

ТЕРМОДИНАМИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ЕЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Основные положения и определения

Предметом термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами, чаще всего в форме теплоты и работы. *Феноменологическая или классическая* термодинамика не связана с представлением о микроструктуре вещества, не интересуется поведением и свойствами отдельных молекул, в ней не детализируются энергетические превращения, происходящие внутри тела, не дифференцируются также виды энергии, присущие телу в данном его состоянии.

В термодинамике объектом исследования являются макроскопические тела, состоящие из большого числа материальных частиц (молекул, атомов, электронов и т. п.), а в более общей постановке и поля (электрическое, магнитное, гравитационное).

Под термодинамической системой понимают макротело или совокупность тел, выделенных из материального мира и являющихся объектами исследования.

Система имеет определенные границы, отделяющие ее от окружающей среды. Эти границы могут быть как реальными (газ в резервуаре, граница раздела фаз), так и чисто условными в виде контрольной поверхности.

Система может быть либо гомогенной (однородной), обладающей одними и теми же свойствами, либо гетерогенной, состоящей из нескольких разнородных частей (веществ) или веществ в различных агрегатных состояниях. Гомогенные части гетерогенной системы, отделенные от остальной ее части видимыми границами (поверхностями раздела), называются *фазами*.

При термодинамическом методе исследования, выделяя термодинамическую систему из окружающей среды, можно оценить те воздействия, которые окружающая среда произведет на систему, либо сама система (вследствие происходящих в ней изменений) на окружающую среду.

Эти воздействия сводятся к обмену энергией и веществом.

Независимая система, которая совершенно не взаимодействует с окружающей средой, называется *изолированной*.

Если система не обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты, то такую систему называют *теплоизолированной*, или *адиабатной*.

Если энергообмен между системой и окружающей средой происходит в форме теплоты и механической работы, то такая система называется *термомеханической*.

Система, изолированная от окружающей среды таким образом, что не может обмениваться с ней веществом, называется *закрытой*, обменивающаяся веществом — *открытой*. Процессы превращения теплоты в работу и процессы превращения работы в теплоту, реализуемые в тепловых машинах, осуществляются

термодинамической системой так называемым *рабочим телом*, которое изменяет в этих процессах свое физическое состояние.

В термодинамике постулируется, что изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.

Макроскопическое равновесие устанавливается в результате движения материальных частиц системы, но это же движение в состоянии равновесия и обеспечивает его существование. Так, равновесное давление существует лишь при непрерывной подаче импульсов молекул к стенке, а постоянная температура в газе обусловлена постоянством средней кинетической энергии движущихся молекул.

Если система переходит из одного состояния в другое, то процесс перехода представляет собой термодинамический процесс. Под термодинамическим процессом понимают всевозможные изменения состояния системы, которые возникают в ней под влиянием внешних воздействий.

Все процессы, происходящие в термодинамической системе, можно разделить на равновесные и неравновесные.

Равновесными процессами называются такие процессы, когда система в ходе процесса проходит ряд последовательных равновесных состояний.

Если процесс протекает настолько медленно, что в каждый момент времени успевает установиться равновесие, то такой

процесс носит название *квазистатического*. В ходе квазистатического процесса система и окружающая среда в каждый момент времени находятся в квазиравновесных состояниях.

Квазистатические процессы обладают свойством обратимости, т. е. в них может быть изменено направление процесса на обратное.

Неравновесными процессами называются такие процессы, при протекании которых система не находится в состоянии равновесия. В неравновесном процессе различные части системы имеют различные температуры, давления, плотности, концентрации и т. д. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а время перехода в состояние равновесия — *временем релаксации*.

Равновесным состоянием термодинамической системы называется такое состояние, которое не изменяется во времени. Отметим, что неизменность параметров в состоянии равновесия не обусловлена каким-либо внешним воздействием или процессом.

В отличие от равновесного состояния *стационарное* состояние предусматривает постоянство во времени параметров во всех частях системы, но это постоянство должно поддерживаться с помощью каких-либо процессов.

Каждое равновесное состояние макротела или термодинамической системы характеризуют определенные физические величины — равновесные параметры состояния. (В принципе, и в неравновесном состоянии термодинамическая система будет иметь определенные параметры, как, например, энергию

системы.)

Параметры состояния, описывающие поведение макроскопической системы, могут быть подразделены на внешние и внутренние.

Внешние параметры характеризуют положение (координаты) системы во внешних силовых полях и ее скорость.

Внутренние параметры определяют внутреннее состояние системы. К ним относятся давление, температура, объем и др.

Внутренние параметры в свою очередь подразделяют на интенсивные и экстенсивные.

Интенсивные те, величина которых не зависит от размеров (массы) системы. Например, давление и температура системы не изменяются, если мы разделим систему на несколько частей. К интенсивным параметрам можно отнести и удельные параметры, отнесенные к единице количества вещества (удельный объем, удельная теплоемкость и т. д.).

Экстенсивные параметры те, которые зависят от количества вещества в системе. К ним можно отнести общий Объем системы, массу и т. д.

В термодинамике существует подразделение параметров на *термические* (давление, температура, удельный объем) и *калорические*— энергетические параметры (удельная энергия, удельная теплоемкость, удельные скрытые теплоты фазовых переходов).

Равновесное состояние термодинамической системы должно

определяться совокупностью внешних и внутренних параметров. Если система переходит из одного состояния в другое, то в процессе перехода изменяются как внешние параметры, характеризующие окружающую среду, так и внутренние, характеризующие изучаемую систему. Для характеристики конкретных условий, в которых находится данная система (вещество), или процесса, идущего в системе, необходимо, прежде всего, знать такие распространенные внутренние параметры, как абсолютное давление, абсолютная температура, удельный объем или плотность.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

§ 1. Энергия

Неотъемлемым свойством материи является движение.

Мерой движения материи является энергия. Поэтому увеличение или уменьшение энергии системы означает изменение в ней движения в количественном и качественном отношении.

Следовательно, энергия как мера движения всегда проявляется в качественно своеобразном виде, соответствующем данной форме движения, а количественно же она отражает единство всех форм движения, их взаимную превращаемость и неразрушимость движения как атрибута материи.

Из этого положения следуют закон эквивалентных превращений энергии и закон сохранения и превращения энергии.

Принцип эквивалентности можно сформулировать следующим образом. Если различные виды энергии взяты в таких количествах, что они вызовут одно и то же изменение состояния данной закрытой системы, то они эквивалентны.

Количественные соотношения между различными видами энергии носят название *эквивалентов*.

Всеобщий закон сохранения и превращения энергии трансформируется в термодинамике в «первое начало» или «первый закон термодинамики».

Во всей современной физике и ее различных приложениях исключительно важную роль играет так называемый закон взаимосвязи массы и энергии.

В последние годы его справедливость при исследовании различных ядерных реакций была многократно подтверждена.

Закон взаимосвязи между массой и энергией предложен А. Эйнштейном в виде соотношения

$$E = mc^2, \quad (2.1)$$

где E — полная энергия тела, имеющего массу m ; c — скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м/сек.

Масса тела, движущаяся со скоростью w , определяется по формуле

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-w^2/c^2}}, \quad (2.2)$$

где m_0 — масса покоящегося тела. Таким образом,

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-w^2/c^2}}. \quad (2.3)$$

При этом в отличие от классической механики энергия покоящегося

тела E_0 при $w = 0$ отлична от нуля

$$E_0 = m_0 c^2.$$

Если $\frac{w}{c}$ мало, то $\frac{1}{\sqrt{1-w^2/c^2}} \approx \frac{w^2}{2c^2}$ и для малых скоростей

$$E = mc^2 + \frac{1}{2} m_0 w^2 = E_0 + \frac{1}{2} m_0 w^2. \quad (2-4)$$

Наличие энергии покоя в современной физике подтверждается многочисленными экспериментами.

Например, электрон и позитрон имеют одинаковую массу покоя, но отличаются знаком электрического заряда. Эксперименты показывают, что при встрече этих двух частиц вместо них возникают два гамма-кванта излучения. Энергия гамма-квантов равна $2mc^2$, т. е. сумме энергии покоя этих двух частиц. Согласно закону сохранения энергии электрону и позитрону следует приписывать энергию покоя, равную $m_0 c^2$.

Закон взаимосвязи массы и энергии означает, что масса и энергия растут или уменьшаются пропорционально c^2 .

Можно считать доказанным, что все известные поля (гравитационное, электрическое, магнитное) обладают энергией и пропорциональной ей массой. Можно утверждать, что масса и энергия — свойства движущейся материи, и они взаимосвязаны.

Таким образом, масса материального объекта представляется таким его свойством, которое обязано наличию у этого объекта энергии, и масса объекта является мерой количества содержащейся в нем энергии.

В той мере, как мы сформулировали задачи термодинамики и объект ее исследования — макротело, мы можем определить и границы применения этой науки.

В термодинамике полная энергия макросистемы равна

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U, \quad (2.5)$$

где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия системы как целого; $E_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия системы во внешних силовых полях; U — внутренняя энергия.

Величины $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{пот}}$ определяются в соответствии с законами механики. Кинетическая энергия системы, имеющей массу m и скорость w , равна $\frac{mw^2}{2}$. Изменение потенциальной энергии системы равно работе, совершаемой над системой при перемещении ее из одного места силового поля в другое. Внутренняя энергия U — это энергия, заключенная в системе. Внутренняя энергия системы есть сумма всех видов энергий движения взаимодействия частиц, составляющих систему.

Внутренняя энергия состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия молекул, энергии внутриатомных и внутриядерных движений

частиц, из которых состоят атомы и др.

Не дифференцируя внутреннюю энергию системы на эти составляющие, можно говорить о том, что внутренняя энергия является функцией внутренних параметров состояния: температуры, давления, состава системы и однозначно определяет состояние системы, т. е. является функцией состояния.

Если бы внутренняя энергия в одном и том же состоянии имела два значения, то ΔU можно было бы отнять от системы, причем никаких изменений в системе бы не произошло. Полученный источник энергии позволил бы построить так называемый *вечный двигатель первого рода*.

Вследствие того, что внутренняя энергия является функцией состояния, ΔU не зависит от процесса изменения состояния системы, а определяется лишь значениями ее в конечном и начальном состояниях.

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (2.6)$$

Так как состояние однородной системы определяется двумя независимыми переменными, то, выбрав переменные T и V , получим

$$U = U(T, V), \quad (2.7)$$

т. е. U является однозначной функцией термических параметров T и V .

Внутренняя энергия — величина аддитивная и для сложной системы определяется суммой внутренних энергий ее частей $U = \sum U_i$.

Внутренняя энергия системы всегда известна с точностью до некоторой аддитивной постоянной, определение которой теряет смысл, если чаще всего нас интересует изменение внутренней энергии.

Если термодинамическая система находится в состоянии равновесия и отсутствует внешнее поле сил, то и полная энергия системы совпадает с внутренней $E = U$.

§ 2. Работа и теплота

Изменение количества энергии в теле (системе) может произойти только в том случае, если оно вступит во взаимодействие с другими телами, передавая им часть своей энергии или воспринимая от них часть их энергии. Таким образом, количество энергии в макротеле может меняться только при осуществлении процесса энергообмена с другими телами. Эта передача энергии может осуществляться двумя известными нам путями — посредством работы или теплообмена между телами. Оба способа передачи энергии не являются равноценными. Если затрачиваемая работа может пойти на увеличение любого вида энергии, то теплота без предварительного преобразования в работу пойдет только на увеличение внутренней энергии термодинамической системы.

Хотя теплота Q и работа L имеют одну и ту же единицу измерения, как и энергия (джоуль), они не являются видами энергии, а представляют собой два способа передачи ее и, следовательно, могут проявляться только в ходе процесса передачи теплоты или работы.

Поэтому определенному состоянию системы не соответствует какое-либо значение L или Q .

При механическом взаимодействии тел или системы и окружающей среды тело, находящееся под более высоким давлением, оказывает силовое воздействие на тело с более низким давлением. Это силовое воздействие внешне проявляется в виде работы одного тела над другим и представляет собой передачу части энергии первого тела второму до наступления равновесия, т. е. до выравнивания давлений.

В случае, если имеют место немеханические воздействия на систему (гравитационные, электрические, магнитные), то в рассматриваемых явлениях силовые поля вызывают эффекты механического перемещения и тогда понятие о передаче энергии в форме работы становится более общим.

Работу сил давления при изменении объема системы называют *деформационной работой*. Работа деформации в квазистатическом процессе определяется следующим образом.

Пусть таз находится в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения (рис. 2.1), давление в окружающей среде p , а площадь поршня f , следовательно, сила, действующая на поршень, равна $(p + \delta p/2)$, где δp — изменение давления при переходе поршня в новое положение.

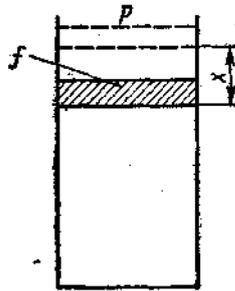


Рис. 2.1

При бесконечно малом перемещении поршень продвигается на dx , и, поскольку сила действует в направлении перемещения, элементарная работа равна

$$dL = \left(p + \frac{\delta p}{2} \right) f \cdot dx. \quad (2.8)$$

При бесконечно малом перемещении можно пренебречь величиной второго порядка малости $f \cdot \frac{\delta p}{2} dx$ и тогда

$$dL = pf \cdot dx, \quad (2.9)$$

а так как $f \cdot dx$ представляет собой бесконечно малое увеличение объема, то

$$dL = p \cdot dV. \quad (2.10)$$

Для конечного квазистатического процесса

$$L = \int_1^2 p \cdot dV, \quad (2.11)$$

где пределы 1,2 представляют собой начальный V_1 и конечный V_2 объемы газа.

