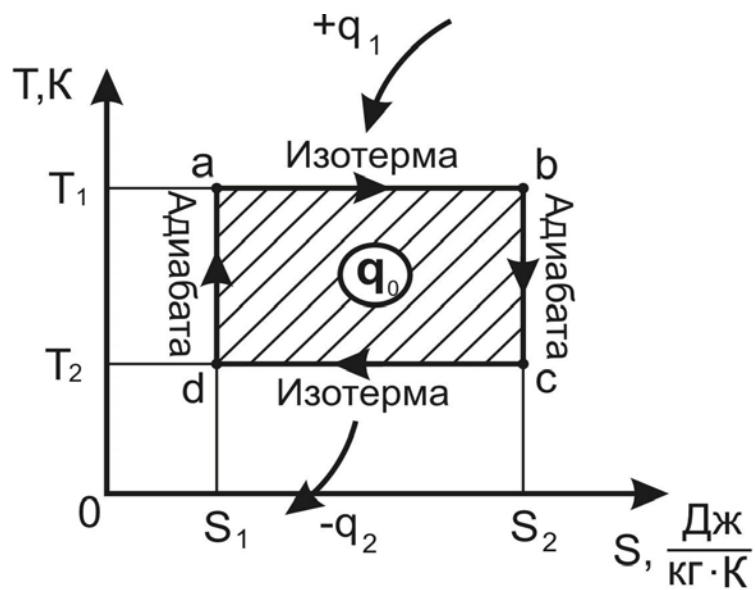


И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк

ТЕРМОДИНАМИКА ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ



Санкт-Петербург
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

И.А. Васильева, Д.П. Волков, Ю.П. Заричняк

**ТЕРМОДИНАМИКА
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2016

Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П. ТЕРМОДИНАМИКА. Основные законы. Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 48 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с программой курса «Термодинамика и молекулярная физика» Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования для бакалавров по направлению подготовки 16.03.01– «Техническая физика» и программой курса «Основы термодинамики и молекулярной физики» Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования для бакалавров по направлению подготовки 14.03.01 – «Ядерная энергетика и теплофизика». В настоящее издание вошли лекции, посвященные основным законам (началам) термодинамики. Рассмотрены нулевое, первое и второе начала термодинамики, объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики, уравнения состояния термодинамических систем, построение термодинамической шкалы температур.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии 19 января 2016 года, протокол №1.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

©Васильева И.А., Волков Д.П., Заричняк Ю.П., 2016

Содержание

Глава первая. Основные понятия термодинамики	4
1.1. Предмет термодинамики	4
1.2. Термодинамическая система	5
1.3. Термодинамические процессы.	6
1.4. Внутренняя энергия системы.....	7
1.5. Формы обмена энергией.....	8
Глава вторая. Основные законы классической термодинамики (термостатики)	10
2.1. Первое начало термодинамики.....	10
2.2. Работа различных по природе сил.	13
2.2.1. Работа перемещения в пространстве.	13
2.2.2. Механическая деформационная работа, сопровождающая изменением объема тела (систем).	144
2.2.3. Работа электростатического поля.	155
2.2.4. Работа магнитного поля.	15
2.2.5. Работа химических и поверхностных сил.....	15
2.3. Обобщенное выражение работы.	17
2.4. Аналитическое выражение теплоты. Второе начало термостатики.....	19
2.5. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики ...	21
2.6. Уравнения состояния системы	22
2.7. Условия устойчивости системы	27
2.8. Особенности неравновесных взаимодействий	30
2.9. Обобщенное уравнение термодинамики	344
2.10. Термодинамическая шкала температур.....	36
2.11. Выработка метода построения шкалы температур	41
Литература	46

Глава первая

Основные понятия термодинамики

1.1. Предмет термодинамики

Термодинамика является одним из фундаментальных разделов классической физики. Главное содержание современной термодинамики составляют:

- исследования закономерностей взаимного преобразования разнообразных форм энергии;
- установление количественных связей между макрофизическими свойствами веществ.

Классическая термодинамика опирается только на фундаментальные опытные законы (начала) макрофизики и не нуждается в гипотетических модельных представлениях о строении вещества. Термодинамика черпает свои главные сведения из нескольких наиболее общих опытных законов (начал) природы: нулевого, первого, второго и третьего начал термодинамики.

Нулевое начало обобщает универсальное стремление макросистемы к состоянию равновесия, макропокоя. Любая полностью изолированная от внешних воздействий система не способна выйти самопроизвольно из своего состояния покоя.

Первым началом является наиболее общий закон сохранения энергии в процессах её взаимного преобразования. Первое начало утверждает, что энергия не может черпаться из ничего, то есть запрещает создание вечного двигателя первого рода.

Второе начало является статистическим законом, отражая специфические черты теплоты, как одной из форм переноса энергии. Второе начало запрещает самопроизвольный, без дополнительной энергетической компенсации, переход теплоты от холодного тела к горячему.

Третье начало характеризует особенности теплообмена вблизи абсолютного нуля температур. Оно устанавливает принципиальную недостижимость абсолютного нуля температур.

Современную термодинамику обычно делят на классическую равновесную термодинамику или термостатику, и термодинамику необратимых процессов (собственно термодинамику). В рассматриваемом курсе нас будет интересовать классическая термодинамика (термостатика), в которой обычно различают три части: физическую, химическую и техническую термодинамику.

Физическая термодинамика включает в себя наиболее общие положения и закономерности термодинамики.

Химическая термодинамика рассматривает закономерности фазовых превращений и химических реакций.

Техническая термодинамика изучает закономерности преобразования теплоты в работу и разрабатывает теорию тепловых двигателей, холодильных машин и тепловых насосов.

1.2. Термодинамическая система

Объект исследования в термодинамике принято называть термодинамической системой или просто системой.

Входящие в систему тела могут отделяться от предметов окружающей среды различными способами. Для этого используются пространственные перегородки, оболочки или условные поверхности. Примеры систем с явной поверхностью раздела: газ в баллоне, жидкость в сосуде, капля в воздухе, кристалл и т.д. Пример систем без четкой границы: растворенный в стакане воды сахар, когда вода выполняет функции среды.

Любая термодинамическая система, полностью изолированная от энергетического взаимодействия со средой и представленная сама по себе, неизбежно переходит в состояние макропокоя. Все видимые процессы внутри такой системы со временем прекращаются, и в ней устанавливается

состояние термодинамического равновесия. Вывести систему из равновесного состояния можно только путем энергетического воздействия со стороны окружающей среды. Никакие внутренние силы этого сделать не могут. В этом суть нулевого начала термодинамики.

Длительность перехода системы от первоначального состояния к равновесному зависит от физических особенностей системы и характеризуется «временем релаксации» $1 \cdot 10^{-10} \leq \tau \leq 10^{13} - 10^{16}$ сек. От долей секунды до геологических и галактических эпох.

В термодинамике изучаются макросостояния. Чтобы характеризовать макросостояния вполне достаточно небольшого числа макрофизических параметров состояния, каждый из которых определяет конкретную физическую особенность системы. В зависимости от типа процесса важнейшие из них: температура, давление, объем, электрический и магнитный потенциалы и заряды, коэффициент поверхностного натяжения и др. Так, состояние газа, заключенного в цилиндре с поршнем, однозначно определяется любыми двумя параметрами из трех: давлением p , температурой T , объемом V .

1.3. Термодинамические процессы.

Наиболее стабильное состояние полностью изолированной термодинамической системы – это равновесное состояние. Вывести систему из этого состояния можно, если будет устранена её изоляция от среды. При этом возникает обмен энергией через контрольную поверхность и начнется термодинамический процесс между системой и средой. Любой термодинамический процесс выводит систему из равновесного состояния. Классическая термодинамика исследует только равновесные системы, участвующие в термодинамических процессах слабой интенсивности. Они называются квазистатическими процессами. В таких процессах система изменяет свое энергетическое состояние, проходя последовательно через совокупность бесконечно близких равновесных состояний. Это позволяет

воспроизводить над системой один и тот же термодинамический процесс в прямом и обратном направлениях. Квазистатические процессы – обратимые процессы. Нестатический процесс оказывается в принципе необратимым, так как всегда сопровождается диссипацией энергии (необратимый переход различных форм энергии в тепловую).

1.4. Внутренняя энергия системы

Всякое тело обладает некоторым запасом энергии. Она складывается из внешней и внутренней. Внешняя энергия термодинамической системы: кинетическая энергия её направленного макродвижения и потенциальная энергия, обусловленная положением системы в потенциальных силовых полях (гравитационном, электростатическом, магнитном и т.д.). Внутренняя энергия термодинамической системы представляет собой сумму всех видов энергии внутреннего движения входящих в систему микрочастиц, всех видов потенциального взаимодействия молекул, атомов, свободных электронов и т.д.

Внутренняя энергия складывается из энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекул и атомов (термическая энергия), энергии молекулярного взаимодействия (химическая энергия), энергии электронных оболочек внутри атомов (атомная энергия), энергии внутриядерного взаимодействия протонов и нейтронов (ядерная энергия).

При исследовании термодинамических процессов нас будет интересовать изменение внутренней энергии ΔU или dU .

По своей физической сущности внутренняя энергия U – это функция состояния термодинамической системы.

Внутренняя энергия обладает признаком аддитивности (допускает суммирование по массе вещества).

U [Дж] - аддитивный или экстенсивный параметр.

u [Дж/кг] – удельная внутренняя энергия не обладает свойством аддитивности и относится к интенсивным параметрам.

1.5. Формы обмена энергией

Если термодинамическая система не изолирована от среды и участвует в термодинамическом процессе, то она обменивается энергией со средой. Существуют различные формы энергетического взаимодействия (энергетические степени свободы): тепловое, механическое, электрическое, химическое, магнитное, ядерное и т.д.

Наиболее наглядная форма – механическая работа. Механическая работа – это форма передачи упорядоченного движения. Это макродвижение.

Существуют немеханические формы работы: работа электрических, магнитных, химических и т.д. сил. Эти формы энергии подобно механической работе, соответствуют упорядоченному движению носителей энергии (соответствующих микрочастиц).

Тепловое взаимодействие занимает особое место. При теплообмене энергия передается посредством беспорядочного, хаотического движения микрочастиц. Мерой теплообмена является количество теплоты.

Теплота, подобно работе, характеризует результирующий обмен энергией в процессе теплового взаимодействия системы и среды.

