

План лекции:

1. Изменение энтропии газа в термодинамических процессах
2. T-S диаграммы
3. Цикл Карно на T-S диаграмме
4. Термодинамика необратимых процессов

1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ГАЗА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

На предыдущих лекциях были рассмотрены основные законы термодинамики обратимых процессов:

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

$$\begin{aligned} dq &= du + pdv \quad \text{или} \quad dq = dh - vdp \\ dq &= Tds \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$Tds = du + pdv \quad \text{или} \quad Tds = dh - vdp. \quad (2)$$

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

$$Tds = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \quad \text{или} \quad Tds = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp. \quad (3)$$

Изменение энтропии в данном случае будет записано в виде:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dv \quad \text{или} \quad ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - \frac{v}{T}\right] dp. \quad (4)$$

Поскольку для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (5)$$

то изменение энтропии выражается соотношениями:

$$\boxed{ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad \text{или} \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}}. \quad (6)$$

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

$$\begin{array}{l}
 s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + (c_p - c_v) \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \\
 \text{или} \\
 s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - (c_p - c_v) \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}
 \end{array}
 \quad (7)$$

Изменение энтропии в политропных процессах:

Для политропного процесса известно, что: $p v^n = \text{const}$ или $T v^{n-1} = \text{const}$. Отсюда следует, что:

$$\Delta s = c_v (k - n) \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \frac{k - n}{n} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \frac{k - n}{n - 1} \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (8)$$

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

$$\Delta s = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (9)$$

Изобарный процесс: $n = 0$

$$\Delta s = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (10)$$

Изотермический процесс: $n = 1$

$$\Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad \Delta s = (c_p - c_v) \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (11)$$

Адиабатный процесс: $n = k$

$$\Delta s = 0 \quad \text{или} \quad s = \text{const}. \quad (12)$$

2. T-S ДИАГРАММЫ

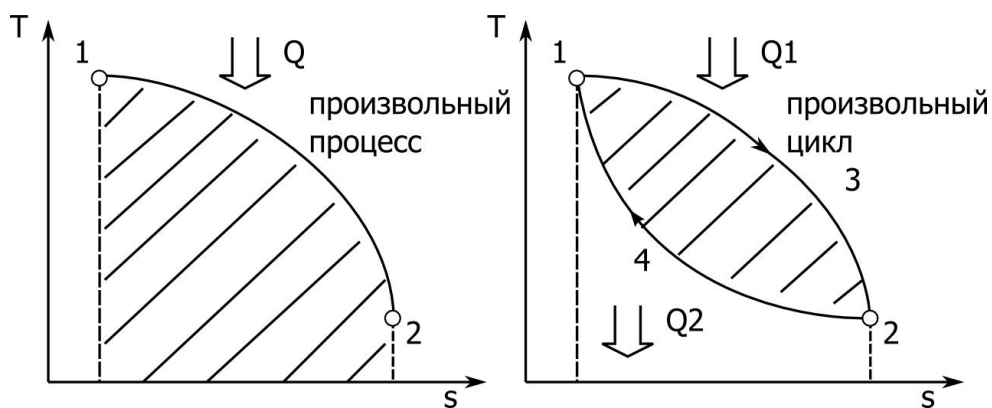
Рассмотренная раньше $p-v$ - диаграмма иногда называется рабочей диаграммой, так как работа газа в процессе на этой диаграмме представляется площадью, ограниченной кривой процесса, крайними ординатами и осью абсцисс.

При изучении процессов и циклов большое значение имеет также $T-s$ - диаграмма. В этой диаграмме по оси ординат откладывается температура, а по оси абсцисс - энтропия.

Поскольку $ds = dq / T$:

$$q_{1-2} = \int_1^2 T ds, \quad (13)$$

т.е. на $T-s$ диаграмме площадь под кривой процесса показывает количество теплоты, подведённое или отведённое от системы.

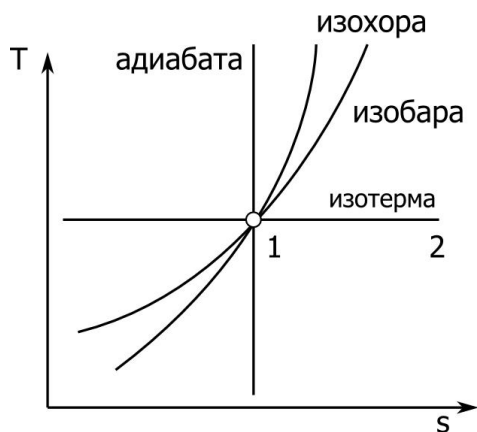


Обратимые термодинамические циклы на $T-s$ диаграмме изображаются в виде замкнутых контуров. Площадь, ограниченная таким контуром, отражает количество теплоты, преобразованное в работу в обратимом цикле.

По графическому представлению цикла на $T-s$ диаграмме можно определить термический КПД цикла как отношение площади ограниченной контуром цикла к площади под кривой 1-3-2.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (14)$$

На рисунке ниже представлен вид основных термодинамических процессов на $T-s$ диаграмме. За начало процесса принята точка 1 и через нее проведены кривые, представляющие различные процессы.