В уравнении (2.10) величину p можно рассматривать как обобщенную силу (потенциал), разность которой у среды и системы вызывает процесс, а величину V как обобщенную координату, т. е. величину, изменяющуюся под влиянием этого-потенциала.

Таким образом, работа сил давления в элементарном процессе равна произведению обобщенной силы на дифференциал обобщенной координаты.

По аналогии с таким представлением элементарная работа перемещения электрического заряда равна $\bar{P} \cdot d\varphi$, где \bar{P} — потенциал электрического поля, а φ — заряд; работа сил поверхностного натяжения — $\sigma d\Omega$, где σ — поверхностное натяжение, Ω — поверхность. Следовательно, в общем случае элементарная работа

$$dA = X_i \cdot dy_i, \quad (2.12)$$

где X_i — обобщенная сила, а y_i — обобщенная координата.

При передаче энергии в форме теплоты взаимодействие между телами (системой и окружающей средой) происходит в результате разности температур.

На основании исследований советских ученых К. А. Путилова, А. И. Бачинского и др. выявилось понятие о теплоте как части внутренней энергии, рассматриваемой в момент перехода при контакте от одного тела к другому в результате неупорядоченных соударений молекул атомов, фотонов и других частиц в месте контакта. Этот переход может иметь место лишь в случае наличия разности температур обоих объектов.

Калориметрическим путем можно определить количество теплоты, полученное (отданное) телом, тепловые эффекты химических реакций, эффекта реакций горения топлив, тепловые эффекты фазовых переходов и т. д.

Во всех этих случаях элементарное количество теплоты можно определить как произведение теплоемкости вещества на элементарную разность температур

$$dQ = mc \cdot dt, \quad (2.13)$$

где m — масса, а c — теплоемкость тела.

Таким образом, теплота и работа представляют собой две единственно возможные формы передачи энергии от одного тела к другому.

Количество энергии, передаваемое от одного тела к другому в форме теплоты и работы, зависит от процесса и вследствие этого теплота и работа являются функциями процесса.

Суммарное количество теплоты и работы определяет количество энергии, переданное в процессе энергообмена от одного тела к другому.

В процессе обмена энергией количество теплоты Q будет соответствовать вполне определенному количеству работы.

Величину $L/Q = J$ называют *механическим эквивалентом теплоты*, а обратную ей $A = 1/J$ — *тепловым эквивалентом работы*.

В системе СИ, когда теплота и работа выражаются в джоулях,
 $J = A = 1$.

Из принципа эквивалентности теплоты и работы следует, что теплота и работа являются двумя эквивалентными формами передачи энергии.

§ 3. Энтальпия

Одной из энергетических характеристик термодинамической системы является *тепловая функция* или *энтальпия*. Если термомеханическую систему (рис. 2.1) рассматривать как состоящую из макротела (газа) и поршня с грузом $P = p f$, уравнивающего давление газа p внутри сосуда, то такая система называется *расширенной*.

Энтальпия или энергия расширенной системы E равна внутренней энергии газа U плюс потенциальная энергия поршня с грузом

$$E_{\text{пор}} = p f x = pV$$

$$J = E = U + pV. \quad (2.14)$$

Таким образом, энтальпия в данном состоянии представляет собой сумму внутренней энергии тела и работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объемом V ввести в окружающую среду, имеющую давление p и находящуюся с телом в равновесном состоянии. Энтальпия системы J аналогично внутренней энергии имеет вполне определенное значение для каждого состояния, т. е. является функцией состояния. Следовательно, в процессе изменения состояния

$$\Delta J = J_2 - J_1. \quad (2.15)$$

Энтальпией системы удобно пользоваться в тех случаях, когда в качестве независимых переменных, определяющих состояние системы, выбирают давление p и температуру T

$$J = J(p, T). \quad (2.16)$$

Энтальпия — величина аддитивная, т. е. для сложной системы равна сумме энтальпий ее независимых частей $J = \sum J_i$. Энтальпия определяется с точностью до постоянной слагающей, которой в термодинамике часто придают произвольные значения (например, при расчете и построении тепловых диаграмм). При наличии немеханических сил величина энтальпии системы равна $J = U + pV - \sum X_i y_i$, (2.17)

где X_i — обобщенная сила; y_i — обобщенная координата.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Взаимодействие системы с окружающей средой

Рассмотрим закрытую термомеханическую систему. При взаимодействии системы с окружающей средой, в ходе процесса ее состояние изменится; это изменение состояния вызовет изменение внутренней энергии, которое по (2.6) определяется разностью

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Если термодинамическая система заключена в абсолютно жесткую и в то же время непроницаемую для теплоты (адиабатную) оболочку, то она изолирована от внешней среды и, следовательно, не может обмениваться с окружающей средой энергией ни в форме теплоты, ни в форме механической работы. В этом случае на основании закона о сохранении, и превращении энергии можно утверждать, что запас внутренней энергии такой изолированной системы постоянен

$$\Delta U = 0. \quad (4.1)$$

Это утверждение не исключает возможности взаимопреобразований энергии внутри системы, если система не находится в равновесии. В такой системе будет происходить выравнивание давлений и температур по всему объему, но в конечном итоге система придет в состояние термодинамического равновесия.

Если термомеханическая система находится в абсолютно жесткой оболочке, механического взаимодействия между средой и системой нет, то в ней может происходить теплообмен с окружающей средой. Система получит энергию путем непосредственного перехода ее от других тел без совершения при этом механической работы. Полученную таким образом энергию Борн (1921) назвал количеством теплоты. Количество теплоты Q ,

полученное системой из окружающей среды, увеличит на такую же величину ее внутреннюю энергию. В термодинамике принято теплоту, полученную системой, считать положительной, а отдаваемую — отрицательной. Уравнение происходящего процесса теплообмена имеет вид

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q. \quad (4.2)$$

Если термодинамическая система находится в свободно расширяющейся адиабатной оболочке, то вследствие увеличения объема система воздействует на окружающую среду, преодолевая внешнее давление, или, наоборот, уменьшает свой объем под влиянием внешнего давления. При расширении системы ею производится работа вследствие убыли внутренней энергии системы, а при сжатии работа внешних сил идет на увеличение внутренней энергии системы. В термодинамике принято: работу, производимую системой, считать положительной, а работу, расходуемую окружающей средой на сжатие системы, — отрицательной.

Обозначая работу через L , найдем уравнение для этого случая

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L. \quad (4.3)$$

Если в процессе взаимодействия системы и окружающей среды возможна передача энергии, как в виде теплоты, так и в виде механической работы, то уравнение происходящего процесса имеет вид

$$\Delta U = Q - L. \quad (4.4)$$

Рассмотрим круговой процесс, в котором система возвращается в первоначальное состояние. Следовательно, изменение внутренней энергии в процессе $\oint dU = 0$. В круговом процессе суммарная работа, совершаемая системой $\oint dL$, равна суммарному количеству теплоты $\oint dQ$, переданному окружающей средой данной системе

$$\text{или} \quad \begin{aligned} \oint dQ &= \oint dL \\ \oint dQ - \oint dL &= 0. \end{aligned}$$

Эти уравнения свидетельствуют о взаимопревращаемости теплоты и работы в

эквивалентных количествах.

Во всех перечисленных выше процессах энергообмена мы предполагали, что $E = U$, т. е. термодинамическая система находится в состоянии равновесия и отсутствует поле сил.

В общем случае для изолированной системы закон сохранения энергии имеет вид

$$\Delta E = \Delta E_{\text{кин}} + \Delta E_{\text{пот}} + \Delta U = 0. \quad (4.5)$$

В такой записи энергия E любой системы может увеличиваться только при подводе энергии из окружающей среды (в форме работы L или теплоты Q), но не вследствие производства энергии внутри системы.

§ 2. Уравнение первого закона термодинамики

Уравнение первого закона термодинамики выражает те изменения, которые вызываются в термодинамической системе (рабочем теле) при подводе к ней некоторого количества энергии.

Предположим, что взаимопреобразование происходит в закрытой системе только между теплотой и механической работой, т. е. исключаются случаи возникновения при этом таких видов работы, как электрическая, химическая, световая и др. Изменением потенциальной энергии, связанной с положением тела в пространстве, пренебрегаем. Тело считаем неподвижным. Пусть телу массой m сообщается некоторое количество теплоты dQ . Эта теплота меняет состояние тела (вызывает в нем изменение температуры и объема).

При этом: изменится кинетическая энергия молекул, на что израсходуется часть подведенной теплоты— dK ; изменится потенциальная энергия, связанная с силами взаимодействия между молекулами— $d\Pi$; газ совершит работу против внешних сил, равную dL . Запишем дифференциальное уравнение баланса энергии

$$dQ = dK + d\Pi + dL. \quad (4.6)'$$

Рассмотрим это уравнение первого закона термодинамики. В этом уравнении изменение внутренней энергии тела равно

$$dU = dK + d\Pi.$$

Элементарная деформационная работа газа, как было показано ранее,

$$dL = p dV.$$

Уравнение (4.6) можно переписать в виде

$$dQ = dU + dL = dU + p dV. \quad (4.7)$$

Для 1 кг рабочего тела это уравнение записывается

$$dq = du + dl, \quad (4.8)$$

$$dq = du + p dv, \quad (4.9)$$

так как

$$Q = mq, \quad U = mu, \quad L = ml, \quad V = mv.$$

Таким образом, при принятых допущениях первый закон термодинамики говорит о том, что подводимая извне теплота идет на изменение внутренней энергии тела и на работу расширения.

Полный дифференциал внутренней энергии

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (4.10)$$

Подставим это выражение в уравнение (4.9) с учетом элементарного количества теплоты, подводимого в процессе $dq = c_x dT$.

Тогда

$$c_x dT = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv, \quad (4.11)$$

откуда

$$c_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}. \quad (4.12)$$

В уравнении (4.12) величины $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$, p определяют состояние тела, а

$\frac{dv}{dT}$ — процесс изменения состояния.

В процессе $v = \text{const}$, $dv = 0$, удельная теплоемкость

$$c_x = c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (4.13)$$

Для идеального газа, у которого внутренняя энергия зависит только от температуры $u = f(T)$, частная производная совпадает с полной производной от внутренней энергии по температуре и

$$c_v = \frac{du}{dT}. \quad (4.14)$$

Уравнение первого закона термодинамики запишем в виде

$$dq = c_v dT + p dv, \quad (4.15)$$

а в интегральной форме, полагая $c_v = \text{const}$,

$$q = c_v (T_2 - T_1) + \int_1^2 p dv. \quad (4.16)$$

Уравнение первого закона термодинамики можно представить в другом виде.

Прибавим и отнимем в правой части уравнения (4.7) член Vdp , тогда

$$\begin{aligned} dQ &= dU + p dV + V dp - V dp = d(U + pV) - V dp, \\ \text{а так как } U + pV &= I, \text{ то} \\ dQ &= dI - V dp, \end{aligned} \quad (4.17)$$

или для 1 кг рабочего тела

$$dq = di - v dp. \quad (4.18)$$

Полный дифференциал энтальпии для 1 кг газа равен

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.19)$$

Подставим выражение (4.19) в уравнение первого закона (4.18) считая $dq = c_x dT$,

$$c_x dT = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - v \right] dp, \quad (4.20)$$

откуда

$$c_x = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - v \right] \frac{dp}{dT}. \quad (4.21)$$

В уравнении (4.21) производная $\frac{dp}{dT}$ определяет процесс изменения состояния тела (системы).

В изобарном процессе $p = \text{const}$ $dp = 0$, а удельная теплоемкость равна

$$c_x = c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_x, \quad (4.22)$$

для идеального газа, когда $i = f(T)$,

$$c_p = \frac{di}{dT}. \quad (4.23)$$

Уравнение (4.18) перепишем в виде

$$dq = c_p dT - v dp \quad (4.24)$$

и в интегральной форме, полагая $c_p = \text{const}$,

$$q = c_p (T_2 - T_1) - \int_1^2 v dp. \quad (4.25)$$

Уравнения (4.9), (4.15) и (4.18), (4.24) являются основными уравнениями при рассмотрении термодинамических процессов.

Связь между c_p и c_v может быть определена следующим образом.

По первому закону термодинамики

$$dq = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + p dv, \quad (4.26)$$

а количество теплоты, подведенной (отведенной) в процессе $p = \text{const}$, равно

$$dq = c_p dT. \quad (4.27)$$

Подставим выражения (4.27) в (4.26) и, полагая, что у идеального газа

$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$, получим

$$(c_p - c_v) dT = p dv.$$

Для процесса $p = \text{const}$ $\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$; используя уравнения идеального газа $pv = RT$, найдем, что

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = R,$$

тогда уравнение Майера примет вид

$$c_p - c_v = R \quad (4.28)$$

или

$$\mu\tilde{c}_p - \mu c_v = \mu R. \quad (4.29)$$

§ 3. Анализ уравнения первого закона термодинамики

В математическое выражение первого закона термодинамики вводят величины, характеризующие тепловое состояние рабочего тела и изменение его в термодинамическом процессе.