Все другие формы энергообмена представляют полную противоположность теплообмену. Это формы переноса упорядоченной энергии и они оказываются связанными с направленными потоками соответствующих энергетических процессов.

Между работой и теплотой обнаруживается много термодинамического сходства. Работа и теплота являются функциями процесса.

Нет термодинамического процесса – нет изменения тепловой энергии и работы.

Ни теплота, ни работа не подводятся к системе и не отводятся от нее. Подводится или отводится энергия, а теплота и работа являются мерами энергообмена.

Исторически получилось так, что за теплотой и работой закрепились разные знаки. Теплота считается положительной, если система получает энергию, а работа положительна, когда система отдает энергию.

Глава вторая

Основные законы классической термодинамики (термостатики)

2.1. Первое начало термодинамики

Физическую основу первого начала термодинамики составляет абсолютный и универсальный по своему значению закон сохранения и превращения энергии, взятый в специфической для термодинамики форме.

В основе закона сохранения и превращения лежит принцип эквивалентности разнообразных форм энергии.

Закон сохранения и превращения обычно формулируют следующим образом:

Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно. Она может лишь в различных формах переходить от одних тел к другим, но общее количество её в изолированной системе не может измениться ни при каких условиях.

Однако такая трактовка закона является слишком абстрактной и пока не может служить основой для анализа термодинамических процессов.

Чтобы выявить нужную нам форму закона сохранения и превращения, рассмотрим общий случай взаимодействия термодинамической системы со средой (рис.2.1). Покажем стрелками различные формы энергетического взаимодействия: механическую, электрическую, магнитную, химическую, тепловую и т.д.

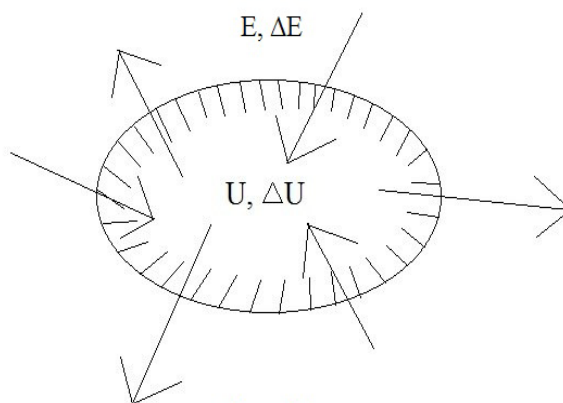


Рис. 2.1. Энергетическое взаимодействие системы и среды

Пусть в результате взаимодействия (процесса) внутренняя энергия системы U изменилась на величину ΔU , а энергия среды E_c – соответственно на величину ΔE_c . Тогда, независимо от конкретных форм энергообмена, в соответствии с законом сохранения и превращения должно выполняться равенство:

$$\Delta U = -\Delta E_c \quad (2-1)$$

К сожалению, такая запись закона сохранения и превращения пока ничего нам не дает. Причина этого кроется в следующем. Искомой величиной для нас здесь является изменение внутренней энергии системы, а соотношение (2-1) переносит тяжесть этой задачи на определение аналогичного изменения энергии в среде, за пределами объекта исследований. Следовательно, если мы хотим определить изменение внутренней энергии ΔU , нам предстоит связать это изменение не со свойствами среды, а с непосредственно регистрируемыми в опыте физическими параметрами самой системы, которые связывают изменения состояния системы с конкретными формами энергообмена со средой. Иными словами, изменение внутренней энергии системы ΔU следует определить через суммарный энергообмен системы со средой, в форме тепловой энергии и различных составляющих обобщенной работы.

В соответствии с законом сохранения и превращения изменение внутренней энергии ΔU должно всегда совпадать с суммой всех энергетических количеств воздействий Q_k , которыми обмениваются система и среда через контрольную поверхность

$$\Delta U = \sum_{k=1}^n Q_k \quad (2-2)$$

Здесь Q_k – количество воздействия (в Дж), соответствующее некоторому k -му энергетическому каналу взаимодействия (механическому, тепловому, электрическому и т.п.), n – общее число действующих в рассматриваемом термодинамическом процессе каналов энергообмена, иначе число энергетических степеней свободы (число стрелок на рис. 2-1).

Принято, что количество воздействия $Q_k > 0$, если энергия по данному каналу переходит от среды к системе, стремясь увеличить запас её внутренней энергии.

Уравнение (2-2) обычно называют исходным уравнением первого начала термодинамики. Запишем его в дифференциальной форме (для элементарного акта энергообмена системы и среды):

$$dU = \sum_{k=1}^n dQ_k \quad (2-3)$$

Выбранная в (2-2) и (2-3) форма записи уравнения первого начала термодинамики используется в термодинамике очень редко. Она полезна только в том случае, когда хотят подчеркнуть общность всех форм энергообмена. При конкретных исследованиях правую часть уравнений (2-2) и (2-3) удобно разделять на два члена, выделяя из под знака суммирования количество воздействия $Q=Q_1$, $dQ=dQ_1$, соответствующее тепловой степени свободы. Все другие члены суммы при этом характеризуют обобщенную работу системы

$$A = -\sum_{k=2}^n Q_k, \quad (2-4)$$

$$dA = -\sum_{k=2}^n dQ_k \quad (2-5)$$

При таком подходе подчеркивается особая роль тепловых процессов и уравнения (2-2), (2-3) приобретают свою каноническую общепринятую форму

$$\Delta U = Q - A, \quad dU = dQ - dA \quad (2-6)$$

Знак минус перед A и dA обусловлен правилом знаков для работы ($dA = -dQ_k$).

Для систем с единичной или мольной массой уравнение (2-6) записывается в виде

$$\Delta u = q - a, \quad du = dq - da \quad (2-7)$$

Уравнения (2-6) – (2-7) считаются основными уравнениями первого начала термодинамики. В них отражены специфические, характерные только для термодинамики, свойства закона сохранения и превращения энергии.

2.2. Работа различных по природе сил.

Энергетические воздействия Q_k и dQ_k , работа A_k и dA_k , теплота Q и dQ , вошедшие в уравнение первого начала термодинамики, требуют дальнейшей конкретизации. Вопрос этот является одним из фундаментальных для термодинамики и решение его служит весьма ярким примером богатых возможностей термодинамического подхода к исследованию разнообразных явлений природы. В рамках термодинамики, путем обобщения экспериментальных данных для отдельных форм работы, удалось найти единую форму аналитического выражения всех энергетических воздействий.

Чтобы решить этот вопрос, обратимся к простейшим примерам из механики и электростатики, а затем обобщим их на основе термодинамического анализа.

2.2.1. Работа перемещения в пространстве

Является наиболее наглядной формой механической работы и выражается произведением силы F на перемещение dl :

$$dA = F \cdot dl \quad (2-8)$$

Движение может происходить под воздействием переменной силы $F(l)$, поэтому полное значение работы A на участке пути l определяется интегралом

$$A = \int_0^l F(l) dl \quad (2-9)$$

Заметим, что в (2-8) и (2-9) входит результирующая сила, являющаяся непосредственной причиной перемещения тела в пространстве. Однако, согласно (2-8), о наличии работы перемещения всегда удается судить по перемещению. Нет движения ($dl=0$) – нет работы. Есть движение ($dl \neq 0$) –

есть работа. Сила здесь выступает в качестве фактора интенсивности процесса.

2.2.2. Механическая деформационная работа, сопровождающаяся изменением объема тела

Является главной формой механической работы в технической термодинамике. Особенно это касается тех систем, где рабочим веществом служит газ.

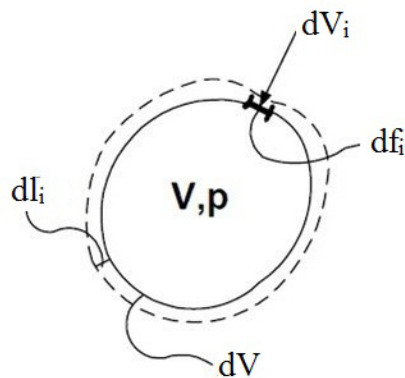


Рис. 2.2. Система из газа

Чтобы найти аналитическое выражение для деформационной работы, обратимся к рис. 2.2, где изображена система из газа, имеющего произвольный объем V и внутреннее давление p . Примем, что в результате элементарного механического процесса система увеличила свой первоначальный объем на dV . Для отыскания произведенной при этом элементарной работы dA можно разбить весь объем dV на более элементарные объемы dV_i и воспользоваться выводами предыдущего примера, согласно которым

$$dA_i = F_i \cdot dl_i = p \cdot df_i \cdot dl_i = p \cdot dV_i$$

Следовательно, интересующая нас деформационная работа может быть найдена интегрированием:

$$\Delta A = \int dA_i = p \cdot \int_V dV_i = p \cdot \Delta V \quad (2-10)$$

Из (2-10) видно, что признаком наличия деформационной работы является изменение объема системы. Давление p выступает здесь в качестве фактора интенсивности процесса.

2.2.3. Работа электростатического поля.

Перенос электрического заряда в электростатическом поле сопровождается совершением работы. В соответствии с законом Кулона элементарная работа электрических сил подчиняется выражению

$$dA = -U \cdot dq, \quad (2-11)$$

где U – электрический потенциал системы относительно среды, dq – элементарный заряд.

В такой форме удастся выразить работу электрических сил при зарядке уединенного проводника или конденсатора, при переносе электрического заряда из одной точки электростатического поля в другую.

А сейчас рассмотрим другие возможные формы немеханической работы, в частности, широко встречающиеся энергетические воздействия при фазовых переходах, химических реакциях и поверхностных процессах.

2.2.4. Работа магнитного поля.

Работа намагничивания магнетика в магнитном поле производится при изменении силы тока в катушке. При этом изменяются напряженность магнитного поля $H_{\text{маг}}$ и намагниченность сердечника, измеряемая магнитным моментом $M_{\text{маг}}$. Тогда работа изменения намагниченности материала сердечника, рассматриваемого в качестве термодинамической системы, определяется выражением:

$$dA_{\text{маг}} = -H_{\text{маг}} \cdot dM_{\text{маг}}. \quad (2-12)$$

2.2.5. Работа химических и поверхностных сил.