Наиболее просто на $T-s$ диаграмме представляются изотермический и адиабатный процессы. Так как для обратимого **адиабатного процесса** $s = \text{const}$, то на этой диаграмме он представляется в виде вертикальной прямой. **Изотермический процесс** – прямой параллельной оси энтропии. **Изохорный и изобарный** процессы представляются в $T-s$ диаграмме кривыми, как это видно из уравнений:

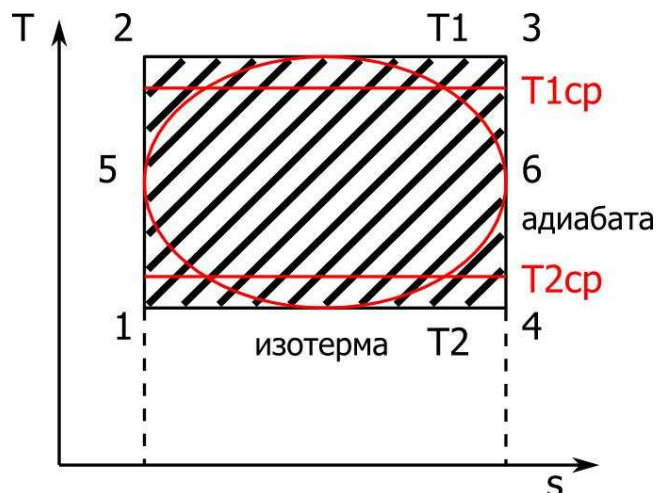
$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (15)$$

Так как теплоемкости c_p и c_v положительны, то при увеличении значений энтропии в процессе кривые переходят к всё более высоким значениям температуры.

По $T-s$ диаграмме можно легко анализировать процессы с точки зрения изменения энтропии. В частности видно, что все процессы, идущие с подводом теплоты (справа от адиабаты) приводят к увеличению энтропии, с отводом теплоты к уменьшению. В отличие от $p-v$ диаграммы, здесь наблюдаемые процессы располагаются в верхней правой и нижней левой четверти.

3. ЦИКЛ КАРНО НА T-S ДИАГРАММЕ

Цикл Карно на T-s диаграмме представляется в виде прямоугольника ограниченного сверху и снизу прямыми соответствующими температурам теплоисточника и холодильника.



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.

КПД произвольного обратимого цикла можно рассчитать, используя T-s диаграмму следующим образом:

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_{cp2}}{T_{cp1}}, \quad (16)$$

где:

$$T_{cp1} = \frac{\int_{5-2-3-6} T ds}{\Delta s}, \quad T_{cp2} = \frac{\int_{6-4-1-5} T ds}{\Delta s}. \quad (17)$$

Если сравнивать произвольный цикл, вписанный в цикл Карно, то площадь вписанного цикла меньше, чем площадь цикла Карно. Отношение этих площадей называют **коэффициентом заполнения цикла**. Чем больше коэффициент заполнения, тем ближе приближение к наиболее эффективному преобразованию теплоты в работу.

Процесс совершенствования циклов тепловых машин называют **карнотизацией цикла**. Повышение средней температуры подвода теплоты T_{1cp} и понижение средней температуры отвода теплоты T_{2cp} эквивалентно увеличению коэффициента заполнения цикла.

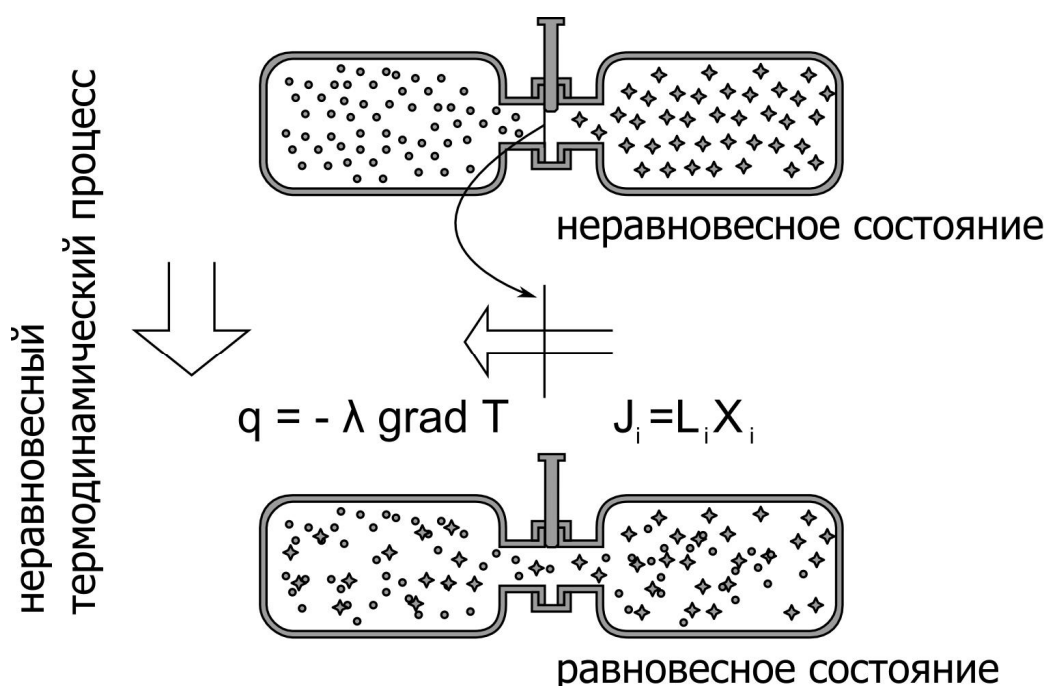
4. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Классическая термодинамика является мощным средством исследования обратимых процессов. Рассмотренные методы позволили получить основные закономерности термодинамических процессов, не вскрывая их молекулярного механизма.