Внутренняя энергия и энтальпия определяют запас энергии в рабочем теле (системе) и имеют в каждом состоянии вполне определенное значение. Таким образом, для внутренней энергии и энтальпии мы имеем следующее:

1) обе величины являются функциями состояния, а dU и dI полными дифференциалами этих функций; следовательно, изменение этих величин в процессе равно разности их значений в конечном и начальном состояниях;

2) внутренняя энергия и энтальпия являются аддитивными величинами;

3) на основании уравнений (4.7) и (4.17) можно считать, что внутренняя энергия и энтальпия определяются с точностью до некоторой постоянной

$$U = \int (dQ - pdV) + U_0, \quad (4.30)$$

$$I = \int (dQ + Vdp) + I_0; \quad (4.31)$$

4) для идеального газа с постоянной теплоемкостью значения ΔU и ΔI можно подсчитать из выражений

$$\Delta U = mc_p (T_2 - T_1), \quad (4.32)$$

$$\Delta I = m\tilde{c}_p (T_2 - T_1). \quad (4.33)$$

В процессе изменения состояния рабочее тело, увеличивая свой объем, производит работу по преодолению внешних сил, действующих на него. Такая работа носит название *работы расширения*.

Если в процессе изменения состояния газ уменьшает свой объем, то это происходит под воздействием внешнего давления, и работу, совершаемую над газом; называют *работой сжатия*. Элементарная работа газа определяется

уравнением

$$dL = pdV \quad (4.34)$$

или из расчета на 1 кг газа

$$dl = pdu. \quad (4.35)$$

Работа газа может быть получена интегрированием этих уравнений:

$$L = \int_1^2 pdV, \quad (4.36)$$

$$l = \int_1^2 pdu. \quad (4.37)$$

i

В равновесных квазистатических процессах давления рабочего тела и окружающей среды равны; это давление и подставляется в формулы (4.36) и (4.37). В действительных процессах (неравновесных) работа может происходить только при значительной разности давлений; в таких случаях в формулы (4.36) и (4.37) надо подставлять то давление, которое преодолевается, т. е. меньшее.

Поскольку абсолютное давление всегда величина положительная, то dL и dV имеют одинаковые знаки: если, $dV > 0$, то $dL > 0$, т. е. при расширении работа, совершаемая рабочим телом, положительна; если $dV < 0$, то $dL < 0$, т. е. работа, совершаемая внешней средой над телом (работа сжатия), отрицательна.

Из уравнений (4.36) и (4.37) видно, что поскольку давление в процессе изменения состояния переменное, то интегрирование, а следовательно, и определение работы возможно только в том случае, когда известна зависимость между p и V .

Таким образом, работа зависит от процесса, который происходит с газом.

Если взять систему координат $p-V$, то процесс, определяемый условием $p = f(V)$, изобразится в виде кривой 1-2-3 (рис. 4.1).

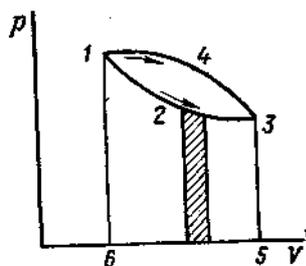


Рис.4.1

Элементарная работа газа на этой диаграмме изобразится в виде заштрихованной площади, а работа газа в процессе изменения состояния от точки 1 до точки 3 — площадью, ограниченной кривой процесса 1-2-3, крайними ординатами и осью абсцисс, т. е. пл. 123561. Для процесса, изображенного кривой 1-4-3, работа будет определяться пл. 143561.

На основании всего вышеизложенного, зная функциональную зависимость, $p = f(V)$, определим работу газа

$$L = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} f(V) dV. \quad (4.38)$$

Вследствие того, что работа газа является функцией процесса, а не функцией состояния, dL не полный дифференциал.

Работа, определяемая по уравнениям (4.34)—(4.37), представляет работу в квазистатическом обратимом процессе.

В реальных условиях при сжатии газа в цилиндре компрессора к поршню необходимо прикладывать большее давление, чем давление сжимаемого газа p , для возможности движения поршня со скоростью, отличной от нуля, так как при сжатии газа обязательно имеет место трение, неравновесность и турбулизация.

В результате при сжатии необходимо совершить большую работу, чем в обратимом квазистатическом процессе. Наоборот, в процессе расширения газа действительная работа будет меньше, чем полученная в обратимом процессе.

Разница между действительной работой и работой в обратимых процессах называется *работой диссипации*. При дальнейшем изложении

будем рассматривать только работу в обратимых процессах.

При расширении такая работа будет максимальной, а при сжатии — минимальной.

В заключение анализа первого закона термодинамики отметим, что теплота является функцией процесса, так как алгебраическая сумма внутренней энергии и работы зависит от характера процесса. Поэтому теплота не является параметром состояния, а dQ не является полным дифференциалом.

§ 2. Закономерности термодинамических процессов

Уравнения первого закона термодинамики для закрытой термомеханической системы, характеризуют распределение подведенной к газу (или отведенной) теплоты между внутренней энергией его и совершенной им работой. В общем случае это распределение имеет незакономерный характер, т. е. доли теплоты, расходуемые на работу и внутреннюю энергию, при протекании процесса меняются в любых отношениях; такие незакономерные процессы не поддаются изучению. В термодинамике изучаются процессы, подчиненные определенной закономерности.

Логично принять за условие протекания таких процессов постоянство распределения подводимой теплоты между внутренней энергией газа и работой, которую он совершает. Для получения наиболее ценных обобщений и простых формул изучение уравнений первого закона термодинамики проводится для 1 кг идеального газа, т. е. газа, внутренняя энергия которого является функцией только температуры, а теплоемкость не зависит от температуры и является постоянной. Пусть в изучаемом процессе на изменение внутренней энергии расходуется φ -я часть всей подводимой теплоты

$$du = \varphi dq. \quad (5.1)$$

Тогда уравнение первого закона термодинамики можно представить в виде

$$dq = \varphi dq + dl$$

или

$$dl = (1 - \varphi) dq. \quad (5.2)$$

В термодинамике процессы подчиненные закономерности, выражаемой условием $\phi = \text{const.}$ называются *политропными* (с греческого— многообразными). Исследование показывает, что значение ϕ в политропных процессах могут быть от $+\infty$ до $-\infty$.

Теплота всегда может быть выражена произведением теплоемкости на изменение температуры.

Для любого политропного процесса также можно написать

$$dq = c_{\phi} dT, \quad (5.3)$$

где c_{ϕ} —теплоемкость политропного процесса, т.е. количество теплоты, которое в данном процессе необходимо подвести к 1 кг газа, чтобы повысить его температуру на 1°. Следовательно,

$$c_{\phi} = \frac{dq}{dT} = \frac{1}{\phi} \frac{du}{dT} = \frac{1}{\phi} \frac{c_v dT}{dT} = \frac{c_v}{\phi}. \quad (5.4)$$

Таким образом, политропный процесс можно определить как процесс при постоянной теплоемкости или постоянном значении ϕ .

§ 3. Зависимость между параметрами газа в политропном процессе

В политропном процессе идеального газа изменения параметров могут быть выражены определенными зависимостями. Для нахождения этих зависимостей возьмем два уравнения:

- 1) уравнение первого закона термодинамики

$$dq = c_v dT + p dv,$$

- 2) уравнение элементарного количества теплоты в политропном процессе (5.3)

$$dq = c_{\phi} dT.$$

Следовательно,

$$c_{\phi} dT = c_v dT + p dv. \quad (5.5)$$

Исключаем, из этого уравнения dT , используя дифференциальное уравнение состояния идеального газа,

$$dT = \frac{p dv + v dp}{R}. \quad (5.6)$$

Получаем

$$\frac{c_{\Phi}}{R} (p dv + v dp) = \frac{c_v}{R} (p dv + v dp) + p dv,$$

или

$$\begin{aligned} (c_{\Phi} - c_v - R) p dv &= (c_v - c_{\Phi}) v dp, \\ (c_{\Phi} - c_v) p dv + (c_{\Phi} - c_v) v dp &= 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Разделив уравнение на $(c_{\Phi} - c_v) p v$, получим его в виде

$$\frac{c_{\Phi} - c_p}{c_{\Phi} - c_v} \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0, \quad (5.8)$$

или, введя обозначение

$$n = \frac{c_{\Phi} - c_p}{c_{\Phi} - c_v} = \frac{c_p - c_{\Phi}}{c_v - c_{\Phi}}, \quad (5.9)$$

получим

$$n \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от начала до конца процесса и потенцируя, находим

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

или

$$p v^n = \text{const}. \quad (5.10)$$

Зависимость между температурой газа и удельным объемом определяется путем замены давления в уравнении (5.10) его значением из уравнения состояния идеального газа.

Такая подстановка дает

$$\frac{RT_1}{v_1} (v_1)^n = \frac{RT_2}{v_2} (v_2)^n,$$

отсюда

$$T_1 v_1^{\gamma-1} = T_2 v_2^{\gamma-1} \text{ или } T v^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (5.11)$$

Исключая подобным же образом удельные объемы, находим зависимость между давлениями и температурами

$$p_1 \left(\frac{RT_1}{p_1} \right)^n = p_2 \left(\frac{RT_2}{p_2} \right)^n,$$

отсюда

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \text{ или } \frac{T^n}{p^{n-1}} = \text{const.} \quad (5.12)$$

Таким образом, зависимости, выражающие изменения параметров газа в политропном процессе, определяются введенной нами величиной n ; эта величина называется *показателем политропы* k для каждого процесса постоянна, так как

$$n = \frac{c_p - c_\varphi}{c_v - c_\varphi},$$

а мы рассматриваем процессы в предположении, что теплоемкости постоянны.

Теплоемкость политропного процесса определяется по величине показателя политропы из уравнения (5.9):

$$c_\varphi = \frac{c_p - n c_v}{1 - n} = c_v \frac{k - n}{1 - n} = \frac{c_v}{\varphi}. \quad (5.13)$$

Зависимость между показателем политропы n и величиной φ , характеризующей распределение теплоты между внутренней энергией газа и его работой, определяется путем приравнивания правых частей равенств (5.4) и (5.13); находим, что

$$\varphi = \frac{1 - n}{k - n}. \quad (5.14).$$

§ 4. Работа, внутренняя энергия и теплота политропного процесса

Работа, производимая 1 кг газа в политропном процессе, определяется

по общему интегралу работы

$$l = \int_1^2 p dv.$$

Зависимость давления газа от объема выражается уравнением (5.10), из которого можно найти, что

$$p = \frac{p_1 v_1^n}{v^n}.$$

Подставляя это выражение в уравнение работы, находим

$$l = \int_1^2 p_1 v_1^n \frac{dv}{v^n} = p_1 v_1^n \int_1^2 v^{-n} dv.$$

Решение этого табличного интеграла дает

$$l = p_1 v_1^n \frac{v_2^{1-n} - v_1^{1-n}}{1-n}.$$

Так как

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n,$$

то

$$l = \frac{p_2 v_2^n v_2^{1-n} - p_1 v_1^n v_1^{1-n}}{1-n} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n}$$

или

$$l = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n-1}. \quad (5.15)$$

Можно получить другие выражения для политропной работы. Так как для идеального газа $p v = RT$, то

$$l = \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1}. \quad (5.16)$$

Уравнение (5.15) преобразуем следующим образом:

$$l = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n-1} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} \right) = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (5.17)$$

Отношение температур может быть заменено отношением давлений из уравнения (5.12), и тогда уравнение (5.17) приводится к виду, весьма часто применяемому в теории турбин и в газодинамике,

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (5.18)$$

Изменение внутренней энергии газа определяется общей формулой

$$du = c_v dT,$$

или

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1).$$

Количество подводимой теплоты может быть определено по формулам, которые выводятся очень просто. Используя формулу теплоемкости процесса (5.13), находим

$$dq = c_v \frac{k-n}{1-n} dT,$$

или

$$q = c_v \frac{k-n}{1-n} (T_2 - T_1). \quad (5.19)$$

С другой стороны,

$$dq = c_v dT + dl,$$

или

$$q = c_v (T_2 - T_1) + l,$$

где вместо l можно подставить любую формулу работы.

§ 5. Исследование политропного процесса

Как показано в предыдущих параграфах, зависимости между параметрами, характеризующими процесс, могут быть определены или по заданному значению κ , или по известной величине показателя политропы n , или по известному значению теплоемкости процесса c_p .

Основное значение во всех последующих расчетах процессов имеет показатель политропы n и вполне естественно именно его взять за основу

исследования политропных процессов.

Исследование процессов при разных значениях n приводит нас к некоторым частным случаям политропных процессов, особо выделяемым при изучении.

Процесс $p = \text{const}$ (изобарный процесс).

Если показатель политропы $n = 0$, то из уравнения (5.10) находим

$$pv^n = pv^0 = p = \text{const}. \quad (5.20)$$

Таким образом, политропный процесс с показателем $n = 0$ протекает при постоянном давлении; этот процесс называется *изобарным*. Следовательно, меняются в процессе только температура газа и его объем, причем из уравнения состояния находим, что изменение объема пропорционально изменению температуры

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.21)$$

Работа газа в изобарном процессе определяется из выражений (5.15) или из (5.16), откуда при $p = \text{const}$ и $n = 0$ находим

$$l = p(v_2 - v_1), \quad (5.22)$$

$$l = R(T_2 - T_1). \quad (5.23)$$

Теплоемкость процесса равна

$$c_\Phi = c_v \frac{k-0}{1-0} = kc_v = c_p. \quad (5.24)$$

Количество подведенной теплоты равно

$$\begin{aligned} q &= c_v(T_2 - T_1) + p(v_2 - v_1) = c_v(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = \\ &= (c_v + R)(T_2 - T_1) = c_p(T_2 - T_1) = i_2 - i_1 = \Delta i. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Таким образом, в изобарном процессе количество подводимой теплоты равно изменению энтальпии газа.