а. Химические реакции и фазовые переходы с физической точки зрения являются существенно разными процессами. Однако в термодинамическом

отношении между ними оказывается много общего. Дело в том, что как при химических реакциях, так и при фазовых переходах роль обобщенного заряда играет одна и та же физическая величина, а именно масса компонентов реакции или фазового перехода. Единственным существенным для термодинамики результатом фазового перехода в процессе является обмен массой участвующих в процессе компонентов системы.

О наличии и направлении процесса при фазовых переходах и химических реакциях можно однозначно судить по величине и знаку изменения массы одного из компонентов смеси, выбранного в качестве системы или подсистемы. Следовательно, по аналогии с (2-11) мы вправе записать выражение для работы при химических реакциях и фазовых переходах в виде:

$$dA_{\text{хим}} = -\mu \cdot dm \quad (2-13)$$

где dm – изменение массы одного из компонентов в смеси, [кг; моль], μ – химический потенциал смеси [Дж/кг, Дж/моль].

Химический потенциал не имеет наглядного физического толкования. Его нельзя получить прямыми измерениями. В этом отношении он подобен одному из тепловых параметров – энтропии.

б. Работа поверхностной пленки в жидкостях.

Известно, что поверхностный слой жидкости обладает некоторым конечным запасом потенциальной энергии. Свойства её проявляются при изменении площади поверхности жидкости и обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия в слое, толщина которого соответствует радиусу действия этих сил. Широко известный в физике опыт по растяжению мыльной пленки показывает, что работа, совершаемая внешними силами при растяжении, подчиняется соотношению

$$dA = -\sigma_{\text{пн}} \cdot d\Sigma \quad (2-14)$$

где $d\Sigma$ – изменение площади полной (в примере двойной) поверхности пленки, $\sigma_{\text{пн}}$ – коэффициент поверхностного натяжения пленки [Н/м, Дж/м²].

Следовательно, при анализе работы поверхностной пленки роль заряда играет площадь её поверхности, а в качестве потенциала выступает коэффициент поверхностного натяжения.

Силы поверхностного натяжения всегда стремятся уменьшить поверхность жидкости (капля всегда стремится принять форму шарика), а своеобразие их природы проявляется в том, что функции потенциала выполняет не обычный термодинамический параметр, а коэффициент, характеризующий физическое свойство рабочей жидкости, и изменять его произвольно мы не можем.

2.3. Обобщенное выражение работы

Приведенных выше примеров достаточно, чтобы подметить общность аналитических выражений работы различных по природе сил. Все они в условиях квазистатических процессов представляют собой соотношение вида

$$dA_k = -P_k \cdot dl_k \quad (2-15)$$

то есть состоят из произведения одного термодинамического параметра P_k на изменение (приращение) dl_k другого параметра l_k . Параметры P_k и l_k всегда являются соответственными и характеризуют данное, k -тое энергетическое взаимодействие с качественно различных сторон.

Параметр l_k (объем V , перемещение l , электрический заряд q , магнитный момент $M_{\text{маг}}$ и т.д.) обладает свойством аддитивности, является фактором экстенсивности и называется в термодинамике обобщенным зарядом системы (иногда – обобщенной координатой системы).

Параметр P_k (давление p , сила F , электрический потенциал U , напряженность магнитного поля $H_{\text{маг}}$, химический потенциал смеси μ и т.д.) входит в выражения работы коэффициентом пропорциональности и является фактором интенсивности процесса, потому получил название обобщенного термодинамического потенциала системы.

Заряд l_k позволяет однозначно судить о наличии или отсутствии соответствующего ему энергетического воздействия. При наличии данного

воздействия происходит обязательное изменение заряда l_k . И наоборот, при отсутствии данного воздействия заряд l_k остаётся постоянным. Иными словами, при $dQ_k = 0 \rightarrow dl_k = 0$ а, при $dQ_k \neq 0 \rightarrow dl_k \neq 0$. Знак изменения заряда l_k характеризует направленность воздействия.

Потенциал P_k характеризует возможность и интенсивность соответствующего энергетического взаимодействия между системой и средой. Разность потенциалов среды $P_k^{(1)}$ и системы $P_k^{(i)}$ однозначно определяет направление термодинамического процесса.

В термодинамике при выборе знаков термодинамических параметров обычно придерживаются следующего правила: количество воздействия dQ_k , разность потенциалов $dP_k = P_k^{(1)} - P_k^{(i)}$ и приращение заряда dl_k должны иметь один знак. При таком условии приток энергии к системе должен сопровождаться ростом соответствующего заряда.

Но, вернёмся к электрическому взаимодействию. Если электрический потенциал среды больше электрического потенциала системы $V^{(1)} > V^{(i)}$, то количество воздействия будет подводиться к системе ($dQ_k > 0$) и заряд будет притекать от окружающей среды к системе ($dl_k > 0$).

Исключением из этого правила является, пожалуй, только деформационное воздействие. Действительно, в соответствии с (2-10)

$$dQ_k = -dA_k = -p \cdot dV$$

Пусть $p^{(1)} > p^{(i)}$ (давление внешнее больше внутреннего), тогда механическая координата – объём будет уменьшаться $dV < 0$; $dQ_k > 0$, поэтому при $dQ_k > 0$ и $dp > 0$ имеем $dV < 0$. Таким образом, если следовать требованиям правила знаков, то придется принять $P_k = p$ и $l_k = -V$.

Однако по физическим соображениям удобней сохранить за объёмом V положительный знак, поэтому считают, что $P_k = -p$ и $l_k = V$, то есть выполняют только одно требование правила – наличие одинаковых знаков у dQ_k и dl_k .

Соотношение (2-15) может служить основой при исследовании любого конкретного энергетического процесса. В частности, опираясь на него, мы

вправе будем выбирать из всего множества макрофизических свойств нужные нам потенциалы и заряды

$$dA_k = -P_k \cdot dl_k; \quad dQ_k = P_k \cdot dl_k$$

2.4. Аналитическое выражение теплоты.

Второе начало термостатики.

Мы уже неоднократно отмечали, что тепловые взаимодействия и связанное с ними понятие теплоты играют в термодинамике особо важную роль и занимают в ней специфическое место. Теплота по своей природе существенно отличается от всех других энергетических воздействий, хотя по внешним своим проявлениям остаётся сходной с ними.

Наличие определенного сходства теплоты с работой дает нам основание надеяться, что аналитическое выражение для теплоты по своей внешней форме должно совпасть с универсальным выражением обобщенной работы. Такое выражение для теплоты действительно существует. Впервые его нашел в 1865 г. немецкий физик Рудольф Клаузиус (1822-1888) – автор первого систематизированного курса по термодинамике “механическая теория теплоты”.

До Клаузиуса уже существовало заимствованное из теории теплорода выражение для теплоты:

$$dQ = C \cdot dT, \tag{2-16}$$

где элементарная теплота dQ связывалась с приращением температуры dT и теплоёмкостью C тела.

Внешне это выражение похоже на универсальное соотношение (2-15), однако при более внимательном их сопоставлении обнаруживается совершенно другая картина. Действительно, отыскивая сходства между (2-15) и (2-16), мы должны принять, что температура системы T должна удовлетворять требованиям заряда, а теплоёмкость C – играть роль потенциала. Но это, к сожалению, не так. Известно много энергетических процессов, когда подвод энергии в форме теплоты не сопровождается

изменением температуры системы (процессы парообразования, плавления). И наоборот, существуют процессы, когда теплота к системе не подводится, а ее температура изменяется (процессы адиабатического сжатия или расширения газа). То же самое относится и к теплоемкости C , которая по физическому смыслу является аддитивной (экстенсивной) величиной, причем наличие теплового равновесия между средой и системой никак не связано с равенством их теплоемкостей.

Следовательно, необходимо отыскать иное аналитическое выражение теплоты, куда бы вошли тепловой потенциал и приращение теплового заряда. Оказывается, всем требованиям потенциала тепловых взаимодействий удовлетворяет температура T . Действительно, температура является интенсивным параметром и равенство температур системы и среды ($T^{(i)} = T^{(l)}$) оказывается необходимым условием теплового равновесия между ними, а знак разности $dT = T^{(l)} - T^{(i)}$ полностью определяет направление передачи теплоты.

Совершенно иначе обстоит дело с подбором теплового заряда. Приступая к его поиску, Клаузиус столкнулся со значительными трудностями. В физике, к тому времени, такой тепловой величины не оказалось, и ему пришлось ввести её искусственно. Величина эта была обозначена буквой S и названа энтропией системы, а уже затем получила физическое толкование.

Так как с S трудно работать, то при решении конкретных задач используют (2-16).

Аналитическое выражение теплоты, соответствующее универсальному отношению (2-15), согласно Клаузиусу, имеет вид:

$$dQ = T \cdot dS \quad \text{или} \quad dq = T \cdot ds. \quad (2-17)$$

В настоящее время это выражение называют аналитической формой записи второго начала термостатики.

Температура T и энтропия S удовлетворяют выбранному правилу знаков, так что

$$P_k = T \quad \text{и} \quad I_k = S. \quad (2-18)$$

Энтропия относится к числу наиболее сложных понятий термодинамики. Физическую сущность её обычно рассматривают в курсе статистической физики и трактуют как величину, характеризующую термодинамическую вероятность макросостояния системы:

$$S = k \cdot \ln W_T, \quad (2-19)$$

здесь k – постоянная Больцмана, W_T – термодинамическая вероятность – число отличающихся микросостояний системы с одним и тем же уровнем внутренней энергии $W_T \geq 1$.

W_T – характеризует осуществимость определенного распределения молекул по энергиям, т.е. вероятность данного молекулярного состояния. Вследствие хаотичного теплового движения молекул, каждое из микросостояний, отвечающее одному и тому же значению внутренней энергии системы, равновероятно.

Как и всякий другой заряд, энтропия является аддитивной функцией состояния. В отличие от всех других зарядов она характеризует не количество субстанции (вещества), а является мерой хаотичности движения микрочастиц системы.

Второе начало говорит о том, что теплота самопроизвольно не может переходить (без совершения внешней работы) от холодного тела к горячему. (Формулировка по Клаузиусу)

Формулировка по Планку - теплоту тела невозможно превратить в работу, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения тела.

Невозможно построить периодически действующую машину, совершающую только полезную работу за счёт охлаждения источника тепла.