Известно, что **неравновесные процессы** возникают при наличии между различными частями системы конечных разностей значений таких параметров, как давление, температура, концентрации, электрический потенциал и др. С течением времени система возвращается в состояние термодинамического равновесия.

Классическая термодинамика не может ответить на вопрос, как быстро термодинамическая система вернется в состояние равновесия. Для того чтобы термодинамика могла определить скорость процессов, необходимо расширить круг понятий и постулатов и **ввести время в качестве независимой переменной**. С позиций современной классификации научных направлений классическую термодинамику следовало бы назвать **термостатикой**, в то время как новое направление исследований – **термодинамикой**. Однако исторически сложилось так, что изучением необратимости занимается **термодинамика необратимых процессов**.

Неравновесное распределение параметров по объему, занимаемому системой, может быть постоянно по времени, следовательно, будут постоянны в каждой точке градиенты этих параметров. При этом перемещение количества теплоты, массы вещества, электричества вдоль линии градиента происходит с постоянной по времени скоростью. Такие процессы называются **стационарными**.



Количество теплоты, вещества, электричества, переходящего через известную площадь в единицу времени, называется потоком. Обозначим поток буквой J . Движущей силой процесса являются градиенты факторов интенсивности, называемые обобщенными силами. Величина потока пропорциональна соответствующей обобщенной силе X .

Например, поток теплоты вдоль градиента температуры определяется уравнением (закон Фурье):

$$\underbrace{q}_{J_T} = \underbrace{\lambda}_{L_{TT}} \cdot \underbrace{[-\text{grad}(T)]}_{X_T}, \quad \lambda > 0, \quad (18)$$

где: λ - коэффициент теплопроводности.

При диффузии поток компонента смеси пропорционален градиенту концентрации K (закон Фика):

$$\underbrace{j}_{J_d} = \underbrace{D}_{L_{dd}} \cdot \underbrace{[-\text{grad}(K)]}_{X_d}, \quad D > 0. \quad (19)$$

Сила, или плотность, тока пропорциональна градиенту электрического потенциала ψ , т. е. напряжению электрического поля вдоль проводника (закон Ома):

$$\vec{j} = \underbrace{\sigma}_{L_{\text{ЭЭ}}} \cdot \underbrace{[-\text{grad}(\psi)]}_{X_{\text{Э}}}, \quad \sigma > 0. \quad (20)$$

В основе термодинамики необратимых процессов лежат **три положения**.

Первое положение термодинамики необратимых процессов утверждает, что вблизи от равновесия поток J_i пропорционален обобщенной силе X_i :

$$J_i = L_{ii} X_i. \quad (21)$$

где L_{ii} - коэффициент пропорциональности, называемый **феноменологическим коэффициентом**.

Второе положение термодинамики необратимых процессов утверждает, что при одновременном протекании двух явлений они, налагаясь друг на друга, вызовут появление новых эффектов.

При наложении теплопроводности и электропроводности появляется термоэлектричество, при наложении диффузии и теплопроводности появляется термодиффузия и т. д.

Если одновременно имеют место два потока, то:

$$\begin{aligned} J_i &= L_{ii} X_i + L_{ik} X_k \\ J_k &= L_{ki} X_i + L_{kk} X_k \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнения показывают, что оба потока взаимно влияют друг на друга и наличие одного градиента приводит к появлению другого.

Третье положение термодинамики необратимых процессов составляют, так называемые, соотношения взаимности.

В общем случае феноменологические коэффициенты, связывающие поток с величиной обобщенной силы зависят от разных параметров газа, например, давление, температура, напряжённость электрического поля и независимо от пары действующих сил могут принимать произвольные значения.

Однако, как показано Онзагером, если принять вид обобщенной силы, удовлетворяющий равенству:

$$\frac{T}{V} \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i, \quad (23)$$

то независимо от пар действующих сил в термодинамической системе будет выполняться равенство феноменологических коэффициентов:

$$\boxed{L_{ik} = L_{ki}}, \quad (24)$$

т.е. взаимное влияние одной силы на возникновение потока величины, определяющейся другой силой, будет равным. Выражение (24) носит название **соотношения взаимности Онзагера**.