В $p - v$ -диаграмме процесс представляется прямой линией, параллельной оси абсцисс. Если на рис. 5.1 начальное состояние газа характеризуется точкой 1, то процесс может идти в сторону расширения к точке 2 или же в сторону сжатия к точке 3.

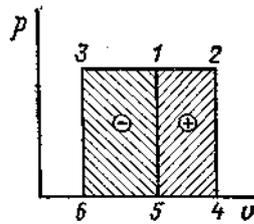


Рис.5.1.

В первом случае при увеличении объема газ производит работу расширения, определяемую площадью прямоугольника 12451 , и в то же время нагревается, следовательно, извне теплота подводится и для нагрева газа, и для совершения работы расширения; во втором случае газ сжимается, следовательно, на него извне затрачивается работа сжатия; но эта работа превращается в теплоту, а так как газ не только нагревается, но и охлаждается, то от него надо отводить в окружающую среду всю теплоту, как взятую от внутренней энергии тела, так и эквивалентную работе сжатия.

Процесс при $T = \text{const}$ (изотермический процесс).

Если $n = 1$, то из уравнения (5.10) находим

$$pv^n = pv = \text{const.} \quad (5.26)$$

Процесс при $n = 1$ происходит при постоянной температуре газа и называется *изотермическим*. Из выражения (5.26) следует, что

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

или

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

т. е. в этом процессе объемы газа меняются обратно пропорционально давлениям (закон Бойля—Мариотта).

Так как температура в процессе не меняется, то внутренняя энергия газа также остается постоянной и $du = 0$. Следовательно, уравнение первого закона термодинамики для этого процесса имеет вид

$$dq = dl,$$

или вся подведенная теплота превращается в работу расширения газа и обратно, вся работа, затраченная на сжатие газа, должна быть отведена в окружающую среду в форме теплоты.

Работа газа в этом процессе определяется из общего уравнения работы с учетом

$$pv = RT = \text{const.}$$

Находим

$$l = \int_1^2 p dv = \int_1^2 RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (5.27)$$

Теплоемкость процесса из выражения (5.9) получается равной

$$c_{\varphi} = c_v \frac{k-1}{1-1} = \pm \infty.$$

Физический смысл этой бесконечности заключается в том, что ни при каких конечных значениях теплоемкости температура газа не может быть изменена, так как вся подводимая теплота полностью превращается в работу.

На $p - v$ -диаграмме кривая процесса представляется уравнением $pv = \text{const.}$, т. е. равнобокой гиперболой, для которой оси координат являются асимптотами. Следовательно, если на рис. 5.2 точка 1 представляет начальное состояние газа, то процесс может идти к точке 2, причем происходит расширение газа. Газ совершает работу, определяемую пл. 12451, и к нему необходимо подводить теплоту, эквивалентную этой работе; если же процесс идет к точке 3, то происходит сжатие газа, на которое затрачивается работа, определяемая пл. 13651, и отводится наружу теплота, эквивалентная этой работе.

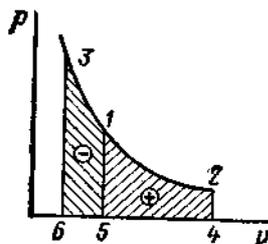


Рис. 5.2.

Так как произведение $p\nu$ увеличивается при увеличении температуры, то изотерма тем дальше отстоит от начала координат, чем более высокую температуру она представляет.

Процесс без обмена теплотой с окружающим пространством (адиабатный процесс).

Если показатель политропы $n = k$, то из выражения (5.19) находим, что количество подводимой в процессе теплоты равно

$$q = c_v \frac{k-k}{1-k} (T_2 - T_1) = 0.$$

Следовательно, этот политропный процесс происходит без обмена теплотой с окружающим пространством. Такой процесс называется *адиабатным*. Из уравнения первого закона термодинамики находим при $dq = 0$

$$du + dl = 0$$

или

$$\begin{aligned} dl &= -du, \\ l &= -\Delta u = u_1 - u_2, \\ l &= c_v (T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (5.28)$$

В этом процессе вся совершаемая газом работа получается за счет уменьшения его внутренней энергии и, наоборот, вся работа, затраченная на сжатие газа, идет на увеличение внутренней энергии.

Формулы связи между параметрами газа в адиабатном процессе и формулы работы получаются из общих формул политропного процесса при условии замены в них n через k . Получаем

$$pv^k = \text{const}, \quad p_1 v_1^k = p_2 v_2^k; \quad (5.29)$$

$$T v_1^{k-1} = \text{const}, \quad T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}; \quad (5.30)$$

$$\frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{const}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}; \quad (5.31)$$

$$l = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k-1}; \quad (5.32)$$

$$l = \frac{R(T_1 - T_2)}{k-1}; \quad (5.33)$$

$$l = \frac{RT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \right] = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (5.34)$$

На рис. 5.3 представлена изотерма, уравнение которой, как показано раньше, имеет вид $pv = \text{const}$. Начальная точка изотермического процесса У, причем ветвь гиперболы 1-2 представляет собой расширение газа, а 1-3 — сжатие. Проведем произвольную изобару \bar{p}' выше точки /; в точке a пересечения изобары с изотермой удельный объем газа равен v_a , причем температура газа от сжатия не изменилась. Если произвести сжатие газа до этого давления адиабатно, то работа сжатия увеличит внутреннюю энергию газа и повысит температуру его. Следовательно, объем газа после адиабатного сжатия до давления \bar{p}' будет больше, чем при изотермическом сжатии, и точка пересечения адиабаты с изобарой будет лежать правее точки a — где-нибудь в a' .

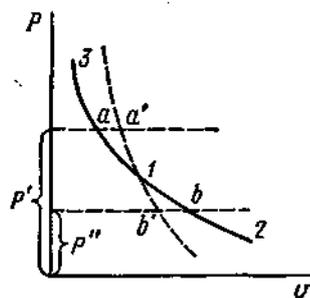


Рис. 5.5

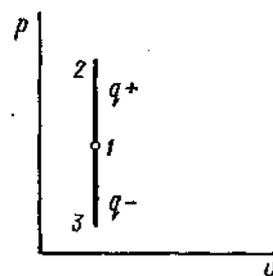


Рис. 5.6

Рис. 5.3

При адиабатном расширении газа до давления \bar{p}'' температура его упадет, вследствие чего при том же давлении удельный объем газа после адиабатного расширения будет меньше, чем после изотермического, и точка адиабаты будет лежать на изобаре левее точки b изотермы. Следовательно,

адиабата, представляя собой гиперболу высшего порядка (так как $k > 1$), на $p - v$ -диаграмме изображается более крутой кривой, чем изотерма.

Процесс при $v = \text{const}$ (изохорный процесс).

Если показатель политропы $n = \pm \infty$, то общую зависимость между давлениями и объемами в политропном процессе уравнение (5.10) можно представить в виде

$$p^{1/n} v = \text{const.}$$

По мере увеличения значения показателя политропы и приближения его значения к бесконечности величина $1/n$ стремится к 0; в пределе получаем

$$p^0 v = \text{const.},$$

или

$$v = \text{const.} \quad (5.35)$$

Таким образом, при показателе политропы $n = \pm \infty$ политропный процесс превращается в процесс, происходящий при $v = \text{const}$; такой процесс называется *изохорным*. Из уравнения состояния при $v = \text{const}$ находим, что

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.36)$$

В изохорном процессе давление газа пропорционально абсолютной температуре.

Так как $d\dot{v} = 0$, то газ в этом процессе работы не производит и уравнение первого закона термодинамики приводится к виду

$$dq = du,$$

или

$$q = c_v (T_2 - T_1). \quad (5.37)$$

На $p - v$ -диаграмме (рис. 5.6) изохора представляется прямой, параллельной оси давлений. Направление процесса из начальной точки 1 вверх на основании уравнения (5.36) характеризует увеличение внутренней энергии и нагрев газа, а вниз — охлаждение путем отвода теплоты в окружающую среду.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Положения второго закона термодинамики. Циклы прямые и обратные

Первый закон термодинамики представляет собой математическое выражение общего закона сохранения и превращения энергии. Он рассматривает любые взаимопревращения энергии и изучает явления в этих взаимопревращениях, в частности при осуществлении различных термодинамических процессов. Но этот закон не определяет условий возможности таких преобразований; согласно этому закону равновозможны оба направления в протекании процесса, т. е. перетекание теплоты от теплого тела к холодному и от холодного тела к теплomu. Между тем действительные процессы, происходящие вокруг нас, необратимы, так как они самопроизвольно идут только в одном направлении: теплота идет от теплого тела к холодному, газ вытекает только из резервуара с высоким давлением в окружающее пространство и т. п. Опыт показывает, что все процессы идут в направлении установления в любой системе равновесия, т. е. выравнивания в ней давлений, температур, концентраций и др.

Утверждение о невозможности получения работы за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии, составляет основное положение второго закона термодинамики.

При рассмотрении положений второго закона чаще всего исходят из постулатов (аксиом), основанных на частных соображениях о работе тепловых двигателей.

Существует много эквивалентных друг другу формулировок второго

закона, например: «тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу» (Клаузиус);

«невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом действия которой было бы совершение механической работы за счет охлаждения теплового резервуара» (Планк, Томсон).

Тепловые двигатели работают таким образом, что рабочее тело расширяется в результате получения теплоты Q_1 от источника, имеющего высокую температуру. Для того чтобы вернуться в первоначальное состояние, нужно снова сжать рабочее тело, но при этом полезная работа получена не будет. Для получения полезной работы (работа сжатия должна быть меньше работы расширения) необходимо в процессе расширения понизить давление рабочего тела путем отвода от него части теплоты Q_2 к источнику с более низкой температурой. На рис. 1 подвод и отвод теплоты производятся на различных участках цикла: подвод в процессе 4-1, а отвод в процессе 2-3.

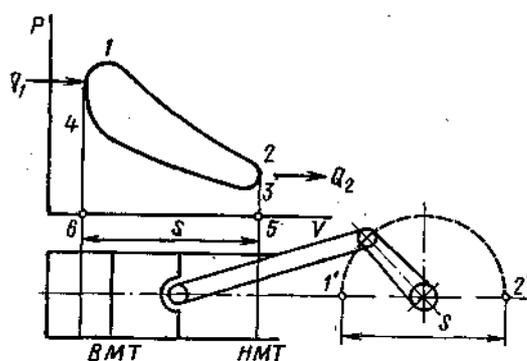


Рис.1

Согласно формулировке Планка нельзя, получив теплоту из некоторого резервуара, превратить ее в работу, а затем снова эту работу превратить в теплоту в резервуаре с более высокой температурой. Так из формулировки Планка вытекает формулировка Клаузиуса.

Но из формулировки последнего следует, что невозможно передать теплоту к высокотемпературному источнику, без каких-либо дополнительных условий.

Для получения полезной работы от двигателя, или переноса теплоты от холодного источника к горячему необходимы компенсирующие процессы: отвод теплоты в холодильник или же затрата работы. В тепловом двигателе (рис. 1) из нагревателя с высокой температурой подводится теплота Q_1 , а отводится в холодильник с низкой температурой теплота Q_2 ; полученная работа расширения определяется пл. 12561; затраченная на сжатие работа эквивалентна пл. 34653. В результате осуществления этих процессов рабочее тело прошло через ряд последовательных изменений состояния и вернулось к исходному, т. е. совершило замкнутый круговой процесс-цикл.

Полезная работа двигателя за цикл равна разности работ расширения и сжатия

$$L_{ц} = L_{расш} - L_{сж} = \text{пл. } 12561 - \text{пл. } 34653 = \text{пл. } 12341.$$

С другой стороны, в работу превращается $Q_1 - Q_2$, следовательно,

$$L_{ц} = Q_1 - Q_2.$$

Степень совершенства преобразования теплоты в работу в цикле оценивается отношением полученной работы $L_{ц}$ к подведенной теплоте Q_1 . Это отношение называют *термическим КПД* цикла и обозначают

$$\eta_t = \frac{L_{ц}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (6.1)$$

Так как отводимая от рабочего тела машины теплота Q_2 не может равняться нулю, то η_t всегда меньше 1.

Рассмотренный выше цикл называется *прямым*. В таких циклах теплота превращается в работу; в них работа расширения больше работы сжатия. По прямым циклам работают тепловые двигатели (двигатели внутреннего сгорания, газотурбинные установки, паровые машины, ракетные двигатели). Таким образом, второй закон исключает возможность построения «вечного двигателя второго рода», который бы совершал работу за счет энергии тел, находящихся в тепловом равновесии, подобно тому, как первый закон термодинамики исключает возможность построения «вечного двигателя

первого рода», который бы совершал работу «из ничего», без внешнего источника энергии. Если цикл, изображенный на рис. 1, представить протекающим в обратном направлении $1-4-3-2-1$, то для его осуществления необходимо затратить работу, эквивалентную площади цикла. При этом от холодного источника будет передаваться рабочему телу теплота Q_2 , а нагревателю — теплота $\dot{Q}_1 = Q_2 + \dot{L}_n$.

Таким образом, при затрате извне работы (компенсирующий процесс) теплота будет перетекать от холодного источника к горячему. По обратному циклу работают тепловые насосы и холодильные машины, где на осуществление обратного цикла затрачивается работа; в них работа сжатия больше работы расширения.