2.5. Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

Из двух предыдущих параграфов следует, что как теплота, так и любой вид работы могут выражаться в единой, универсальной аналитической

форме, через произведение потенциала P_k на изменение заряда dl_k . Следовательно, при анализе квазистатических процессов, исходное уравнение термодинамики (2-3) удастся заменить более конкретным уравнением:

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k \cdot dl_k \quad (2-20)$$

Если же мы выделим тепловое воздействие в виде самостоятельного члена $dQ = T \cdot dS$, а все другие воздействия заменим понятием обобщенной работы $dA = -\sum_{k=2}^n P_k \cdot dl_k$, то получим так называемое объединенное уравнение первого и второго начал термостатики

$$dU = T \cdot dS - dA \quad (2-21)$$

Для систем с единичной или мольной массой вместо (2-21) имеем:

$$du = T \cdot ds - da \quad (2-22)$$

В технической термодинамике чаще всего приходится рассматривать термодиформационные (термомеханические) системы. Для таких систем объединенное уравнение термостатики приобретает соответственно вид:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV, \quad [\text{Дж}] \quad (2-23)$$

или

$$du = T \cdot ds - p \cdot dv. \quad [\text{Дж/кг}, \text{Дж/кмоль}].$$

Уравнения (2-21) и (2-23), объединяя в себе первое и второе начала термодинамики для квазистатических процессов, по праву считаются основными, исходными уравнениями термостатики. Без них немислим анализ обратимых термодинамических процессов.

2.6. Уравнения состояния системы.

Обратимся к системе с n степенями свободы. В соответствии с имеющимися у нас представлениями об энергетических воздействиях, каждой k -ой степени свободы отвечают два параметра состояния системы: заряд l_k и потенциал P_k . Причем эти, и только эти параметры состояния

непосредственно отражают энергообмен системы со средой по данному, k -ому энергетическому каналу (форма энергообмена).

Следовательно, для полного, всестороннего описания равновесных макросостояний системы с n степенями свободы мы располагаем $2n$ термодинамическими параметрами:

$$l_1, l_2, \dots, l_n \text{ и } P_1, P_2, \dots, P_n$$

Возникает вопрос: какое количество этих параметров может быть отнесено к категории независимых? Все $2n$ параметра или только часть их? Чтобы ответить на него, обратимся к простейшим примерам, а затем обобщим их.

Рассмотрим в качестве системы кусок металла и примем, что он может обмениваться энергией со средой только по тепловому каналу. Тепловое состояние куска можно характеризовать температурой T и энтропией S . Опыт, однако, показывает, что для однозначной характеристики теплового состояния такого объекта вполне достаточно одного параметра, например, температуры. Второй параметр (в примере энтропия) всегда будет функционально связан с температурой. Изменится температура T , изменится и энтропия S , и наоборот.

Пусть в качестве системы выбран газ внутри цилиндра с поршнем, способный обмениваться со средой только механической работой (следовательно, условно предполагается, что имеет место идеальная тепловая защита газа от стенок цилиндра и поршня). Опыт показывает, что при такой постановке опыта независимо изменяться может только один из механических параметров газа: объём V или давление p . Так, при независимом изменении объёма V давление всегда будет меняться связанно.

А теперь расширим границы эксперимента. Допустим, что система (газ) может обмениваться энергией со средой одновременно по двум каналам: механическому и тепловому (для газа, находящегося внутри цилиндра с поршнем, это самый естественный вариант). Оказывается, для характеристики состояния такой системы одного параметра уже

недостаточно. В частности, давление газа при этом уже не будет однозначной функцией объёма, как было раньше. Из четырёх параметров, которыми можно характеризовать состояние газа (механических p, V ; тепловых T, S) в нашем примере независимо могут изменяться любые два (p и V, p и T, V и S, S и T), а два других будут меняться зависимо.

Можно продолжать анализ примеров, однако это уже не обязательно, так как напрашивается вывод, достаточно простой и легко обобщаемый. Действительно, в первом и третьем примерах, когда система имела по одному энергетическому каналу связи со средой, независимым мог быть только один параметр состояния. Во втором примере, когда мы допустили два канала связи со средой, независимыми оказались два параметра.

Следовательно, система с n степенями свободы имеет n независимых параметров состояния.

Итак, состояние системы, обладающей n степенями свободы, можно определить однозначно, если заданы или известны из опыта n её термодинамических параметров. При этом в принципе безразлично, будут ли это заряды l_1, l_2, \dots, l_n , потенциалы P_1, P_2, \dots, P_n или же их произвольная комбинация. Важно лишь, чтобы выбранные n независимых параметров принадлежали к группе действующих энергетических каналов.

Учитывая допускаемую произвольность выбора независимых параметров, чтобы составить функциональные соотношения между параметрами системы, примем, например, что в качестве таковых выступают заряды системы. Тогда все потенциалы системы следует рассматривать однозначными функциями зарядов:

$$P_k = P_k(l_1, l_2, \dots, l_n), \quad \text{где } k=1, 2, \dots, n. \quad (2-24)$$

Конкретный вид каждого из этих уравнений определяется конкретными физическими свойствами термодинамической системы. Каждая система должна характеризоваться своими уравнениями, связывающими её потенциалы с зарядами. Уравнения (2-24) принято называть уравнения

состояния системы. Конкретный вид этих уравнений в рамках классической феноменологической термодинамики (то есть только на основе первого и второго начала) получить невозможно. Найти их можно из опыта, либо с помощью представлений о структуре вещества системы, заимствованных из смежных разделов физики.

Уравнения состояния типа (2-24) в совокупности образуют систему n уравнений, содержащих $2n$ переменных. При этом нам совершенно безразлично, какие из этих параметров выбраны в качестве независимых, а какие считаются соответственно функциями. Путём последовательного исключения $(n-1)$ параметра система уравнений (2-24) может быть сведена к одному обобщённому уравнению состояния, содержащему $(n+1)$ параметр: n независимых параметров и одну функцию. Обобщение уравнения, если стремиться к его максимально возможной конкретизации, должно выглядеть следующим образом:

$$F(P_1, l_1, z_2, z_3, \dots, z_n) = 0, \quad (2-25)$$

здесь P_1 и l_1 – потенциал и заряд, полностью представляющие одну из степеней свободы системы, z_2, \dots, z_n – прочие независимые параметры (потенциалы, либо заряды).

Рассмотрим в качестве примера уравнение состояния термодформационной системы. Такая система характеризуется параметрами

$$\begin{aligned} l_1 &= S, & l_2 &= V, \\ P_1 &= T, & P_2 &= -p. \end{aligned}$$

Так как в системе 2 степени свободы, то независимо изменяться могут только два параметра. Следовательно, состояние системы может определяться двумя уравнениями. Например, уравнениями вида

$$T = T(S, V) \quad \text{и} \quad p = p(S, V) \quad (2-26)$$

Исключив одну из переменных, можно перейти к одному, обобщённому уравнению состояния системы. На практике всегда стремятся

исключить тот параметр, который трудно измерять. В данном случае таким параметром является энтропия. Исключая её из (2-26), получаем обобщенное уравнение состояния термодиформационной системы

$$F(p, V, T) = 0 \quad (2-27)$$

Термодиформационная система может состоять из любых веществ и материалов. Каждой такой системе, очевидно, будет отвечать своё конкретное уравнение состояния. Поиск таких уравнений – весьма трудная задача, поэтому термодинамика и сейчас еще располагает весьма ограниченным количеством конкретных уравнений состояния.

Простейшим рабочим веществом термодиформационной системы является так называемый идеальный газ. Уравнением состояния для него служит известное уравнение Менделеева-Клапейрона

$$p \cdot \nu = R \cdot T, \quad (2-28)$$

здесь ν – объём одного моля газа ($\text{м}^3/\text{кмоль}$), $R=8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Термодиформационные системы, состоящие из реальных газов, удовлетворительно описываются известным уравнением Ван-Дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{\nu^2} \right) (\nu - b) = R \cdot T \quad (2-29)$$

Напомним, что здесь слагаемое $\frac{a}{\nu^2}$ учитывает наличие в газе сил межмолекулярного взаимодействия (притяжения), а слагаемое “ b ” характеризует собственный объём молекул газа.

В настоящее время известно более десятка различных вариантов уравнения состояния реальных газов. Все они являются приближёнными и, как правило, значительно уступают уравнению Ван-Дер-Ваальса, как по широте состояний газов, так и по наглядности.

2.7. Условия устойчивости системы

Термодинамика, как уже отмечалось, не способна придать уравнениям состояния системы конкретный аналитический вид. Это, как правило, дает только опыт. Однако термодинамика не остаётся безразличной к виду уравнений состояния, а в ряде случаев может активно вмешиваться в их структуру и уточнять их.

Опираясь на постулат об устойчивости равновесного состояния в закрытой (изолированной) системе, можно показать, что каков бы ни был конкретный вид уравнения состояния (2-24), они всегда обязаны удовлетворять условиям устойчивости:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k} \right)_{l_{inv}} > 0, \quad \text{где } k=1, 2, \dots, n. \quad (2-30)$$

Индекс l_{inv} здесь означает, что все заряды, кроме k -того, закреплены (остаются постоянными).

Наличие таких неравенств непосредственно следует из выбранного правила знаков для dQ_k , dP_k и dl_k . Чтобы убедиться в универсальности условий (2-30), обратимся к примерам.

Рассмотрим для примера систему, у которой закреплены все заряды, кроме теплового. Это означает, что система может обмениваться энергией со средой только в форме теплоты. Простые рассуждения показывают, что в такой системе рост энтропии ($dS > 0$), соответствующий нагреву тела ($dQ > 0$), обычно сопровождается ростом температуры ($dT > 0$). И наоборот, при охлаждении системы ($dQ < 0$) одновременно уменьшается энтропия и температура. Следовательно, во всех случаях выполняется неравенство

$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{l_{inv}} > 0$, в полном соответствии с условиями устойчивости (2-30). Если

мы предположим, что могут быть случаи, когда приток теплоты ($dQ > 0$ и $dS > 0$) приводит к снижению температуры ($dT < 0$) при закрытых прочих энергетических каналах, то это будет очевидным нарушением постулата об устойчивости равновесного состояния.

