

Глава 3. Второй закон термодинамики

- 3.1. Циклы. Понятие термического КПД. Источники теплоты
- 3.2. Обратимые и необратимые процессы
- 3.3. Формулировка второго закона термодинамики
- 3.4. Цикл Карно. Теорема Карно
- 3.5. Термодинамическая шкала температур
- 3.6. Энтропия
- 3.7. Изменение энтропии в необратимых процессах
- 3.8. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики
- 3.9. Энтропия и термодинамическая вероятность
- 3.10. Обратимость и производство работы

Глава третья

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

к оглавлению Главы 3

3.1. Циклы. Понятие термического КПД. Источники теплоты

Как показано в гл. 2, в процессе расширения газ производит работу против сил внешнего давления. Работа, производимая газом при расширении от давления p_1 до давления p_2 , в соответствии с уравнением (2.5а) равна:

$$L_{1-2}^{\text{расш}} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV, \quad (3.1)$$

где V_1 и V_2 — объемы газа соответственно в точках начала процесса расширения и его конца.

Для того чтобы вновь повторить тот же процесс расширения газа и вновь получить работу $L_{1-2}^{\text{расш}}$, нужно вернуть газ в исходное состояние 1, характеризуемое параметрами p_1 и V_1 , т.е. сжать газ. При этом *газ совершит круговой процесс (цикл)*.

На сжатие газа, естественно, должна быть затрачена работа; эта работа подводится к газу от какого-либо внешнего источника. В соответствии с общим определением эта работа

$$L_{2-1}^{\text{сж}} = \int_{V_2}^{V_1} p \, dV, \quad (3.2)$$

или, что то же самое,

$$L_{2-1}^{\text{сж}} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV. \quad (3.3)$$

Сходство выражений для работы расширения и сжатия (3.1) и (3.3) кажущееся — работа зависит от пути, по которому идет процесс между одними и теми же точками 1 и 2.

Понятно, что процесс сжатия газа от давления p_2 до давления p_1 нужно осуществить по пути, отличному от пути процесса расширения. В противном случае работа, получаемая при расширении газа, будет равна работе, затрачиваемой на сжатие, и суммарная работа, полученная в результате кругового процесса, будет равна нулю. Работа, отдаваемая системой за один цикл (будем называть ее работой цикла), равна разности (алгебраической сумме) работы расширения и работы сжатия. Понятно, что путь процесса сжатия следует выбрать таким образом, чтобы работа сжатия по абсолютной величине была меньше работы расширения, иначе работа цикла будет отрицательной, т.е. в результате цикла работа будет не производиться, а затрачиваться; впрочем, как будет показано в дальнейшем, в определенных случаях (циклы холодильных машин) используется именно такое построение цикла.

Циклические процессы, в результате которых производится работа, осуществляются в различных тепловых двигателях. Тепловым двигателем называют непрерывно действующую систему, осуществляющую круговые процессы (циклы), в которых теплота превращается в работу. Вещество, за счет изменения состояния которого получают работу в цикле, именуется рабочим телом.

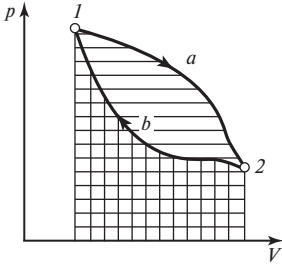


Рис. 3.1

Работа цикла находит очень удобную графическую интерпретацию в p, V -диаграмме (рис. 3.1). Если $1-a-2$ — кривая процесса расширения, а $2-b-1$ — кривая процесса сжатия, то площадь под кривой $1-a-2$ равна работе расширения, площадь под кривой $2-b-1$ — работе сжатия, а площадь, ограниченная замкнутой кривой (кривой цикла) $1-a-2-b-1$, представляет собой работу цикла. Из этой диаграммы видно, что для того чтобы работа цикла была положительной, нужно, чтобы кривая процесса сжатия в p, V -диаграмме была расположена ниже кривой процесса расширения. Проинтегрируем дифференциальное уравнение первого закона термодинамики

$$dQ = dU + dL \tag{3.4}$$

для произвольного цикла, осуществляемого рабочим телом:

$$\oint dQ = \oint dU + \oint dL. \tag{3.5}$$

Напомним, что Q — теплота, подводимая извне к системе (или отводимая от нее), а L — работа, совершаемая системой (или совершаемая над системой). Поскольку внутренняя энергия U является функцией состояния и, следовательно, ее интеграл по замкнутому контуру равен нулю (т.е. по возвращении рабочего тела после осуществления цикла в исходное состояние внутренняя энергия его принимает первоначальное значение), получаем:

$$\oint dQ = \oint dL. \tag{3.6}$$

Обозначая $L_{\text{ц}} = \oint dL$ и $Q_{\text{ц}} = \oint dQ$, можем написать соотношение (3.6) в следующем виде:

$$Q_{\text{ц}} = L_{\text{ц}}, \tag{3.7}$$

т.е. работа цикла $L_{\text{ц}}$ равна количеству теплоты, подведенной извне к рабочему телу. В соответствии с первым законом термодинамики это соотношение показывает, что *работа, производимая двигателем, строго равна количеству теплоты, отобранной от внешнего источника и подведенной к рабочему телу двигателя*. Если бы можно было построить такой тепловой двигатель, в котором количество производимой работы было больше, чем количество теплоты, подведенной к рабочему телу от внешнего источника, то это означало бы, что первый закон термодинамики (закон сохранения и превращения энергии) несправедлив. Из этого следовало бы, что можно построить такой тепловой двигатель, в котором работа производилась бы вообще без подвода теплоты извне, т.е. вечный двигатель. Поэтому первый закон термодинамики можно сформулировать также следующим образом: *вечный двигатель первого рода¹⁾ невозможен*.

Что касается теплоты $Q_{\text{ц}}$, которая превращается в работу, то следует отметить, что на одних участках цикла теплота к рабочему телу подводится, на других — отводится. Как будет показано далее, отвод определенного количества теплоты от рабочего тела на некоторых участках цикла является неотъемлемым условием осуществимости цикла любого теплового двигателя.

¹⁾ Вечный двигатель рассмотренного типа называют вечным двигателем первого рода в отличие от вечного двигателя другого типа, который будет рассмотрен ниже.

Если обозначить теплоту, подводимую к рабочему телу в цикле, через Q_1 , а теплоту, отводимую от рабочего тела в цикле, через Q_2 , то очевидно, что

$$Q_{ц} = Q_1 - Q_2 \quad (3.8)$$

и в соответствии с (3.7)

$$L_{ц} = Q_1 - Q_2. \quad (3.9)$$

Строго говоря, следовало бы записать в общем виде

$$L_{ц} = Q_1 + Q_2,$$

а знак минус обязательно появился бы при расчете перед численным значением величины Q_2 . Но чтобы подчеркнуть, что в циклах тепловых двигателей теплота Q_2 всегда отводится, мы снабжаем знаком «минус» сам символ Q_2 . Эта условность оказывается весьма удобной при анализе тепловых циклов¹⁾.

Термический коэффициент полезного действия. Введем новое понятие о так называемом термическом коэффициенте полезного действия (КПД) цикла. *Термическим КПД цикла называют отношение работы цикла к количеству теплоты, подведенной к рабочему телу в цикле.* Обозначая термический КПД цикла η_T , получаем в соответствии с этим определением:

$$\eta_T = \frac{L_{ц}}{Q_1}, \quad (3.10)$$

или, что то же самое,

$$\eta_T = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (3.11)$$

Соответственно для 1 кг рабочего тела

$$\eta_T = \frac{l_{ц}}{q_1}, \quad (3.12)$$

или

$$\eta_T = \frac{q_1 - q_2}{q_1}, \quad (3.13)$$

где l и q — работа и теплота в расчете на 1 кг рабочего тела.

Термический КПД цикла характеризует степень совершенства того или иного цикла: чем больше η_T , тем совершеннее цикл; при подводе к рабочему телу одного и того же количества теплоты Q_1 в цикле, у которого η_T больше, производится бóльшая работа $L_{ц}$.

При рассмотрении процессов подвода и отвода теплоты в цикле, естественно, возникает вопрос: откуда подводится к рабочему телу теплота Q_1 и куда отводится от рабочего тела теплота Q_2 ? В этой связи введем понятие об источниках теплоты. Систему, от которой отбирается теплота Q_1 , сообщаемая рабочему телу цикла, принято называть горячим источником теплоты, а систему, которой отдается теплота Q_2 , отбираемая от рабочего тела, холодным источником теплоты (название, может быть, не очень удачное, поскольку речь идет о передаче теплоты). Для удобства рассмотрения в дальнейшем будем считать, что полная теплоемкость горячего и холодного источников настолько велика, что отвод от горячего источника теплоты Q_1 и соответственно подвод

¹⁾ С единственной шероховатостью, появляющейся вследствие этой условности, мы столкнемся в § 3.6 (с. 81), где будет сделана в этой связи соответствующая оговорка.