Для оценки работы холодильных машин применяется так называемый *холодильный коэффициент*, определяемый отношением полезной теплоты Q_2 , отнятой от холодного источника ограниченной емкости к затраченной работе

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L_n} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}. \quad (6.2)$$

В холодильной машине теплота Q_1 выбрасывается в окружающую среду — источник неограниченной емкости. Машины, основным продуктом производства которых является теплота Q_1 , передаваемая в источник ограниченной емкости, называются *тепловыми насосами*. Эффективность работы тепловых насосов оценивается *отопительным коэффициентом*, представляющим собой отношение теплоты Q_1 , переданной потребителю, к затраченной работе L_n

$$\varphi = \frac{Q_1}{L_n} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2}.$$

В этом случае теплота Q_2 отбирается от источника неограниченной емкости (например, атмосфера, водные массивы и т. п.).

Комбинация из цикла двигателя и циклов теплового насоса или холодильной установки представляет собой цикл теплового трансформатора,

который позволяет перекачивать теплоту от источника одной температуры к источнику другой температуры в ходе совмещенного цикла. Назначение теплового трансформатора — изменение потенциала теплоты.

Если трансформатор предназначен для получения теплоты более низкой температуры, чем исходная температура горячего источника, то такой трансформатор называется *понижающим*. Если в трансформаторе получена теплота при температуре более высокой, чем исходная, то такой трансформатор называется *повышающим*.

Большое значение при термодинамических исследованиях имеют циклы, состоящие из обратимых процессов, при осуществлении которых нет потерь работы — обратимые циклы.

§ 2 Цикл Карно

Цикл, дающий максимальное значение термического КПД (при определенных температурах нагревателя и охладителя), предложенный французским ученым—инженером Сади Карно, носит название *цикла Карно*. Карно в 1824 г. опубликовал работу «Размышление о движущей силе огня и машинах, способных развивать эту силу». В этом труде Карно впервые сформулировал положения второго закона термодинамики о возможностях превращения теплоты работу.

Цикл Карно представлен рис. 2 в виде кругового процесса *1-2-3-4-1*.

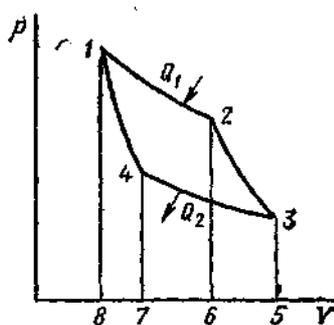


Рис.2

Этот цикл состоит из адиабат $2-3$ и $4-1$ и изотерм $1-2$ и 3 . Прямой цикл совершается по $1-2-3-4$ и физическая картина явлений может быть представлена следующим образом. В точке 1 находится рабочее тело (газ) с давлением

p_1 , объемом V_1 и температурой T_1 , равной температуре нагревателя, заключающего в себе большой запас энергии. Поршень двигателя под влиянием высокого давления начинает двигаться вправо, при этом внутреннее пространство цилиндра сообщено с нагревателем, поддерживающим в расширяющемся газе постоянную температуру T_1 посредством передачи ему соответствующего количества энергии в виде теплоты. Таким образом, расширение газа идет изотермически по кривой $1-2$. В точке 2 цилиндр изолируется от нагревателя, но газ продолжает расширяться, двигая поршень в том же направлении; процесс расширения идет без подвода теплоты, т. е. адиабатно по кривой $2-3$. В этом процессе газ в работу расширения превращает, часть внутренней энергии и, следовательно, понижает свою температур до T_2 , равной температуре охладителя. В этот момент поршень достигает своего крайнего правого положения.

Обратное движение поршня происходит под воздействием энергии, накопленной в маховике и передаваемой посредством кривошипно-шатунного механизма; газ сжимается сначала изотермически, для этого внутреннее пространство цилиндра сообщается с охладителем, поддерживающим температуру T_2 , а в точке 4 цилиндр изолируется от охладителя и дальнейшее сжатие идет по адиабате $4-1$. Сжатие кончается в точке 1 , где газ приходит к своему начальному состоянию. Цикл закончен и возможно повторение его сколько угодно раз. Проследим процессы, происходящие с рабочим телом в этом цикле. Рабочее тело обладает свойствами идеального газа.

Процесс $1-2$ (изотермическое расширение).

Газ совершает работу, определяемую пл. 12681 и равную

$$L_{1.2} = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Из нагревателя подводится теплота, эквивалентная этой работе

$$Q_{1.2} = Q_1 = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Процесс 2-3 (адиабатное расширение).

Газ совершает работу, определяемую пл. 23562 и равную

$$L_{2.3} = \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1}, \quad Q_{2.3} = 0.$$

Температура газа снижается до T_2 .

Процесс 3-4 (изотермическое сжатие).

На сжатие газа затрачивается работа, определяемая пл. 43574 и равная

$$L_{3.4} = mRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -mRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

В охладитель при температуре T_2 отводится теплота, эквивалентная этой работе

$$Q_{3.4} = Q_2 = L_{3.4} = -mRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Процесс 4-1 (адиабатное сжатие).

На сжатие газа затрачивается работа, определяемая пл. 14781 и равная

$$L_{4.1} = \frac{mR(T_2 - T_1)}{k-1} = -\frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1}, \quad Q_{4.1} = 0.$$

Газ нагревается до температуры T_1 .

Результаты цикла следующие.

Полезная работа цикла определяется суммой работ, совершенных газом за весь цикл. Суммируя площади, выражающие работу газа в отдельных процессах, с учетом знаков работы находим пл. 12341 = пл. 12681 -> пл. 23562 — пл. 43574 — пл. 14781.

Эта работа определяется также суммированием работ

$$L_{\text{п}} = L_{1.2} + L_{2.3} + L_{3.4} + L_{4.1}.$$

Подставляя значения этих работ, имеем

$$L_{\pi} = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1} - mRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} - \frac{mR(T_1 - T_2)}{k-1}.$$

Как видно из полученной формулы, адиабатные работы взаимно уничтожаются, так как пл. 23562 равна пл. 14781, следовательно,

$$L_{\pi} = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - mRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

и теплота, превращенная в работу, равна

$$Q_2 - Q_1 = L_{\pi} = mR \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right).$$

Но затраченная теплота равна теплоте, подведенной при изотермическом расширении

$$Q_1 = Q_{1-2} = mRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Таким образом, термический КПД цикла Карно может быть выражен формулой

$$\eta_k = \frac{L_{\pi}}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Эта формула упрощается на основании следующих соображений. Для адиабат 2-3 и 4-1 имеем зависимости:

$$\begin{aligned} \text{адиабата 2-3 } T_2 V_2^{k-1} &= T_3 V_3^{k-1}, \\ \text{адиабата 4-1 } T_1 V_1^{k-1} &= T_4 V_4^{k-1}. \end{aligned}$$

После деления первого уравнения на второе получим

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{k-1}.$$

Логарифмируя, находим

$$(k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = (k-1) \ln \frac{V_3}{V_4} \text{ или } \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Следовательно, в уравнении термического КПД логарифмы сокращаются, и уравнение приводится к виду

$$\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.3)$$

Как видно из выражения (6.3), величина η_t зависит от T_1 и T_2 . При этом η_t тем больше, чем больше разница между T_1 и T_2 . Термический КПД цикла Карно равен единице в практически недостижимых случаях, когда $T_2 = 0$ или $T_1 = \infty$.

§ 3. Теорема Карно

В рассмотренном выше цикле Карно рабочим телом был идеальный газ. Покажем, что термический КПД обратимого цикла, действующего между нагревателем и охладителем, однозначно определяется температурами T_1 и T_2 тепловых источников и не зависит от рабочего тела цикла. Более того, можно показать, что термический КПД любого необратимого цикла $\eta_t^{\text{необ}}$, протекающего между теми же тепловыми источниками, меньше термического КПД обратимого цикла $\eta_t^{\text{обр}}$.

Рассмотрим два цикла Карно, причем в первой машине I (рис. 3) рабочим телом является идеальный газ, а во второй машине II—произвольно взятое вещество. Обе машины, которые называют сопряженными, имеют общий тепло-передатчик и холодильник с температурами T_1 и T_2 .

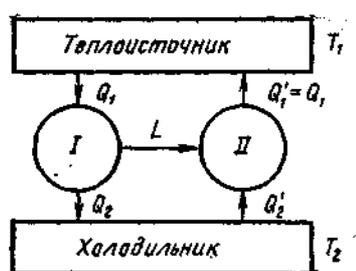


Рис.3

Пусть машина I. забирает у теплоисточника теплоту Q_1 , отдает в холодильник теплоту Q_2 , производит работу $L = Q_1 - Q_2$ и имеет термический КПД, $\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Если бы машина II забирала у теплоисточника теплоту $Q_1' = Q_1$, а

работы, выполняемые за цикл / и // машинами, были бы равны $L = L'$, то были бы равны как теплоты, отдаваемые холодильнику, $Q_2' = Q_2$ так и термические КПД $\eta_i' = \eta_i$.

Если теперь допустить, что $\eta_i > \eta_i'$, то это значит, что $L > L'$, т. е. машина / превращает в работу больше теплоты, забираемой от теплоисточника, чем машина //, а отдает холодильнику меньше теплоты, чем машина // $Q_2 < Q_2'$.

Если цикл машины // производить в обратном направлении, полагая, что $\eta_i > \eta_i'$ ($L > L'$), то в результате выполнения обоих циклов из холодильника поглощается теплота, эквивалентная работе $L - L'$, так как от машины / холодильник получает теплоту Q_2 , а отдает машине // большее количество теплоты Q_2' . В итоге холодильник теряет теплоту $Q_2' - Q_2$, поскольку было принято,

что $Q_1' = Q_1$, а $L = Q_1 - Q_2$ и $L' = Q_1' - Q_2'$, то $Q_2' - Q_2 = L - L'$.

В результате совмещенной работы двух машин состояние теплоисточника не меняется, он получает от машины // столько же теплоты, сколько отдает / . Но перенос теплоты $Q_2' - Q_2$ от холодильника к теплоисточнику, без компенсирующего процесса, противоречит второму закону термодинамики и полученный вывод говорит о том, что допущенное неравенство КПД неправильно.

Таким образом, предположение о том, что можно изменить термический к. п. д. машины, взяв другую не с идеальным газом, а с произвольным веществом, неправомерно. Это положение представляет собой *теорему Карно*, которая говорит о том, что термический к. п. д. цикла с двумя источниками теплоты не зависит от свойств рабочего тела цикла.

Если рассматривать необратимый цикл между двумя источниками теплоты с температурами T_1 и T_2 , то внешняя необратимость будет соответствовать конечной разности температур между источниками теплоты

и рабочим телом. Естественно предположить, что $T_{1, \text{тела}} = T_1^{\text{нагр}} - \Delta T_1$, а $T_{2, \text{тела}} = T_2^{\text{хол}} + \Delta T_2$. Поэтому интервал температур, в которых осуществляется цикл, становится меньше, а это уменьшает термический КПД цикла.

В циклах, кроме внешней необратимости, может существовать еще и внутренняя необратимость: трение, излучение в окружающую среду, волновые потери и т. д. Все эти потери приведут к дальнейшему уменьшению термического КПД цикла.

Таким образом, в любом необратимом цикле $\eta_i^{\text{необр}} < \eta_i^{\text{обр}}$.

§ 4. Интеграл Клаузиуса

Для любого цикла имеем

$$\eta_i = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Для обратимого цикла Карно, кроме того, известно, что

$$\eta_i = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Приравнивание правых частей этих уравнений дает

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}.$$

Отметим, что в этом выражении Q_2 величина отрицательная

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum \frac{Q}{T} = 0. \quad (6.4)$$

Величины $\frac{Q}{T}$ называются *приведенными теплотами*, и полученное выражение можно сформулировать так: в обратимом цикле Карно сумма приведенных теплот равна нулю.

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 рис. 4. Проводим ряд близко

расположенных адиабат, которые разобьют цикл на большое количество элементарных циклов, состоящих из 2 адиабат и 2 весьма малых отрезков кривой, ограничивающих цикл. Изменение температуры по отрезкам кривой весьма мало и может быть сделано сколь угодно малым при увеличении количества адиабат; поэтому в каждом элементарном цикле отрезки кривой заменить отрезками изотерм и представить исследуемый цикл в виде большого количества элементарных циклов Карно.

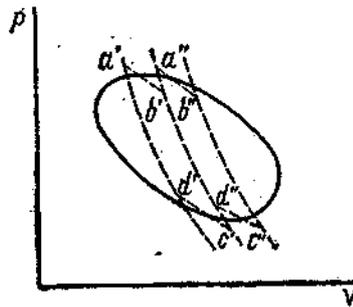


Рис.4

По мере увеличения количества адиабат ошибка при замене контура цикла изотермами будет уменьшаться. Для каждого элементарного цикла Карно можно написать:

для цикла $a'-b'-c'-d'-a'$

$$\sum \frac{\Delta Q'}{T'} = 0;$$

для цикла $a''-b''-c''-d''-a''$

$$\sum \frac{\Delta Q''}{T''} = 0;$$

.....

для цикла $a^n-b^n-c^n-d^n-a^n$

$$\sum \frac{\Delta Q^n}{T^n} = 0.$$

Суммируя выражения для отдельных элементарных циклов, получаем для всего количества циклов

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} = 0.$$

При бесконечном увеличении количества проведенных адиабат отрезки

$b'c'$, $b''c''$, $a'd'$ и $a''d''$ сольются в одну кривую, представляющую собой контур цикла, и в пределе получим

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (6.5)$$

т. е. интеграл от $\frac{dQ}{T}$, взятый по контуру цикла, равен 0. Это уравнение называется *интегралом Клаузиуса*.