Аналогичным образом можно показать справедливость условий (2-30) и для других степеней свободы. По аналогии с (2-30) справедлива другая группа условий устойчивости, когда фиксируются потенциалы системы:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k}\right)_{P_{inv}} > 0, k=1, 2, \dots, n \quad (2-31)$$

Условия

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k}\right)_{P_{inv}} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k}\right)_{\ell_{inv}} = 0 \quad (2-32)$$

соответствуют «безразличному» (лабильному) равновесию системы. Опыт показывает, что такие безразличные состояния вполне возможны. Примером может служить равновесие системы «жидкость-пар». При фиксированном давлении такая система не повышает свою температуру, хотя её энтропия может измениться (при $dQ > 0 \rightarrow dS > 0$ и $dQ < 0 \rightarrow dS < 0$).

Итак, обобщая условия (2-30) и (2-31) с (2-32), приходим к выводу, что уравнения состояния любой термодинамической системы должны обязательно удовлетворять условиям устойчивости:

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k}\right)_{P_{inv}} \geq 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial P_k}{\partial l_k}\right)_{\ell_{inv}} \geq 0 \quad (2-33)$$

Другие состояния системы запрещаются.

Применим, для примера, условия устойчивости к уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R \cdot T$$

Если обратить внимание на структуру этого уравнения, то можно обнаружить, что оно является уравнением третьей степени относительно объема (для этого достаточно умножить левую и правую часть на v^2). Следовательно, в принципе фиксированным значениям p и T могут соответствовать три корня уравнения, иначе три значения удельного (мольного) объема. Так оно и есть.

При некоторых значения температуры (при $T > T_{кр}$) два корня из трех остаются мнимыми и лишь один действительным. В другой области температур (при $T < T_{кр}$) удастся найти такие значения давлений, для которых оказываются действительными все три корня, то есть одному давлению соответствуют три различных значения молярных объемов газа. Чтобы убедиться в том, какую сложную структуру взаимосвязи p , V и T дает уравнение Ван-дер-Ваальса, достаточно построить по нему набор изотерм $p=p(v)_{T=const}$. Качественный вид вандерваальсовских изотерм газа показан на рис.2.3.

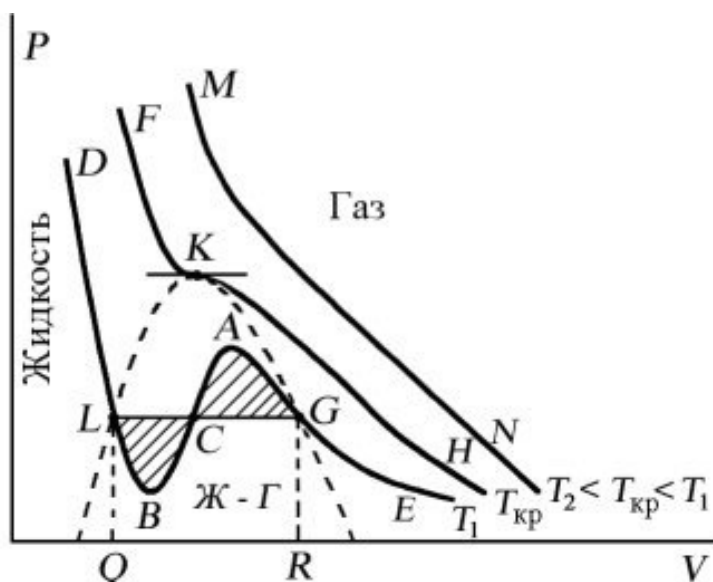


Рис. 2.3. Изотермы Ван-дер-Ваальса

При $T > T_{кр}$ изотермы являются монотонными кривыми, все участки которых удовлетворяют условию устойчивости (если учесть, что при механических деформационных воздействиях $P_k = -p$)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0.$$

Однако в области $T < T_{кр}$ изотермы нарушают монотонность. На кривых $p=p(v)_T$ появляется горб, причем участок «В-С-А» этого горба не удовлетворяет условию устойчивости, тогда как участки «L-B» и «A-G»

вполне устойчивы. Опыт подтверждает такой вывод. Область «L-G» соответствует на изотерме фазовому переходу «жидкость-пар» и практически всегда этот переход осуществляется скачком, по прямой «L-C-G», соответствующей фиксированному давлению перехода $p=p(t)$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_L = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_G$$

на куски «L-B» и «A-G» изотерм, первый из которых соответствует состоянию “перегретой жидкости” (жидкость перегрета относительно своего давления и при малейшем внешнем возмущении бурно вскипает), а второй – состоянию “переохлажденного пара”. Участок «B-C-A» наблюдать никогда не удастся, что полностью соответствует требованиям устойчивости. Следовательно, не все решения уравнения Ван-дер-Ваальса отвечают реальной действительности и это мы должны помнить.

Таковы требования термодинамики к структуре уравнения состояния. Умелое применение условий устойчивости позволяет вносить в уравнения состояния существенные уточнения.

2.8. Особенности неравновесных взаимодействий

Все рассуждения и выводы, содержащиеся в предыдущих параграфах рассматриваемой главы, относились к равновесным системам, поведение которых не осложнялось необратимыми явлениями. Однако все реальные термодинамические процессы всегда в той или иной мере нарушают равновесность системы. Чем интенсивнее процесс, тем заметнее проявляется его нестатичность, необратимость и соответственно хуже выполняется объединенное уравнение термостатики.

Чтобы выявить качественные различия между равновесными и неравновесными взаимодействиями, обратимся к простым примерам, которые встречаются среди окружающих нас явлений.

Пример 1. Пусть в качестве системы выступает стальная спиральная пружина (рис.2.4), на которую действует внешняя нагрузка G .

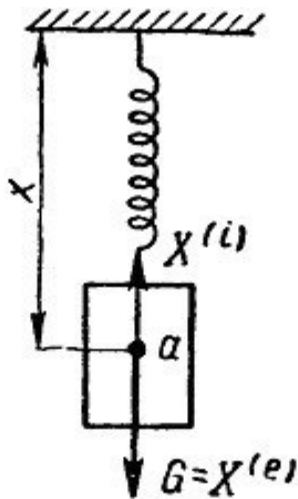


Рис.2.4. Растяжение пружины

Опыт показывает, что при медленном возрастании груза G происходит обычное растяжение пружины, и работа груза идет полностью на увеличение потенциальной энергии пружины. Внешняя сила G и реакция пружины X оказываются всегда уравновешенными. Если пренебречь и другими видами внешних воздействий, система остаётся равновесной и её реакция на действие груза G сохраняет конкретность и однозначность.

Однако при быстром изменении величины груза G , когда нарушается условие $G = X$, реакция пружины существенно меняется. Работа груза преобразуются уже не только в потенциальную энергию пружины. Часть её идет на возникновение колебаний, то есть преобразуется в кинетическую энергию пружины. Колебания пружины представляют новый вид энергетического взаимодействия со средой. Но и это не все. При быстром изменении нагрузки G часть кинетической энергии диссипирует (переходит) в термическую форму энергии за счёт появления сил внутреннего трения в пружине.

При неравновесном взаимодействии со средой ($G \neq X$) система приобретает одну или несколько новых степеней свободы и её реакция на исходное внешнее воздействие теряет однозначность.

Пример 2. Рассмотрим взаимодействие двух тел, обладающих электрическими зарядами q_1, q_2 и имеющих соответственно потенциалы U_1, U_2 .

Опыт показывает, что пока потенциалы взаимодействующих тел остаются близкими ($U_1 \approx U_2$), перенос заряда от одного из них к другому не будет сопровождаться никакими побочными явлениями. Электрическая работа будет всецело расходоваться, если отсутствуют другие степени

свободы, на увеличение запаса потенциальной электрической энергии одного тела и уменьшение его у другого.

Если же мы обеспечим интенсивное электрическое взаимодействие тел ($U_1 \neq U_2$), то через электрический канал потечет заметный электрический ток, в результате чего работа электрических сил будет частично преобразовываться в энергию электромагнитного поля, а также диссипировать (рассеиваться) в виде джоулевой теплоты. Следовательно, как и в предыдущем примере, результатом неравновесности взаимодействия оказывается появление новых степеней свободы и исчезновение однозначной реакции системы на внешнее воздействие.

Рассмотренные примеры могут быть продолжены. Однако их уже вполне достаточно, чтобы утверждать, что для неравновесных взаимодействий характерно появление новых, побочных энергетических степеней свободы; реакция системы на внешние воздействия теряет свою однозначность и заметная часть энергии взаимодействия диссипирует в термическую энергию системы, то есть бесследно теряется с точки зрения последующего практического использования в виде работы. Возникает вопрос: имеются ли в природе неравновесные взаимодействия, не сопровождающиеся появлением дополнительных степеней свободы? Оказывается, одно все же имеется – тепловое. Тогда возникает другой вопрос: как отличить неравновесное тепловое взаимодействие от равновесного? Чтобы ответить на него обратимся к примеру.

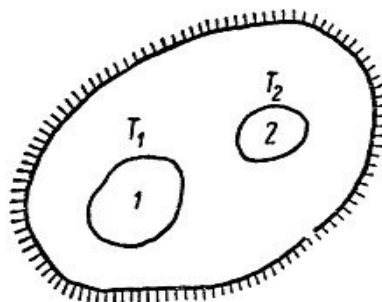


Рис. 2.5. Теплоизолированная система из двух тел

Пример 3. Рассмотрим систему, состоящую из двух тел 1 и 2 (см. рис.2.5). Примем вначале, что система полностью теплоизолирована от окружающей среды, но входящие в нее тела имеют различные температуры T_1 и T_2 . Иными словами, ограничимся на первом этапе анализом эволюции изолированной системы с тепловой неравновесностью.

Благодаря различию температур T_1 и T_2 , между телами возникает направленный теплообмен (теплопроводностью, излучением, а в общем случае и конвекцией), пока не установится равновесное состояние с некоторой общей температурой T . Разберемся, что же будет являться побочным результатом такого теплообмена внутри системы. В частности, проанализируем, как повлияет этот теплообмен на суммарную энтропию системы.

