, в рамках которого установлено, что «изотермическая энтропия»,

определяемая для идеального газа величиной $S_T = \frac{Q_T}{T} = R \ln V$ однозначно определяет

состояние системы, состоящей из одного моля идеального газа в момент нахождения её в обратимом изотермическом процессе, в то время, как в отношении «адиабатической» энтропии Р. Клаузиусом наложено условие – о взаимоуничтожении адиабат в термодинамическом цикле Карно, что приводит к многозначности данного вида энтропии

$S_A = \frac{Q_A}{T}$, а следовательно, и многозначности общей «суммарной» энтропии идеального

газа $S_\Sigma = S_A + S_T$, при этом любой из конкретных видов этой «суммарной» энтропии является функцией состояния рассматриваемой системы. В термодинамике используют, как минимум, следующие виды «адиабатической» энтропии характеризующие один моль идеального газа $S_A = \text{Const}; R \ln V; C_V \ln T$, а в рамках данной работы и C_V .

Установлено, что суммарная энтропия одного моля идеального газа $S_\Sigma = R \ln V + C_V$, умноженная на абсолютную температуру характеризует некий уровень потенциальной (химической) энергии системы, которая может быть последовательно преобразована в работу в изотермическом процессе, при подводе соответствующего количества тепла, и в последующем адиабатическом процессе.

Литература

1. Базаров И. П. Термодинамик. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1976. 447 с.
2. Gibbs J. Willard. The Collected Works. London, Toronto: Longmans, Green and Co., 1928. V.1. XXVIII – 434 p.
3. Хайтун С. История парадокса Гиббса: монография. Москва: Издательство «Комкнига», 2016. 168 с.
4. Kiselev V.G., Sergeev V.V., Rouzich E.N. Influence of the electric double-layer capacitance at the rate of corrosion at the phase interface // Cor. Rev. 2017, V. 35. Iss. 1. pp. 47–51.
5. Ihnatovych V. On the incorrectness of the proof of the Gibbs theorem on the entropy of a mixture of ideal gases, which was given by J. W. Gibbs. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1804.08721> (2018).
6. Ihnatovych V. Explanation of the Gibbs paradox. Available at: URL: <https://zenodo.org/record/2908285>.
7. Cite as: Ihnatovych Volodymyr. (2019, May 18). Explanation of the Gibbs paradox. Zenodo. Available at: <http://doi.org/10.5281/zenodo.2908285>.
8. Ulrich Bette. Ergebnisse des Feldversuchens an einer durch Bahnwech selstrombe einflusssten Rohrleitung // 3R International, 2016. № 6. pp. 40–45.

9. Киселёв В. Г. Парадокс Гиббса и его решение // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 11-12. С. 129-137.
10. Киселёв В. Г. Тепловые машины Филиппа и Карно с точки зрения теории термодинамических потенциалов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики 2018. № 9-10. С. 154-165.
11. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика: монография. Москва – Ленинград: «Государственное научно-техническое издательство химической литературы», 1953. 611 с.
12. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику: монография. Москва: «Издательство иностранной литературы». 1963. 279 с.
13. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: монография. Москва: Мир. 2002. 461 с.
14. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. Издательство технико-теоретической литературы, 1956. 507 с.
15. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: монография. Москва: Издательство «Высшая школа», 1975. 568 с.

Авторы публикации

Киселев Владимир Геннадьевич — д-р.техн.наук, профессор кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. E-mail: kis_vg@mail.ru.

References

1. Bazarov IP. *Thermodynamic*. 2-e izd., pererab. I dop. – M.: Vysshaya shkola, 1976. 447 p.
2. Gibbs J, Willard. *The Collected Works.*, London, Toronto: Longmans, Green and Co., 1928; 1:XXVIII–434 p.
3. Hajtun S. *The Gibbs Paradox Story: A Monograph*. Moskva: Izdatel'stvo «Komkniga», 2016. 168 p.
4. Kiselev VG, Sergeev VV, Rouzich EN. *Influence of the electric double-layer capacitance at the rate of corrosion at the phase interface*. Corr. Rev. 2017;35(1):47–51.
5. Ihnatovych V. *On the incorrectness of the proof of the Gibbs theorem on the entropy of a mixture of ideal gases, which was given by J. W. Gibbs*. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1804.08721> (2018).
6. Ihnatovych V. *Explanation of the Gibbs paradox*. URL: <https://zenodo.org/record/2908285>.
7. Ihnatovych Volodymyr. (2019, May 18). *Explanation of the Gibbs paradox*. Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.2908285>.
8. Ulrich Bette. *Ergebnisse des Feldversuchens an einer durch Bahnwech selstrombe einflussten Rohrleitung*. 3R International. 2016;6:40-45.
9. Kiselev VG. Gibbs paradox and its solution. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki*. 2016;11-12:129-137.
10. Kiselev VG. Carnot and Philips heat engines in view of the theory of the thermodynamic potentials *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki*. 2018;9-10:154-165.
11. Karapetyants M. H. Chemical thermodynamics: monograph. Moskva – Leningrad. «Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo himicheskoy literatury», 1953. 611 p.
12. Everett D. *Introduction to chemical thermodynamics*: monograph. Moskva. Foreign Literature Publishing House. 1963. 279 p.
13. Prigozhin I, Kondepudi D.. From the heat engines to the dissipative structures: monograph. M.: Mir, 2002. 461 p. *Contemporary thermodynamics*
14. Nahparonov SM. *Introduction to the molecular theory of solutions* M.: Gos. izd. tekhniko-teoreticheskoy literatury. 1956. 507 p.
15. Antropov LI. *Theoretical electrical engineering*: monograph. Moskva. Izd-vo «Vysshaya shkola», 1975. 568 p.

Authors of the publication

Vladimir G. Kiselev – Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia. E-mail: kis_vg@mail.ru.

Поступила в редакцию

24 октября 2019г.