Для необратимых циклов вследствие механических и тепловых потерь получаем следующее:

$$\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}},$$

следовательно, $1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Отсюда находим, что

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1}.$$

Учитывая знак при Q_2 , приходим к неравенству

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

а отсюда

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} < 0.$$

В пределе для всех необратимых циклов

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (6.6)$$

Объединяя выражения (6.5) и (6.6) для любых циклов, получим

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (6.7)$$

причем знак равенства относится к обратимым циклам, а знак неравенства — к необратимым.

§ 6. Энтропия

Из математики известно, что если интеграл, взятый по контуру замкнутой кривой, равен 0, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал некоторой функции. Следовательно, $\frac{dQ}{T}$ представляет собой полный дифференциал функции, которая в термодинамике получила название *энтропии*. Таким образом,

$$\frac{dQ}{T} = dS \text{ или } dQ = TdS. \quad (6.9)$$

Это соотношение представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых процессов.

Энтропия представляет собой параметр, определяющий состояние газа, и является функцией состояния. На рис. 6 представлен обратимый цикл, для которого на основании предыдущего можно написать

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

или, представляя этот интеграл в виде суммы двух интегралов,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a-b-c} \frac{dQ}{T} + \int_{c-d-a} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Из этого выражения получаем, меняя пределы интегрирования у второго интеграла,

$$\int_{a-b-c} \frac{dQ}{T} = \int_{a-d-c} \frac{dQ}{T} = \int_a^c dS = S_c - S_a. \quad (6.10)$$

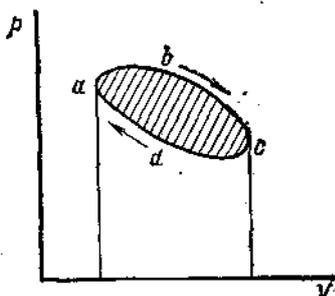


Рис.6

Таким образом, независимо от пути перехода из точки a в точку c интеграл дает одно и то же изменение энтропии газа; другими словами, при изменении состояния газа, определяемом начальной точкой a и конечной c , изменение энтропии одинаково независимо от вида кривой, по которой происходит изменение состояния. Это изменение одинаково и для обратимых, и для необратимых процессов, но для обратимых процессов это изменение энтропии может быть оценено величиной интеграла (6.9), а для необратимых значение интеграла всегда меньше, чем изменение энтропии. Из всего выше сказанного ясно, что энтропия представляет собой функцию рабочего тела.

Можно объединить математические выражения первого и второго законов термодинамики в одном уравнении:

первый закон

второй закон $dQ = dU + dL$; $dQ = TdS$,

откуда получаем

$$TdS = dU + dL. \quad (6.11)$$

Это соотношение, охватывающее первый и второй законы термодинамики, называют *термодинамическим тождеством*. Все выведенные уравнения применимы для обратимых циклов и процессов.

Для необратимых циклов имеется выражение

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Применим это выражение для цикла, представленного на рис.6. Предположим, что цикл состоит из необратимого процесса $a-b-c$ и обратимого $c-d-a$. Так как часть цикла протекает необратимо, т. е. с потерями, то и для всего цикла должно быть:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a-b-c} \frac{dQ}{T} + \int_{c-d-a} \frac{dQ}{T} < 0$$

или

$$\int_{a-b-c} \frac{dQ}{T} < \int_{a-d-c} \frac{dQ}{T}.$$

Но для обратимого процесса $a-d-c$ имеем

$$\int_{a-d-c} \frac{dQ}{T} = S_c - S_a,$$

следовательно, для необратимого процесса $a-b-c$

$$\int_{a-b-c} \frac{dQ}{T} < S_c - S_a,$$

т. е. в необратимом процессе значение интеграла всегда меньше, чем изменение энтропии; в дифференциальной форме это выражение имеет вид

$$\frac{dQ}{T} < dS.$$

Обобщая это выражение для обратимых и необратимых процессов, получим

$$\frac{dQ}{T} \leq dS. \quad (6.12)$$

Для замкнутых систем (т. е. представленных самим себе) и адиабатно изолированных от внешнего пространства ($dQ = 0$)

$$dS \geq 0. \quad (6.13)$$

Следовательно, для обратимых процессов

$$dS = 0 \text{ и } S_2 = S_1,$$

для необратимых $dS > 0$ и $S_2 > S_1$.

Энтропия адиабатно замкнутой системы при обратимых процессах остается без изменения, а при необратимых увеличивается. Таким образом, энтропия такой системы никогда не может уменьшаться.

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. Если в изолированной системе имеется два тела с температурами T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$, то теплота будет передаваться от первого тела второму. Если запасы энергии в обоих телах весьма велики, то можно пренебречь изменением их

температуры при протекании некоторого количества теплоты Q . При этом энтропия первого тела уменьшится на величину $\frac{Q}{T_1}$, а энтропия второго тела увеличится на $\frac{Q}{T_2}$. Изменение энтропии всей системы равно $(\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1})$, но эта величина положительна, так как $\frac{Q}{T_2} > \frac{Q}{T_1}$; следовательно, энтропия всей этой системы увеличилась. Для уменьшения энтропии этой системы необходимо передать теплоту от более холодного тела более тепловому, что возможно только при затрате извне энергии, например при затрате механической энергии, как это делается в холодильных машинах.

§ 7. Физический смысл энтропии

Формулировки второго закона, которые были приведены выше,— это то, что дает нам опыт и второй закон, следует считать в такой же степени эмпирически доказанным, как и первый.

Введение новой функции состояния энтропии дало возможность получить для адиабатно замкнутой системы такую математическую формулировку второго закона.

$$dS \geq 0.$$

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 ее 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. Число способов, которыми может быть осуществлено данное равновесное состояние, называется *термодинамической вероятностью* ω .

Число способов ω , которыми может осуществляться данное состояние системы, состоящее, например, из двух тел, равно произведению чисел способов ω_1 и ω_2 , которыми могут быть осуществлены состояния каждого из этих тел в отдельности

$$\omega_{\text{сист}} = \omega_1 \omega_2, \quad (6.14)$$

Но термодинамическая вероятность не связана с тепловыми характеристиками системы, а лишь с механическими, такими, как положение молекул в пространстве и их скоростями. Кроме того, в отличие от ранее рассмотренных функций состояния (U, I), ω не аддитивна — увеличение количества вещества в системе не приводит к такому же увеличению функции ω

Больцман предположил существование функциональной зависимости между S и ω . Для системы, состоящей из двух частей,

$$S_{\text{сист}} = S_1 + S_2, \quad (6.15)$$

а термодинамическая вероятность осуществления результирующего состояния может быть определена по (6.14)

$$S_{\text{сист}}(\omega_1\omega_2) = S(\omega_1) + S(\omega_2). \quad (6.16)$$

Такому функциональному уравнению удовлетворяет логарифмическая функция и энтропия системы

$$S_{\text{сист}} = \kappa \ln \omega. \quad (6.17)$$

Из (6.17) следует, что при возрастании вероятности состояния системы увеличивается и $S_{\text{сист}}$, значение которой при равновесии должно быть максимальным, как и значение ω . В уравнении (6.17) κ — постоянная величина, связывающая функцию S с термическими величинами. Определим ее значение.

При изотермическом расширении 1 моль идеального газа от объема V_1 до объема V_2 вся сообщаемая газу теплота полностью превращается в работу ($\Delta U = 0$)

$$Q = L = RT \ln V_2/V_1; \quad (6.18)$$

по формуле Больцмана (6.17) имеем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \kappa \ln \omega_2/\omega_1. \quad (6.19)$$

Предположим, что объем V_1 является x -й частью объема V_2 . Пусть в объеме V_2 находится одна молекула. Эту молекулу с вероятностью $\omega_2 = 1/1$ можно найти в объеме V_2 и только с вероятностью $\omega_1 = 1/x$ ее можно обнаружить в объеме V_1 . Для двух молекул вероятность найти обе молекулы одновременно в V_2 и V_1 :

$$\omega_2 = 1/1, \quad \omega_1 = (1/x)^2,$$

для трех молекул:

$$\omega_2 = 1/1, \quad \omega_1 = (1/x)^3,$$

для N_A молекул (N_A — число Авогадро): $\omega_2 = 1/1, \quad \omega_1 = (1/x)^{N_A}$.

Отношение термодинамических вероятностей дает возможность узнать, во сколько раз вероятнее найти все молекулы в V_2 , чем в V_1 :

$$\omega_2/\omega_1 = x^{N_A} = (V_2/V_1)^{N_A} \quad \text{или} \quad \ln \omega_2/\omega_1 = N_A \ln V_2/V_1.$$

Из сопоставления выражений (6.18) и (6.19) найдем, учитывая соотношение между $\frac{\omega_2}{\omega_1}$,

$$\Delta S = \frac{\kappa N_A}{R} \cdot \frac{Q}{T}. \quad (6.20)$$

Выберем κ так, чтобы $\kappa N_A = R$, тогда величину

$$\kappa = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}$$

называют *константой Больцмана*.

Следует отметить, что полученное для частного случая изотермического процесса расширения измерение энтропии $\Delta S = Q/T$ такое же, какое и раньше было получено из анализа цикла Карно. Таким образом, статистическая физика обосновывает существование функции состояния — энтропии, приращение которой при обратимых процессах равно приведенной теплоте, и положения о том, что энтропия замкнутой системы стремится к максимуму. Эта функция состояния позволяет с помощью измерений термических величин выяснить направление процессов и условия равновесия. Q 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. Ошибочность концепций Клаузиуса, Томсона, Тэта была раскрыта Ф. Энгельсом, В. И. Лениным, полагающими, что Вселенную нельзя рассматривать как конечную изолированную систему. В космосе могут протекать и протекают такие процессы, которые непосредственно не подчиняются законам термодинамики конечных систем. В связи со статистической трактовкой второго закона термодинамики следует отметить прямую связь между энтропией и степенью беспорядка, ибо всякий

естественный процесс протекает так, что система переходит в состояние с ббльшим беспорядком; температуры тел в системе сами собой выравниваются, газы между собой перемешиваются и т. п. Состояние с ббльшим беспорядком характеризуется большей термодинамической вероятностью, чем более упорядоченное состояние.

Необратимые процессы протекают так, что система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное, причем 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. Состояние равновесия относительно окружающей среды удачно обозначено в английской литературе как «dead state» (мертвое состояние системы). Таким образом, мы пришли к первоначальной формулировке второго закона: «Невозможно получить работу за счет энергии тел, находящихся в термодинамическом равновесии».

§ 2. T — S -ДИАГРАММА

Рассмотренная раньше p — v -диаграмма иногда называется *рабочей диаграммой*, так как работа газа в процессе на этой диаграмме представляется площадью, ограниченной кривой процесса, крайними ординатами и осью абсцисс.

Большое значение имеет при изучении процессов и циклов изображение их на T — s -диаграмме. В этой диаграмме по оси ординат откладывается температура, а по оси абсцисс — энтропия. Так как для обратимого адиабатного процесса $s = \text{const}$, то на этой диаграмме он представляется в виде вертикальной прямой. На рис. 7.1 представлена T — s -диаграмма. Каждая точка в этой системе координат характеризует определенное равновесное состояние газа, каждая кривая — термодинамический процесс; выделим на кривой две бесконечно близкие точки a и b и опустим на ось s перпендикуляры ad и bc . Бесконечно малая площадка $abcd$ равна Tds , но

$$Tds = dq.$$

Интегрируя это уравнение по всему пути процесса от 1 до 2, находим

$$q = \int_1^2 Tds = \text{пл. } 12341.$$

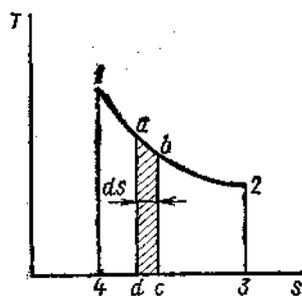


Рис. 7.1

Таким образом, в T — s -диаграмме площадь, ограниченная кривой процесса, осью абсцисс и крайними ординатами, представляет собой теплоту,

подводимую (отводимую) в процессе, поэтому $T - s$ диаграмму иногда называют *тепловой диаграммой*. Так как dq и ds имеют одинаковые знаки, то увеличение энтропии указывает на то, что в процессе теплота подводится к рабочему телу извне (процесс совершается от точки 1 к точке 2) и, наоборот, уменьшение энтропии характеризует процесс с отводом теплоты от рабочего тела в окружающую среду (движение процесса от точки 2 к точке 1).

На рис. 7.2 проведена касательная ae к кривой процесса в точке a ; угол α , составляемый касательной с осью абсцисс, принадлежит прямоугольному треугольнику ade , в котором катет ad определяет температуру рабочего тела в процессе в момент a ; угловой коэффициент равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{ds}. \quad (7.13)$$

А для любого политропного процесса можно написать две зависимости:

$$\begin{aligned} dq &= T ds, \\ dq &= c_{\varphi} dT. \end{aligned}$$

Приравняв правые части этих зависимостей, и определяя значение теплоемкости политропного процесса, получаем

$$c_{\varphi} = T \frac{ds}{dT}$$

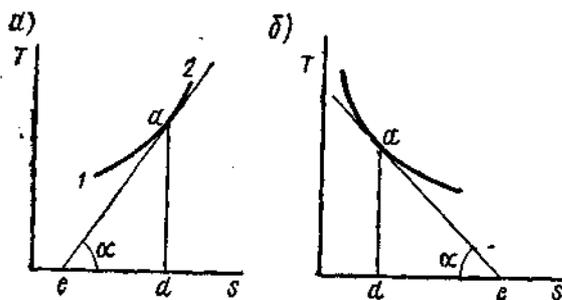


Рис. 7.2

или, учитывая (7.13), найдем

$$c_{\varphi} = \frac{T}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

Но из рис. 7.2, а видно, что $c_{\varphi} = ed$

и представляет собой подкасательную к кривой процесса в точке a ; эта подкасательная определяет истинную теплоемкость процесса при температуре T . Положительному значению $\operatorname{tg} \alpha$ будет соответствовать

положительное значение теплоемкости, отрицательному — отрицательное (рис. 7.2, б).