Пусть температура тела 1 выше температуры тела 2, т.е. $T_1 > T_2$. Тогда тело 1 за некоторый элементарный промежуток времени передает телу 2 теплоту $dQ_1 = T_1 \cdot dS_1$, а тело 2 получит теплоту $dQ_2 = T_2 \cdot dS_2$. При отсутствии других форм энергообмена по закону сохранения энергии должно выполняться равенство $dQ_1 + dQ_2 = 0$. Следовательно энтропия тела 1 изменяется на

$$\text{величину } -T_1 dS_1 = T_2 dS_2, \quad dS_2 = \frac{T_1}{T_2} |dS_1|,$$

а так как $T_1 > T_2$ ($T_1/T_2 > 1$), то $|dS_2| > |dS_1|$

и полное изменение энтропии системы составит

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0 \tag{2-34}$$

Казалось бы, в изолированной системе энтропия не должна изменяться, т.к. теплообмен со средой отсутствует ($dQ=0$). Однако в действительности мы обнаружили некоторый прирост энтропии системы. Прирост этот всецело обусловлен различием температур T_1 и T_2 входящих в систему тел, то есть тепловой неравномерностью системы. Энтропия изолированной системы не изменяется только в одном случае, а именно: когда температуры её отдельных подсистем совпадают между собой (в примере $T_1 = T_2$). Такой вывод непосредственно следует из зависимости (2-34).

2.9. Обобщенное уравнение термодинамики.

Итак, одним из основных признаков неравновесного теплообмена является необратимый рост энтропии системы. Следовательно, для энтропии изолированной системы в общем случае справедливо неравенство

$$dS_{\text{необр}} \Big|_{dQ=0} \geq 0 \quad (2-35)$$

При $dS_{\text{необр}}=0$ мы имеем дело с равновесным взаимодействием, а для неравновесных взаимодействий всегда наблюдается необратимый рост энтропии.

Обобщим полученный результат на случай неравновесного теплового взаимодействия системы и среды. Пусть система и среда обмениваются энергией в форме теплоты в количестве dQ . Тогда результатом неравновесности протекающих в системе процессов явится неравенство

$$dS > \frac{dQ}{T}, \quad (2-36)$$

ибо на обусловленное внешним теплообменом изменение энтропии $dS_{\text{обр}}$ обязательно накладывается положительное изменение энтропии, вызванное внутренним необратимым теплообменом:

$$dS = dS_{\text{обр}} + dS_{\text{необр}} \quad (2-37)$$

В общем случае причиной необратимого роста энтропии в системе может быть не только внутренний необратимый теплообмен. Аналогичный вклад дают и все другие необратимые процессы: трение, диффузия и т.д.

Следовательно, одним из наиболее общих признаков неравновесных взаимодействий является наличие неравенства (2-36), поэтому его иногда называют аналитическим выражением второго начала термодинамики. Обобщая равновесные и неравновесные взаимодействия, второе начало термодинамики можно записать в следующей форме

$$dS = \left(dS_{\text{обр}} + dS_{\text{необр}} \right) \geq \frac{dQ}{T} \quad (2-38)$$

где T – средняя температура системы или среды. По мере выравнивания температур необратимые процессы затухают ($dS_{\text{необр}} \rightarrow 0$) и неравенство переходит в равенство.

А теперь попробуем разобраться, как трансформируется объединенное уравнение первого и второго начал, если его распространить на неравновесные взаимодействия.

Рассмотрим исходное уравнение термодинамики

$$dU = \sum_{k=1}^n dQ_k$$

Это уравнение отражает только лишь закон сохранения и превращения энергии, поэтому справедливо для любых взаимодействий и процессов. То же самое относится и к уравнению вида

$$dU = dQ - dA,$$

в котором выделены отдельно теплота dQ и обобщенная работа. Подставляя в него неравенство (2-36), приходим к обобщенному уравнению неравновесной термодинамики:

$$T \cdot dS \geq dU + dA \quad (2-39)$$

Из предыдущего изложения (из примеров) следует, что при неравновесных взаимодействиях становится затруднительной аналитическая оценка обобщенной работы, т.к. последняя частично преобразуется в другие формы движения и теряют конкретность обобщенные потенциалы системы и среды. Однако даже из общих рассуждений ясно, что всякая неравновесность снижает работоспособность системы. Так, если система совершает работу над средой, то одна часть её расходуется на внешние процессы, а другая теряется на необратимые процессы (диссипирует). И наоборот, если среда совершает работу над системой, то часть работы расходуется на внутренние необратимые процессы и теряется бесполезно. Сказанное можно иллюстрировать примерами неравновесного расширения и сжатия газа. Действительно, разница между работой системы и среды

$$d(\Delta A) = (p^{(l)} - p^{(i)}) \cdot dV = \Delta p \cdot dV,$$

которая соответственно теряется на необратимые процессы, всегда отрицательна, независимо от направления процесса, т.к. Δp и dV имеют всегда разные знаки.

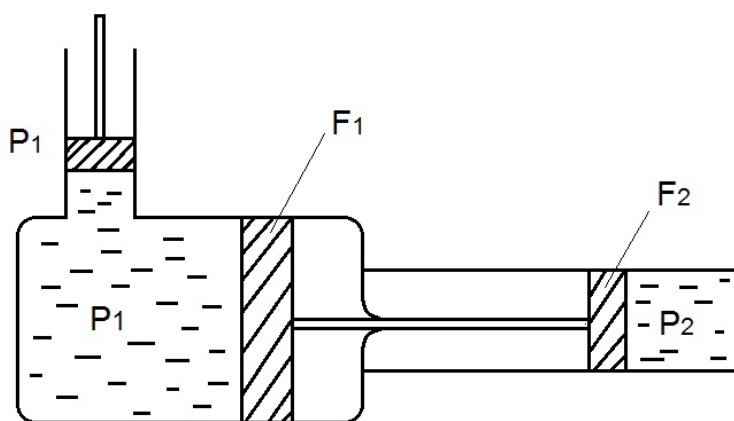
Таковы главные особенности и качественные закономерности неравновесных взаимодействий и связанных с ними нестатических процессов.

2.10. Термодинамическая шкала температур

Вопрос построения термодинамической шкалы температур является в термодинамике одним из центральных. Мы уже знаем, что температура играет роль теплового потенциала и по многим общим признакам близка к давлению, электрическому и химическому потенциалам. Интенсивный характер упомянутых параметров вносит в их измерения много специфического. Действительно, все термодинамические заряды (объем, длина, электрический заряд, масса и т.д.), являясь аддитивными параметрами, не требуют построения шкал. Для их измерения достаточно выбрать единицу измерения, а дальше использовать принцип сложения. Для измерения потенциалов помимо единицы измерений обязательна шкала потенциалов и её построение представляет самостоятельную задачу.

Опыт, однако, показывает, что сложность построения шкал потенциалов зависит от природы потенциала, причем значительные трудности связаны с построением термодинамической шкалы температур, что обусловлено особыми свойствами теплоты, которые отражены вторым началом термодинамики.

Чтобы понять эту специфику, обратимся к примерам. Начнем с давления. Давление отражает свойства веществ к изменению объёма и вследствие этого допускает трансформацию без совершения работы. Так, любая жесткая система поршней разного сечения дает нам возможность увеличивать давление, причем это увеличение совпадает с отношением площади сечений механически связанным поршней (см. рис. 2.6):



$$p_2 = \frac{F_1}{F_2} \cdot p_1$$

Рис. 2.6. Жесткая система поршней

Ясно, что в случае давлений проблема построения шкалы практически не возникает. То же самое можно сказать и о шкале электрических потенциалов, т.к. хорошо известны (допускаются природой) устройства их трансформации с простыми способами неэлектрической оценки величины коэффициентов трансформации (трансформаторы, делители напряжения и т.п.)

Температуру без совершения работы удастся трансформировать только в сторону её уменьшения. В природе нет устройств, которые позволили бы повышать температуру, не выходя за рамки тепловых воздействий и не привлекая для этого энергию среды.

В физике долгое время существовала проблема построения абсолютной, не зависящей от свойств термометрического вещества, шкалы температур, а первые термометры (Галилея, Фаренгейта, Реомюра, Цельсия и других изобретателей) имели эмпирические шкалы.

Впервые метод построения термодинамической шкалы температур был предложен Томсоном (лорд Кельвин). Этот метод всецело основан на идее преобразования теплоты в работу. Поэтому мы предварительно должны рассмотреть теорию работы идеализированного теплового двигателя.

Тепловой двигатель – это система, имеющая две степени свободы – тепловую и механическую (деформационную), совершающая круговой

термический процесс между двумя телами разных температур и преобразующая теплоту в механическую работу.

Остановимся на этом вопросе несколько подробнее. Мы уже знаем, что термдеформационная система характеризуется четырьмя параметрами p , V , T , S , причем в термодинамическом процессе независимо могут изменяться два любые параметра. Следовательно, один и тот же динамический процесс можно изобразить двумя графиками, например – на диаграммах $p = p(V)$ и $T = T(S)$, как показано на рис. 2.7.

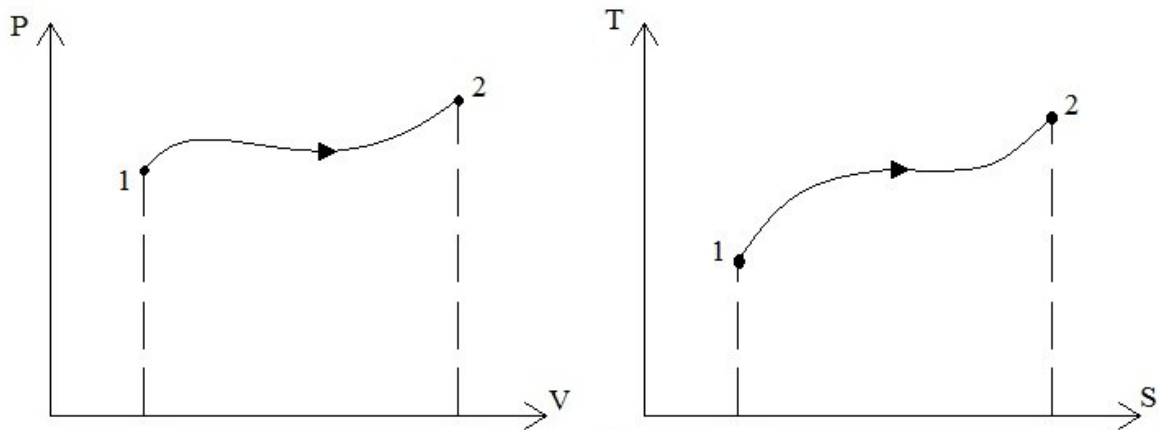


Рис. 2.7. Диаграммы $p = p(V)$ и $T = T(S)$

В преобразователях энергии особое место занимают замкнутые термодинамические процессы (циклы), в которых система (рабочее вещество преобразователя) периодически возвращается в исходное состояние и далее процесс циклично повторяется – см. рис. 2.8.