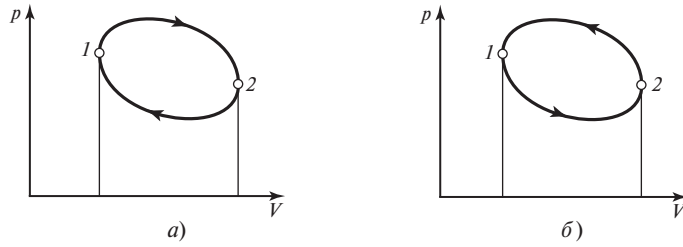


Рис. 3.2

к холодному источнику теплоты Q_2 не приводят к сколько-нибудь заметному изменению температур источников.

Детальный анализ термодинамических закономерностей получения работы в циклах тепловых двигателей будет рассмотрен в последующих главах.

До сих пор в этом параграфе мы рассматривали такие циклы, в которых линия процесса расширения в p, V -диаграмме идет выше линии процесса сжатия, т.е. циклы, в которых производится работа, отдаваемая внешнему потребителю (рис. 3.2, а). Такие циклы называют *прямыми*. Как показано выше, в прямом цикле от горячего источника отбирается теплота Q_1 , холодному источнику передается теплота Q_2 , а разность этих количеств теплоты $Q_1 - Q_2$ превращается в работу $L_{ц} = Q_1 - Q_2$.

Если же цикл осуществляется таким образом, что линия сжатия располагается выше линии расширения (рис. 3.2, б), то, поскольку в этом случае работа сжатия оказывается большей, чем работа расширения, для осуществления такого цикла должна быть подведена работа извне от какого-либо внешнего источника работы (величина этой работы, разумеется, равна площади между линиями расширения и сжатия в p, V -диаграмме, рис. 3.2, б). В результате осуществления обратного цикла теплота отбирается от холодного источника и передается горячему источнику; если по аналогии с прямым циклом теплоту, отбираемую от холодного источника, обозначить Q_2 , а теплоту, передаваемую горячему источнику, Q_1 , то очевидно, что $Q_1 = Q_2 + L_{ц}$. Горячему источнику в обратном цикле передается теплота Q_1 , равная сумме теплоты Q_2 , отбираемой от холодного источника, и теплоты, эквивалентной подводимой в цикле работе $L_{ц}$. Таким образом, в результате осуществления *обратного* цикла происходит охлаждение холодного источника. *Обратный цикл представляет собой цикл холодильной установки (холодильной машины).*

к оглавлению Главы 3

3.2. Обратимые и необратимые процессы

Одним из важнейших понятий термодинамики является понятие об обратимых и необратимых процессах.

Термодинамический процесс представляет собой совокупность непрерывно изменяющихся состояний термодинамической системы. Между двумя состояниями 1 и 2 системы можно представить себе два процесса, проходящих по одному и тому же пути: от состояния 1 к состоянию 2 и, наоборот, от состояния 2 к состоянию 1 — так называемые *прямой* и *обратный* процессы.

Обратимыми называют процессы, в результате совершения которых в прямом и обратном направлениях термодинамическая система возвращается в исходное состояние; таким образом, совокупность прямого и обратного процессов не вызывает в окружающей среде никаких изменений.

Например, рассматривая две плоскости A и B , на одной из которых в точке 1 помещен шарик (рис. 3.3), видим, что при своем движении вниз шарик приобретает кинетическую энергию за счет убыли потенциальной энергии. В точке 3 шарик обладает определенной кинетической энергией, за счет которой он поднимается на другую плоскость; его кинетическая энергия убывает, но за счет этого возрастает потенциальная энергия. Если трение между шариком и поверхностью, по которой он перемещается, отсутствует и отсутствует также сопротивление воздуха движению шарика, то в соответствии с законами механики при движении по плоскости шарик поднимается на ту же высоту, с которой он начал свое движение по плоскости A , т.е. точки 1 и 2 располагаются на одной и той же высоте над горизонтом z . В точке 2 подъем шарика прекратится, его скорость станет равной нулю, и он будет спускаться вниз, поднимаясь затем по поверхности A в точку 1 , и т.д.