Цикл в $T-s$ -диаграмме изображается замкнутой кривой. На рис. 7.3 представлен цикл $a-b-c-d-a$. Если направление процессов в цикле по ходу движения часовой стрелки, т. е. по пути $a-b-c-d-a$, то пл. $abcefa$ представляет собой теплоту q_1 — подведенную к рабочему телу извне, а отведенная теплота q_2 изображается пл. $adcefa$.

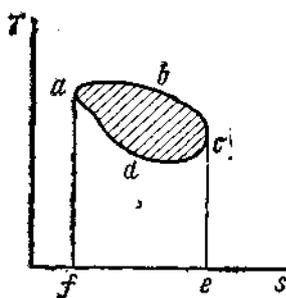


Рис. 7.3

Следовательно, теплота, эквивалентная работе, совершаемой рабочим телом в цикле, изображается площадью

$$L_{II} = q_1 - q_2 = \text{пл. } abcefa - \text{пл. } adcefa = \text{пл. } abcd a.$$

Отсюда следует, что термический КПД определяется отношением площадей

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{\text{пл. } abcd a}{\text{пл. } abcefa}.$$

Термический КПД обратимого цикла, представленного на $T-s$ -диаграмме, определяется отношением площади цикла к площади, определяющей количество подводимой теплоты.

§ 3. ИЗОБРАЖЕНИЕ НА $T-s$ -ДИАГРАММЕ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ

На рис. 7.4 представлены основные газовые термодинамические процессы в газах. За начало принята точка 0 и через нее кривые, представляющие исследуемые процессы. Наиболее просто на $T-s$ -

диаграмме представляются изотермический и адиабатный процессы.

Так как для обратимого адиабатного процесса $s = \text{const}$, то он в этой диаграмме изобразится прямой, перпендикулярной оси энтропии. На рис. 7.4 адиабатный процесс представлен прямой 201. В процессе 0-1 температура газа уменьшается, следовательно, уменьшается внутренняя энергия газа, и газ совершает работу расширения; в процессе наоборот, внутренняя энергия газа увеличивается за счет работы, затраченной на сжатие газа.

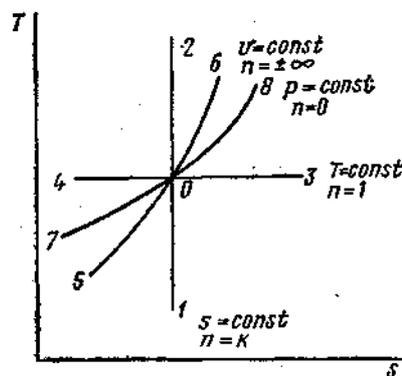


Рис. 7.4

Изотермический процесс в $T - s$ -диаграмме представляется горизонтальной прямой 403, параллельной оси энтропии. В процессе 0-3 энтропия увеличивается, следовательно, к газу подводится теплота, но при подводе теплоты в изотермическом процессе газ совершает работу расширения, эквивалентную этой теплоте, в процессе 0-4 газ сжимается, и теплота, эквивалентная этой работе, должна быть отведена от газа, вследствие чего энтропия газа уменьшается.

Изохорный и изобарный процессы представляются в $T - s$ -диаграмме кривыми, как это видно из уравнений (7.5) и (7.6). При постоянных значениях теплоемкостей построение дает логарифмические кривые; при значениях $c = f(T)$ эти кривые несколько изменяют свой вид.

Так как теплоемкости c_p и c_v положительны, то кривые расположены, как это показано на рис.7.2, а, т. е. при увеличении значений энтропии в

процессе кривые переходят все к более высоким температурам.

Сравнивая уравнения изохоры и изобары

$$\Delta s_v = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \Delta s_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

находим следующее: так как $c_p > c_v$, то при одинаковом повышении температуры, т. е. при $\ln \frac{T_2}{T_1} = \text{idem}$, энтропия в изобарном процессе увеличивается больше, чем в изохорном $\Delta s_p > \Delta s_v$. Следовательно, кривая изобарного процесса идет в диаграмме более полого, чем кривая изохорного процесса, как это показано на рис. 7.4, где 5-0-6 представляет изохору, а 7-0-8 — изобару.

Сравним расположение кривых, представляющих процессы на $p-v$ и $T-s$ -диаграммах.

На рис. 7.5 представлены обе диаграммы с построенными кривыми процессов, причем одинаковые процессы обозначены на обеих диаграммах одинаковыми цифрами:

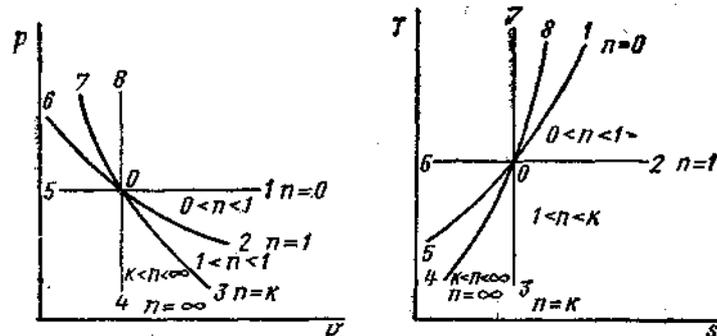


Рис. 7.5

0-1 — изобарное расширение. Температура газа при расширении повышается, так как

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

показатель политропы $n = 0$. Работа газа положительна. Внутренняя энергия газа увеличивается; извне подводится теплота в количестве, равном сумме изменения внутренней энергии и теплоты, эквивалентной работе расширения.

0-2 — изотермическое расширение, работа газа положительна. Внутренняя энергия идеального газа остается в процессе без изменения; извне

подводится теплота в количестве, эквивалентном работе расширения. Показатель политропы $n = 1$.

Политропные процессы расширения при показателе политропы $0 < n < 1$ располагаются между изобарой и изотермой в участке диаграммы 1-0-2. В этих процессах работа положительна; температура газа повышается, т. е. внутренняя энергия газа увеличивается, но по мере приближения значения показателя к 1 повышение температуры делается все меньше и расход тепла на увеличение внутренней энергии приближается к 0.

0-3 — адиабатное расширение. Работа расширения положительна, но теплообмена с окружающим пространством нет, и поэтому работа совершается за счет эквивалентного уменьшения внутренней энергии; температура газа понижается. Показатель политропы $n = k$.

Политропные процессы расширения при показателе политропы $1 < n < k$ расположены между изотермой и адиабатой, в участке диаграммы 2-0-3. В этих процессах работа газа положительна. Температура газа понижается и внутренняя энергия его уменьшается; в то же время из окружающей среды подводится к газу теплота; это видно из $p - v$ -диаграммы, где эти процессы идут выше адиабаты, и из $T - S$ -диаграммы, где эти процессы идут с увеличением энтропии, следовательно, в этих процессах работа газа производится за счет теплоты, подводимой извне, и убыли внутренней энергии газа. Теплоемкость этих процессов отрицательна.

0-4 — изохорное охлаждение. Газ работы не производит, часть его внутренней энергии отводится в окружающую среду в виде теплоты; показатель политропы $n = \infty$.

Политропные процессы расширения при показателе политропы $k < n < \infty$ расположены между адиабатой и изохорой на участке диаграммы 3-0-4. Работа газа в этих процессах положительна, а внутренняя энергия уменьшается. Так как температура газа понижается, теплота отводится от

газа в окружающую среду (на $p-V$ диаграмме кривая этих процессов расположена ниже адиабаты, а на $T-s$ диаграмме видно, что в этих процессах энтропия уменьшается). Таким образом, в этих процессах внутренняя энергия газа уменьшается, причем часть ее отводится в окружающую среду в виде теплоты, а другая часть передается в виде работы расширения.

Аналогичную картину процессов можно представить и для процессов сжатия, расположенных на участке диаграммы 5-0-8.

§ 4. T—S-ДИАГРАММА ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$T - s$ - диаграмма, предназначенная для изучения процессов и циклов, которые совершаются рабочими телами, состоит из основной сетки изотерм и адиабат, представляющих собой горизонтальные и вертикальные прямые линии, и из нанесенной на этой основной сетке сетки изобар и изохор, представляющих собой кривые линии, как это показано в § 3. Для построения изобар основным уравнением служит уравнение (7.11)

$$\Delta s_p = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Если известна зависимость теплоемкости от температуры $c_p = f(T)$ и заданы начальные условия (принимают $T_0 = 273^\circ \text{K}$, $p_0 = 1 \text{ бар}$, $s_0 = 0$), то, задаваясь различными температурами T_2 , можно определить соответствующее значение энтропии

$$s_2 - s_0 = s_2 = c_p \ln \frac{T_2}{273}.$$

Таким образом, по точкам можно построить основную изобару $p = 1 \text{ бар} = \text{const.}$ Построение остальных изобар ведется очень просто исходя из условия, что изобары идеального газа представляют собой кривые линии, эквидистантные между собой в горизонтальном направлении. Расстояния между изобарами в горизонтальном направлении определяются как изменение энтропии в изотермическом процессе, что представлено на рис. 7.6 отрезком $a_2 a_1$. Из формулы

(7.12) видно

$$s_1 - s_2 = a_2 a_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (7.14)$$

но для изобар p_1 и p_2 это расстояние одинаково для любых изотерм

$$a_2 a_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} = a_1 a_0.$$

Для построения ряда изобар принимаем $\frac{p_2}{p_1} = \text{idem}$, тогда и расстояния между изобарами по горизонталям будут одинаковые, т.е.

$$a_2 a_1 = a_3 a_2 = a_1 a_0 = \Delta s.$$

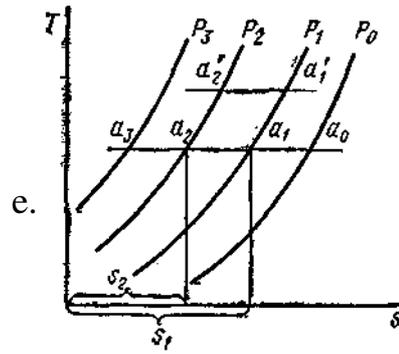


Рис. 7.6

Следовательно, если построена изобара $p = 1$ бар, то весьма просто, как эквидистантные кривые, строятся изобары для 2 бар, 4 бар, 8 бар и т. п.

Из уравнения (7.14) видно, что, если $s_1 > s_2$, т. е. если энтропия увеличивается, то p_2 должно быть больше p_1 , откуда следует, что чем левее расположены на $T-s$ -диаграмме изобары, тем большему давлению они соответствуют. Так наносится сетка изобар.

Для построения сетки изохор производятся аналогичные построения, причем, как было указано раньше, изохоры представляют собой более круто расположенные логарифмические кривые. Из уравнения (7.7) видно, что изохоры также эквидистантны между собой, но располагаются они на диаграмме тем дальше от начала координат, чем для большего удельного объема они построены.

§ 5. ЦИКЛ КАРНО НА $T-S$ -ДИАГРАММЕ. ОБОБЩЕННЫЙ ЦИКЛ КАРНО

На рис. 7.7 представлен обратимый цикл Карно на $p-v$ и $T-s$ -диаграммах; в $T-s$ -диаграмме цикл Карно представляется в виде прямоугольника 12341 . Из сказанного в предыдущих параграфах ясно, что количество теплоты, подведенной к рабочему телу, равно пл, 12561 , или

$$q_1 = \text{пл. } 12561 = T_1 (s_2 - s_1),$$

а теплота, отведенная в охладитель, — пл. 43564 , или

$$q_2 = \text{пл. } 43564 = -T_2 (s_2 - s_1).$$

Теплота, эквивалентная работе цикла, равна площади цикла, т. е.

$$l_{\text{ц}} = q_1 - q_2 = (T_1 - T_2) (s_2 - s_1).$$

Следовательно, термический КПД равен

$$\eta_{\text{т}} = \frac{(T_1 - T_2) (s_2 - s_1)}{T_1 (s_2 - s_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

При исследовании обратимых циклов степень совершенства произвольного обратимого цикла определяется тем, насколько термический КПД этого цикла близок к термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между крайними температурами рассматриваемого цикла.