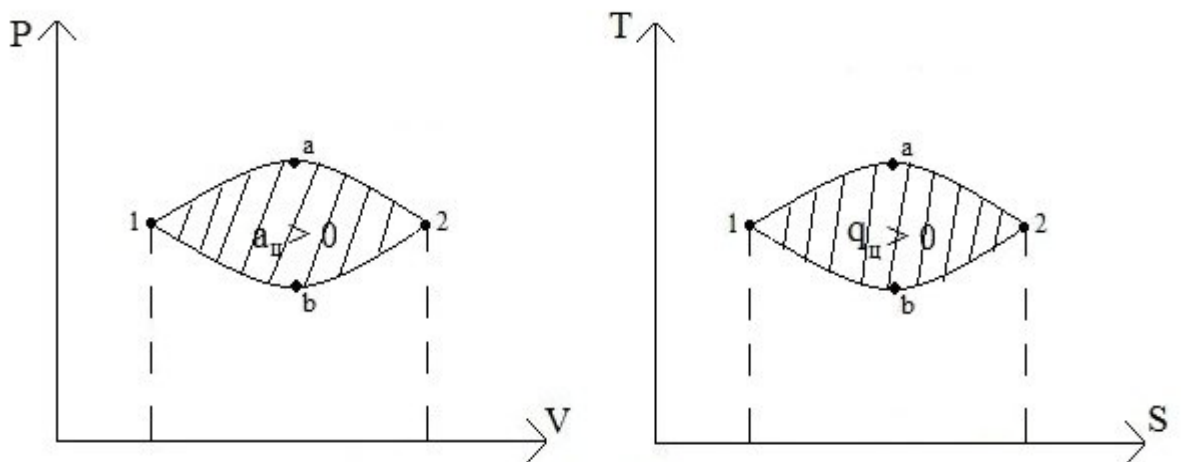


Рис.2.8. Замкнутые термодинамические процессы

Циклы, в которых система изменяет свое состояние на диаграммах p, V и T, S по часовой стрелке, называются прямыми. Такая система совершает за цикл над средой работу $a_{ц} = \oint p(v)dv > 0$ и потребляет от среды теплоту $q_{ц} = \oint T(s)ds > 0$, причем в соответствии с основным уравнением термодинамики выполняется соотношение

$$\oint du = \oint dq - \oint da = 0, \text{ т.к. } \oint du = 0$$

Как известно из математики, равенство нулю линейного интеграла по замкнутому контуру имеет место лишь в том случае, если подынтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции. Тогда $U = U(V, S)$ – функция состояния и dU – полный дифференциал функции состояния.

Следовательно, в круговом процессе всегда выполняется равенство

$$\oint dq - \oint da = q_{ц} - a_{ц} = 0 \rightarrow q_{ц} = a_{ц}$$

причем в прямом цикле $q_{ц} = a_{ц} > 0$ работа выполняется за счёт подвода тепла; а в обратном – за счёт работы “перекачивается” тепло (идёт процесс теплообмена), что непосредственно видно их графиков на рис. 2-8 (и у прямого, и у обратного циклов площадь > 0)

Иными словами, термодинамическая система, работающая по прямому циклу, оказывается способной преобразовывать теплоту в работу, т.е. черпать энергию от среды в форме теплоты и передавать её обратно среде в форме механической работы. Нетрудно убедиться, что в системах, совершающих обратные (против часовой стрелки) циклы, происходит преобразование работы в теплоту. Так работают, в частности, все холодильные машины. Все тепловые двигатели работают по прямому циклу.

Позже мы убедимся, что эффективность преобразования теплоты в работу существенно зависит от вида цикла. Сейчас же нам важно обратить внимание на следующую общую их особенность, которая проистекает уже из отмеченных выше особых свойств теплоты.

Изобразим снова (на диаграммах p, V и T, S) произвольный прямой и обратный циклы (рис. 2.9).

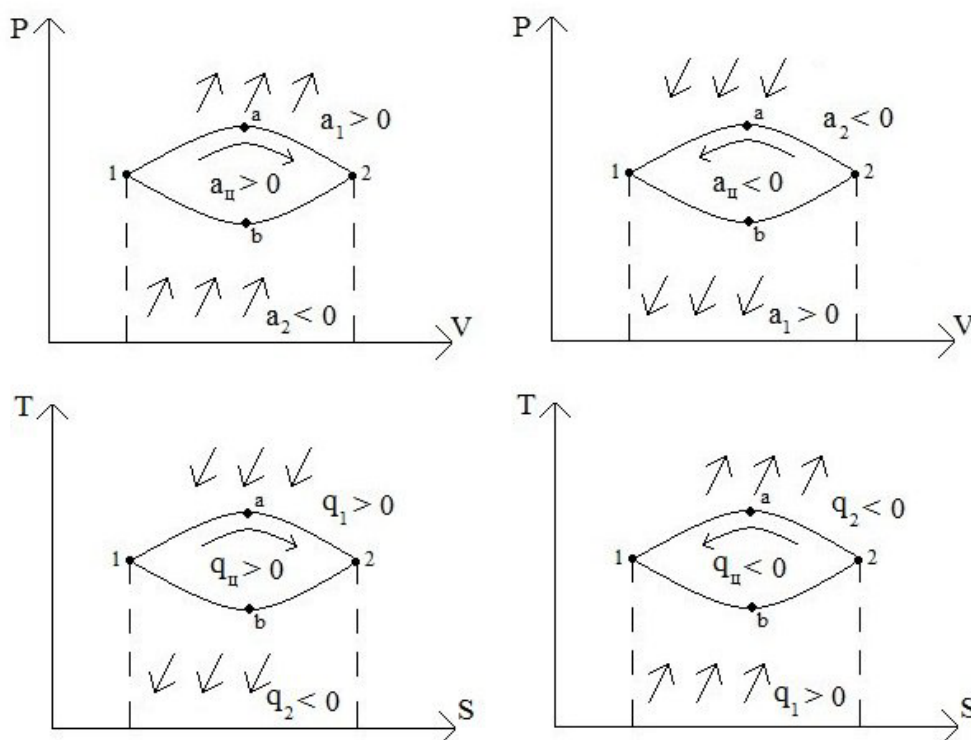


Рис. 2.9. Прямой и обратный циклы в координатах

$$p = p(V) \text{ и } T = T(S)$$

Так как $a_{II} > 0$, то и суммарное количество теплоты должно быть больше нуля. Подведенное к системе количество теплоты должно быть больше отведенного. Из второго начала $dQ = TdS$ следует, что в прямом цикле на участке 1- a -2 система (тело) получает тепло от среды (происходит увеличение энтропии от S_1 до S_2), а на участке 2- b -1 – отдает тепло среде. В обратном цикле, наоборот, на участке 1- a -2 система отдает тепло, а на участке 2- b -1 – получает его. Таким образом, система на отдельных участках цикла должна взаимодействовать поочередно со средами имеющими разные температуры.

Так как за время цикла система получает из окружающей среды теплоту, эквивалентную работе, совершенной системой за цикл, то можно сказать, что в рассматриваемом цикле израсходовано определенное количество теплоты для получения механической работы. Количество

работы, полученное от системы в прямом цикле, меньше количества теплоты, подведенного к системе.

На рисунке изображен произвольный прямой цикл в координатах $p - V$. Из диаграммы видно, что на участке 1-a-2 работа a_1 положительна (объем системы увеличивается, т.е. газ расширяется) и равна площади под этой линией. На участке 2-b-1 работа a_2 отрицательна и равна площади под этой линией. Так как площадь под 1-a-2 больше, чем под линией 2-b-1, то суммарная работа $a_{\text{ц}} > 0$.

В обратном процессе все наоборот и суммарная работа отрицательна $a_{\text{ц}} < 0$.

В замкнутом термодинамическом процессе внутренняя энергия системы не изменяется $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ и в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал: $a_{\text{ц}} = q_{\text{ц}}$.

Прямым следствием этого является фундаментальный вывод о том, что работа способна полностью преобразоваться в теплоту (обратные циклы), а теплота в работу преобразуется всегда лишь частично (прямые циклы), причём максимально возможный КПД преобразования теплоты в работу существенно зависит от температур теплоприёмника и теплоотдатчика.

2-11. Выработка метода построения шкалы температуры

Пусть система (рабочее тело) в процессе работы взаимодействует с двумя внешними телами, имеющими некоторые температуры T_1 и T_2 .

Возникают следующие предварительные вопросы:

- 1) Как можно установить различие температур двух тел без изменения температуры? (измерять температуру мы не можем, т.к. шкала температур еще не установлена);
- 2) В какой координатной системе нужно исследовать процесс?
- 3) Каким должен быть в этой системе цикл, чтобы он отвечал требованию независимости его вида от физических свойств системы?

Ответим последовательно на поставленные вопросы.

1) Для установления различия температур двух тел вовсе не обязательно производить термометрические измерения, т.е. использовать прибор со шкалой. В этом случае достаточно воспользоваться прибором без шкалы – термоскопом. Различие в положении индикатора прибора, приведенного в тепловое равновесие с телами 1 и 2, будет свидетельствовать о наличии разности температур.

Итак, для выбора двух тел с разной температурой достаточно иметь термоскоп (биметаллическую пластину, плавящийся детектор).

2) Круговой цикл, который будет совершать тепловой двигатель, может быть представлен либо в координатной системе $p(V)$, либо в координатной системе $T(S)$. В нашем случае, когда мы поставили задачу построения температурной шкалы, целесообразно выбрать ту координатную систему, в которой в качестве одной из координат выступает температура. Поэтому, рассмотрим процессы в координатах $T(S)$.

3) В координатной системе $T(S)$ одинаковым образом, независимо от физических свойств веществ системы, изображаются изотермические и адиабатические процессы. Поэтому цикл должен быть построен из двух изотерм и двух адиабат (известный цикл Карно).

После выяснения этих вопросов можно переходить к изучению намеченного цикла. Изобразим на плоскости чертежа (рис.2.10) координатную систему $T(S)$. Нанесём на оси ординат, в произвольном её месте (нуль шкалы T неизвестен) разность температур $\Delta T=(T_1-T_2)$ двух тел 1 и 2. Численное значение ΔT пока мы также не знаем.