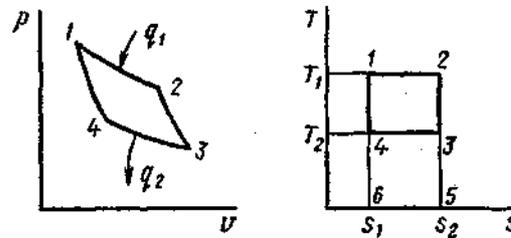


Рис. 7.7

Это сравнение можно ввести по средним температурам подвода или отвода теплоты в цикле *a-b-c-d* (рис. 7.8), причем

$$q_1 = T_1^{\text{ср}} \Delta s, \text{ а } q_2 = T_2^{\text{ср}} \Delta s,$$

где

$$T_1^{\text{ср}} = \frac{\int_{(abc)} T ds}{\Delta s}, \text{ а } T_2^{\text{ср}} = \frac{\int_{(cda)} T ds}{\Delta s},$$

тогда

$$\eta_{\text{т}}^{\text{обр}} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2^{\text{ср}}}{T_1^{\text{ср}}}.$$

Так как максимальная температура подвода теплоты в цикле Карно $T_1^{\text{max}} > T_1^{\text{ср}}$, а температура отвода теплоты минимальная $T_2^{\text{min}} < T_2^{\text{ср}}$, то естественно, что термический КПД обратимого цикла между источниками температур $T_1^{\text{ср}}$ и $T_2^{\text{ср}}$ меньше, чем $\eta_{\text{т}}$ цикла Карно в этом интервале температур.

Большой наглядностью обладает способ сравнения циклов на $T - s$ -диаграммах. Если сравнивать произвольный цикл, вписанный в цикл Карно, то площадь вписанного цикла меньше, чем площадь цикла Карно. Отношение из этих площадей называют *коэффициентом заполнения цикла*. Чем больше коэффициент заполнения, тем ближе приближаются к наиболее эффективному преобразованию теплоты в работу.

Этот процесс совершенствования циклов тепловых машин называют *карнотизацией цикла*. Повышение средней температуры подвода теплоты T_1^{cp} и понижение средней температуры отвода теплоты T_2^{cp} эквивалентно увеличению коэффициента заполнения цикла.

Цикл Карно имеет максимальный КПД в заданном интервале температур, но в то же время можно подобрать сколько угодно циклов, имеющих такой же термический КПД. Пусть на рис. 7.9 представлен цикл Карно, совершаемый газом в пределах определенных температур T_1 и T_2 .

Из точек изотермы 1 и 2 проведем любые две эквивалентные кривые (например, 2 изохоры), которые пересекут изотерму $T_2 = \text{const}$ в точках 3' и 4'. Рассмотрим полученный цикл 1-2-3'-4'-1, состоящий из двух изотерм и двух эквидистантных линий.

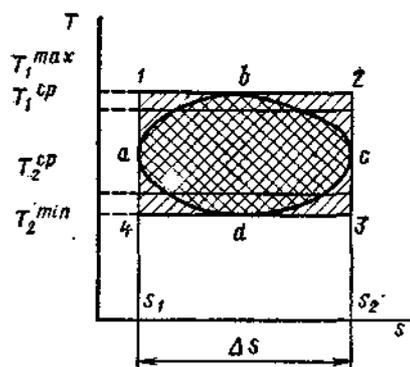


Рис. 7.8

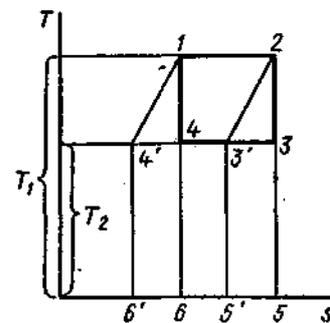


Рис. 7.9

Рабочее тело цикла расширяется вначале изотермически в процессе 1-2, получая от теплоисточника количество теплоты q_1 , при температуре T_1 . В процессе 2-3' энтропия уменьшается и рабочее тело должно отдавать теплоту, но температура в процессе уменьшается до T_2 и для обратимости процесса 2-

3' необходимо множество источников теплоты со значениями температур от T_1 до T_2 . В изотермическом процессе сжатия 3'-4' теплота в количестве q_2 при температуре T_2 будет отдаваться холодильнику. В процессе 4-1 энтропия увеличивается и, следовательно, рабочее тело цикла должно получать теплоту. Эта теплота может быть воспринята от источников, которые были установлены на линии 2-3'.

Для этого цикла количество затраченной теплоты

$$q_1 = \text{пл. } 123'5'6'4'1,$$

а теплота, превращенная в работу,

$$l_{\text{ц}} = q_1 - q_2 = \text{пл. } 123'4'1.$$

Следовательно, термический КПД этого нового цикла равен

$$\eta_t = \frac{\text{пл. } 123'4'1}{\text{пл. } 123'5'6'4'1}.$$

Но вследствие эквидистантности проведенных кривых находим, что

$$\begin{aligned} \text{пл. } 144'1 &= \text{пл. } 233'2; \\ \text{пл. } 4'466'4' &= \text{пл. } (3'355'3'), \end{aligned}$$

поэтому

$$\begin{aligned} \text{пл. } 123'5'6'4'1 &= \text{пл. } 12561, \\ \text{а } \text{пл. } 4'3'5'6' &= \text{пл. } 4356, \end{aligned}$$

т. е. количество подведенной и отведенной теплоты в цикле 1-2-3'-4'-1 то же, что и в цикле Карно 1-2-3-4. Поэтому термический КПД нового цикла равен термическому КПД цикла Карно, осуществляемого в тех же пределах температур

$$\eta_t = \eta_{t, \text{К}}$$

Так как можно провести сколько угодно эквидистантных линий, подобных линиям 1-4' и 2-3', то, следовательно, можно найти сколько угодно циклов, которые в пределах температур $T_1 \div T_2$ дадут термический КПД, равный термическому КПД цикла Карно.

Циклы, осуществляемые указанным способом, называются

обобщенными циклами Карно. Вследствие эквидистантности проведенных линий пл. $255'3'2$ получается равной пл. $166'4'1$; но первая площадь представляет теплоту, отводимую от газа в процессе его расширения, а вторая — теплоту, которую необходимо сообщить сжимаемому газу.

Практически представляется возможным отнимаемую от газа теплоту не отводить, а передавать газу; таким образом, эта теплота будет постоянно циркулировать в газе. Такой способ использования этой теплоты носит название *регенерации теплоты*, а циклы, в которых такая регенерация осуществляется, называются *регенеративными циклами*.

Регенеративные циклы могут быть осуществлены только при наличии аккумулятора теплоты, который воспринимает теплоту от охлаждаемого газа и отдает ее нагреваемому. Таким образом, в отличие от цикла Карно, который осуществляется между двумя источниками теплоты, для регенеративных циклов необходим промежуточный источник, аккумулирующий теплоту.

Регенеративные циклы будут рассмотрены в главе XII, посвященной изучению циклов, применяемых в двигателях.

Лекция 8-Т

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Так как дифференциалы термодинамических функций U, I, S являются полными дифференциалами, следовательно, сами термодинамические функции являются функциями состояния. Если взять аналитическое выражение любой из термодинамических функций, то, воспользовавшись математическими тождествами

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right),$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} = - \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x},$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y,$$

можно составить уравнения из производных термодинамических функций. Такие уравнения называются *дифференциальными уравнениями термодинамики в частных производных*. При наличии таких уравнений по параметрам, определяемым экспериментально, можно получить остальные параметры интегрированием соответствующих дифференциальных уравнений.

В практике из всех возможных параметров наиболее часто в качестве независимых переменных применяют параметры P, V, T , которые могут быть непосредственно определены опытным путем. Для однородных веществ или смесей постоянного состава все количественные вычисления могут вестись на базе термодинамического тождества

$$dU = TdS - pdV. \quad (8.1)$$

Рассмотрим основные дифференциальные уравнения в независимых переменных V, T и p, T .

§ 1. Дифференциальные уравнения внутренней энергии, энтальпии, энтропии

Дифференциальное уравнение внутренней энергии. Полный дифференциал внутренней энергии при независимых переменных V и T

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (8.2)$$

Первая из частных производных в (8.2), как известно, теплоемкость при постоянном объеме.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_V. \quad (8.3)$$

Другая частная производная может быть вычислена по формуле (8.1) при делении ее на dV и, принимая $T = \text{const}$,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p. \quad (8.4)$$

При делении формулы (8.1) на dT и при $V = \text{const}$ получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = c_V. \quad (8.5)$$

Возьмем вторые смешанные производные от (8.4) и (8.5)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (8.6)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}. \quad (8.7)$$

Из равенства вторых смешанных производных найдем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (8.8)$$

Но из уравнения (8.1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (8.9)$$

Следовательно, беря смешанные производные (8.9), найдем, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (8.10)$$

а подставив (8.8) в (8.4), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (8.11)$$

Окончательное общее изменение $U = f(p, V, T, c_V)$ получим, подставив уравнения (8.3) и (8.11) в уравнение (8.2),

$$dU = c_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV. \quad (8.12)$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = R/V$, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{R}{V} - p = 0. \quad (8.13)$$

Это уравнение выражает закон Джоуля.

Дифференциальные уравнения энтальпии. При независимых p и T полный дифференциал

$$\text{где } dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp, \quad (8.14)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = c_p. \quad (8.15)$$

Так как

$$\begin{aligned} I &= U + pV, \\ dI &= dU + pdV + Vdp. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Подставив выражение (8.16) в уравнение (8.1), получим

$$dI = TdS + Vdp. \quad (8.17)$$

Из уравнения (8.17) $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p$ (8.18) следует

Разделив уравнение (8.17) на dp и принимая $T = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \quad (8.19)$$

Вторые смешанные производные от уравнений (8.18) и (8.19) равны

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}, \quad (8.20)$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (8.21)$$

Из равенства смешанных производных найдем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (8.22)$$

но из уравнения $\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p = T$, а $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S = V$. (8.23) (8.17) следует

Следовательно, взяв смешанные производные от (8.23), найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (8.24)$$

Подстановка уравнения (8.22) в (8.19) приведет к равенству

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (8.25)$$

И, окончательно, подстановка уравнений (8.15) и (8.25) в уравнение (8.14)

приведет к зависимости $I = f(p, V, T, c_p)$:

$$dI = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp. \quad (8.26)$$

Дифференциальные уравнения энтропии. Полный дифференциал энтропии при независимых переменных V и T равен

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (8.27)$$

Возьмем $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ из уравнения (8.5), и $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ из (8.8), тогда

$$dS = c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (8.28)$$

Полный дифференциал энтропии в функции температуры и давления равен

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (8.29)$$

Возьмем частные производные в уравнении (8.29) из уравнений (8.18) и (8.22) получим

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (8.30)$$

Решение дифференциальных уравнений термодинамики ведется графоаналитическими методами или аналитическими методами с применением ЭЦВМ для нахождения точных соотношений между термическими p, V, T и калорическими (U, I, S, c_p, c_V) параметрами.

Дифференциальные уравнения термодинамики позволяют рассмотреть согласование полученных в эксперименте термических и калорических данных и найти недостающие. Полученные выше дифференциальные уравнения являются расчетной базой термодинамики.

Особо важную роль в термодинамических расчетах играют уравнения (8.8), (8.10), (8.22), (8.24), тем более, что они допускают широкое обобщение на случай, если тело подвергается не механическому, а электрическому воздействию, магнетизму или какому-либо другому. В этом случае, обобщение уравнений достигается заменой величин p и V на соответствующую обобщенную силу x и обобщенную координату y .

Уравнения (8.У), (8.10), (8.22), (8.24) записываются тогда в следующем виде:

$$\begin{aligned} 1. \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T &= \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_x, & 3. \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_T &= - \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_y, \\ 2. \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_S &= - \left(\frac{\partial y}{\partial S} \right)_x, & 4. \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_S &= \left(\frac{\partial X}{\partial S} \right)_y. \end{aligned}$$

Эти дифференциальные соотношения называют иногда *уравнениями Максвелла*.

§ 2- Дифференциальные соотношения для теплоемкостей

Зависимость теплоемкости от объема и давления. Теплоемкость при постоянном объеме равна

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Дифференцируя это уравнение по V при $T = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right). \quad (8.31)$$

Дифференцируя уравнение (8.11) по T при $V = \text{const}$, имеем

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \quad (8.32)$$

Из уравнений (8.31) и (8.32) найдем

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \quad (8.33)$$

Теплоемкость при постоянном давлении

$$c_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P.$$

Дифференцируем это уравнение по p при $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 I}{\partial T \partial p}. \quad (8.34)$$

Дифференцируя (8.25) по T при $p = \text{const}$, найдем

$$\frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (8.35)$$

Из выражений (8.34) и (8.35) находим

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (8.36)$$

Соотношение между c_p и c_v . Это соотношение можно получить, используя уравнения изменения энтропии (8.28) и (8.30)

$$\begin{aligned} c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp &= c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV, \\ c_p - c_v &= T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT} \right]. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Полная производная V по T

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (8.38)$$

Подставив уравнение (8.38) в (8.37), найдем

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \frac{dp}{dT} \right\}. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Принимая в уравнении (8.38) $V = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0. \quad (8.40)$$

Подставив это равенство в уравнение (8.39), найдем

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (8.41)$$

Используя уравнение (8.40), можно получить разность теплоемкостей в виде

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{или} \quad c_p - c_v = \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \end{aligned} \quad (8.42)$$

Для идеального газа $(\partial V/\partial T)_p = R/p$ и $(\partial p/\partial T)_v = R/V$, тогда

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \frac{R}{p} \cdot \frac{R}{V} = R.$$

Теплоемкости реальных газов при высоких давлениях зависят от давления, в большей мере это относится к c_p . Можно рассчитать теплоемкость c_p , пользуясь p - v - T данными, используя соотношение (8.36), по которому

$$c_p = c_p^{\text{ид}} - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp$$

ИЛИ

$$c_p = c_p^{\text{ид}} + \Delta c_p. \quad (8.43)$$

Таким образом, теплоемкость может быть структурно представлена как теплоемкость идеального газа (при бесконечно малом давлении) $c_{p0}^{\text{ид}}$ и некоторой поправки (поправка на реальность) Δc_p .