Условимся называть тело с большей температурой (T_1) нагревателем, а тело с меньшей температурой (T_2) холодильником.

Приведём рабочее тело в контакт с нагревателем, дождёмся установления теплового равновесия и отметим это начальное состояние системы точкой **a** на диаграмме. Пусть в этом состоянии энтропия системы S_1 . Затем начнём осуществлять изотермический подвод тепла к рабочему

телу при T_1 . Пусть тело получит количество теплоты Q_1 , так что в новом состоянии энтропия рабочего тела увеличится до S_2 . При этом $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$.

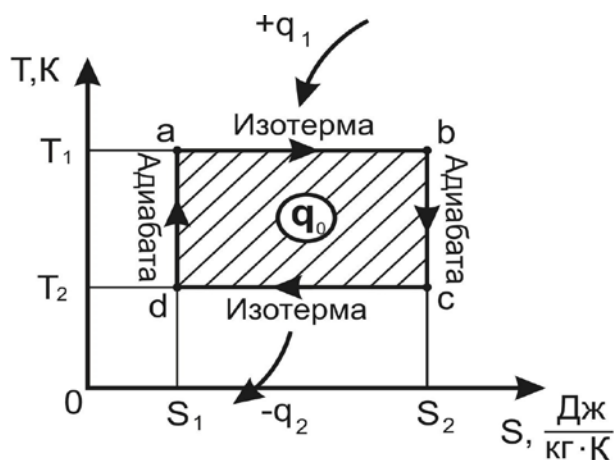


Рис.2.10. Цикл Карно

В состоянии **b** рабочее тело изолируется от нагревателя и начинается процесс адиабатного расширения, приводящий к охлаждению рабочего тела до температуры холодильника. На графике этот процесс соответствует участку **b-с**.

В состоянии **с** тело приводится в соприкосновение с холодильником и производится изотермическое уменьшение его объёма (сжатие) до тех пор, пока энтропия системы не снизится до S_1 (в точке **d**). При совершении этого процесса некоторое количество теплоты Q_2 отводится от тела к холодильнику, причём $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$.

В состоянии **d** тело отключается от холодильника и подвергается нагреву посредством адиабатного сжатия от **d** к **a** с конечной температурой T_1 . При возвращении рабочего тела в точку **a** цикл оказывается замкнутым и в дальнейшем может повторяться.

Итак, за один цикл тело получило от нагревателя (на участке **a-b**) тепло

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) \quad (2-40)$$

и отдало холодильнику тепло

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1).$$

Площадь цикла **a-b-c-d-a** определяет нам количество теплоты, которое оказалось при этом преобразованное в работу:

$$A = Q_1 - |Q_2| = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1) > 0$$

(2-41)

Преобразуем эти соотношения, исключив из них энтропию:

Выразим $S_2 - S_1$ из (2-41) в виде $S_2 - S_1 = \frac{Q_1 - |Q_2|}{T_1 - T_2}$ и подставим в Q_1 (2-40)

$$Q_1 = T_1 \cdot (S_2 - S_1)$$

Затем выразим T_1, T_2

$$T_1 = (T_1 - T_2) \cdot \frac{Q_1}{Q_1 - |Q_2|}; \quad T_2 = (T_1 - T_2) \cdot \frac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|} \text{ или}$$

$$T_1 = \Delta T \cdot \frac{Q_1}{Q_1 - |Q_2|}; \quad T_2 = \Delta T \cdot \frac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|} \quad (2-42)$$

Соотношения (2-42) позволяют считать задачу построения термодинамической шкалы решенной. Действительно, величины T_1 и T_2 могут быть найдены способом, не требующим измерения температуры. Так, количество теплоты можно измерить эквивалентными им работами

$$Q_1 = A_{12} \quad \text{и} \quad Q_2 = A_{34}$$

или прямыми калориметрическими методами. Например, отношения

$\frac{Q_1}{Q_1 - |Q_2|}, \frac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|}$ можно определить через отношение масс веществ,

переведенных из одного агрегатного состояния в другое, при сообщении и отведении теплоты Q_1 и Q_2 .

Произвольной остаётся лишь оценка цены деления шкалы, т.е. выбор величины разности ΔT , но это уже обычная метрологическая задача.

Ранее в качестве основных реперных (опорных) точек температуры выбиралась точка таяния льда и точка кипения воды при нормальном давлении $p = 1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, причём разности ΔT между этими точками приписано значение $\Delta T = 100 \text{ К}$.

Точно проведённый опыт (по циклу Карно) между указанными реперными точками даёт следующие отношения

$$\frac{Q_1}{Q_1 - |Q_2|} = 3,7316 = \frac{T_1}{\Delta T} = \frac{T_1}{100}$$

$$\frac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|} = 2,7316 = \frac{T_2}{\Delta T} = \frac{T_2}{100}$$

Следовательно (при $T_1 - T_2 = 100$ К) $T_1 = 373,16$ К и $T_2 = 273,16$ К, где К – символ абсолютной шкалы (Кельвин);

Ныне, в соответствии с решением Международного Комитета мер и весов от 1968 г. в качестве основных реперных точек МПТШ-68 (Международная практическая температурная школа) приняты: тройная точка для H_2O $p = 1 \cdot 10^5$ Па, $T = 273,16$ К и абсолютный ноль шкалы.

В качестве вспомогательных реперных точек используются:

- тройная точка водорода H_2 $T = 13,82$ К ($-259,34^\circ\text{C}$);
- точка кипения кислорода $T = 90,19$ К ($-182,962^\circ\text{C}$);
- точка затвердевания золота $T = 1337,59$ К ($1064,43^\circ\text{C}$)

и другие.

Литература

а) основная литература:

1. А.И. Ансельм Основы статистической физики и термодинамики. – СПб.: изд. «Лань», 2007.- 448с.
2. Е.С. Платунов Физика. Т.2. Молекулярная физика и термодинамика: Учебное пособие, 2-е издание, перераб. и доп. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2005. – 278 с.
3. И.П.Базаров Термодинамика. Учебник. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010.- 377 с.

б) дополнительная литература:

4. М.А. Леонтович Введение в термодинамику. Статистическая физика. - СПб.: изд. «Лань», 2008.- 432с.
5. Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Ю.Ю. Крючков Физика. Молекулярная физика. Термодинамика.- СПб.: изд. «Лань», 2008.- 228с.
6. В.Ф. Леонова Термодинамика. –М.: Изд-во «Высшая школа», 1968.- 158 с.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА КОМПЬЮТЕРНОЙ ТЕПЛОФИЗИКИ И ЭНЕРГОФИЗИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Начало теплофизической научной школы в университете было положено организацией в 1938 году кафедры приборов теплосилового контроля, заведующим которой стал профессор, доктор технических наук Г.М.Кондратьев (1887-1958). В 1954 году вышла в свет его монография «Регулярный тепловой режим». Изложенные в ней идеи впоследствии были успешно применены в различных областях, например, при создании нового типа приборов для исследования теплофизических свойств веществ и параметров теплообмена. В начале 50-х годов началась разработка методов теплового расчета радиоэлектронных устройств, а в дальнейшем и других приборов – оптических, оптико-электронных, гироскопических. Серия этих работ была выполнена под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора технических наук Дульнева Г.Н., возглавлявшего кафедру с 1958 года по 1995 год. В результате был создан новый математический аппарат анализа теплового режима сложных технических систем и приборов, разработаны методы проектирования приборов с заданным тепловым режимом. Комплекс этих работ признается и в нашей стране, и за рубежом как новое научное направление в теплофизике. Кафедра приборов теплосилового контроля за свою многолетнюю историю не раз изменяла свое название. Так, с 1947 года она именовалась кафедрой тепловых и контрольно-измерительных приборов, с 1965 года – кафедрой теплофизики, с 1991 года – кафедрой компьютерной теплофизики и энергофизического мониторинга. Однако основным направлением ее научной и педагогической деятельности оставалось применение учения о теплообмене в физике и приборостроении. С 1995 года заведующим кафедрой является профессор, доктор технических наук А.В.Шарков.

Многолетняя деятельность кафедры привела к созданию научной и педагогической школы теплофизиков-приборостроителей, из которой вышли доктора наук А.Н.Гордов, А.И.Лазарев, Г.Н.Дульнев, Б.Н.Олейник, Е.С.Платунов, Н.А.Ярышев, В.Н.Васильев, Ю.П.Заричняк, А.В.Шарков и другие ученые-теплофизики.

Сотрудники кафедры принимали участие в разработке нового поколения вычислительных машин, исследовании термооптических явлений в космических комплексах, в реализации международных программ космических исследований. Так, предложенные на кафедре методы были использованы при проектировании телевизионных камер космических аппаратов в проекте «ВЕГА», при создании лазерного устройства в проекте «ФОБОС». Возможности разработанных на кафедре методов математического моделирования тепловых процессов в сложных системах и технике теплофизического эксперимента были продемонстрированы при анализе процессов теплообмена в организме человека; при

создании электрогенераторов, работа которых использует явления сверхпроводимости; при создании оригинальных образцов оборонной, медицинской и измерительной техники. В рамках традиционных направлений развиваются работы по созданию методов и приборов для измерения температуры, тепловых потоков, теплофизических свойств веществ, исследования коэффициентов переноса в неоднородных средах, а также работы по созданию принципиально новых композиционных материалов – особо прочных, термостойких, теплоизоляционных и т.д.

В последние годы наряду с традиционными научными направлениями появился ряд новых направлений, связанных с экологическим мониторингом, энергосберегающими технологиями, биологией и медицинским теплофизическим приборостроением. На базе ведущихся на кафедре научных исследований осуществляется обучение молодых специалистов, первый выпуск которых по специальности «Теплофизика» состоялся в 1969 году. В 1998 году кафедра получила также право обучения по новому для нашего университета направлению – «Техническая физика». В июне 1998 года состоялся первый выпуск бакалавров, а в 2000 году – магистров.

На кафедре ведется подготовка научных кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре по специальностям 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» и 05.11.01 «Приборы и методы измерения тепловых величин». Сейчас коллектив кафедры продолжает развитие как ставших уже традиционными научных направлений и направлений подготовки специалистов, так и ведет поиск в новых областях науки и техники.

Васильева Ирина Александровна
Волков Дмитрий Павлович
Заричняк Юрий Петрович

**ТЕРМОДИНАМИКА
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49