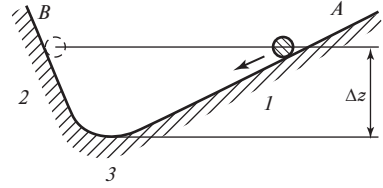


Рис. 3.3

При оговоренных нами условиях (отсутствие трения о поверхность и сопротивления воздуха) рассмотренный процесс обратим — он совершенно одинаково идет и в направлении $1-3-2$, и в противоположном (обратном) направлении $2-3-1$; ни одно из этих двух направлений не является для рассматриваемого процесса сколько-нибудь предпочтительным.

Можно (и это видно, в частности, из приведенного примера) определить понятие обратимого процесса следующим образом: *обратимый процесс — это такой процесс, который можно провести в обратном направлении, затрачивая работу, произведенную в прямом процессе.*

В случае обратимых процессов обратный процесс представляет собой, так сказать, «зеркальное отображение» прямого процесса; если, например, в прямом процессе к системе подводится какое-то количество теплоты, то в обратном процессе от системы отводится точно такое же количество теплоты (и при той же температуре, при которой подводилось в прямом); если в прямом процессе система совершает работу над внешней средой, то в обратном процессе внешняя среда производит над системой работу, равную по абсолютной величине работе в прямом процессе; если в прямом процессе система расширяется, то в обратном процессе имеет место сжатие системы и т.д.

Необратимыми называют процессы, при проведении которых в прямом и затем в обратном направлении система не возвращается в исходное состояние (т.е. в ходе процесса в системе происходят изменения, которые отличают ее состояние после проведения обратного процесса от состояния, в котором она находилась до проведения прямого процесса). Из повседневной практики известно, что все естественные самопроизвольные процессы, происходящие в природе, являются необратимыми; *обратимых процессов в природе не существует.*

Рассмотрим некоторые примеры необратимых процессов.

Типичным примером необратимого процесса, сопровождающего многие процессы в природе, является уже упоминавшийся нами процесс трения. Работа, затрачиваемая на преодоление трения, необратимо превращается в теплоту, выделяющуюся при трении.

Если, например, рассмотреть перемещение некоторого тела по поверхности из точки 1 в точку 2 , то в этом процессе на преодоление неизбежного трения нужно затратить определенную работу. В обратном процессе, при перемещении тела из точки 2 в точку 1 по тому же самому пути, нужно будет также затратить (подвести извне) такую же работу на преодоление трения, поскольку, как известно, работа на преодоление трения не зависит от направления движения (а если бы процесс трения был обратим, то работа, затраченная в прямом процессе $1-2$, должна была бы быть отдана в обратном процессе $2-1$).

Наличие трения всегда приводит к тому, что работа, отдаваемая системой в прямом процессе, по абсолютной величине меньше работы, подводимой к системе извне в обратном процессе. Этим, например, объясняется тот факт, что шарик, движущийся от одной наклонной плоскости к другой и обратно, поднимается с каждым разом на все меньшую высоту, пока не остановится в нижней точке. При движении шарика в обоих направлениях происходит необратимый расход энергии на преодоление трения и сопротивления среды, и процесс самопроизвольно протекает до установления состояния покоя системы.

Трение является причиной, вызывающей необратимость любых механических процессов. Как уже отмечалось, при отсутствии трения любой механический процесс обратим. (Для того чтобы осуществить этот процесс в обратном направлении, достаточно изменить знаки скоростей движения всех элементов системы на противоположные, и тогда система пройдет через все те состояния, что и в прямом процессе.)

В заведенных часах процесс также идет только в одном направлении — пружина раскручивается (или гиря опускается) и стрелки движутся «по часовой стрелке». Естественно, что сами собой, без подвода работы извне, часы не заведутся.

Другим типичным примером необратимого процесса является падение жидкости с некоторой высоты (например, перетекание речной воды через водосливную плотину). Очевидно, что обратный процесс — подъем воды из нижнего резервуара в верхний — сам собой происходить не может.

Процесс расширения газа в вакуум, рассмотренный нами ранее в § 2.4 (опыт Гей-Люссака — Джоуля), также является типично необратимым процессом: очевидно, что газ, занимавший ранее объем V_1 и занявший после расширения объем $V_1 + V_2$, сам собой, без затраты работы извне, не сожмется и не соберется вновь в объеме V_1 , освободив объем V_2 .

Необратим процесс образования любого раствора или смеси. Например, если смешать спирт с водой, то сами собой компоненты этого раствора не отделятся друг от друга.

Необратимыми потерями сопровождается течение электрического тока по проводнику — это джоулевы потери электроэнергии на преодоление сопротивления проводника, в результате которых электроэнергия переходит в теплоту. Джоулевы потери подобно потерям на трение в механических процессах не зависят от того, в каком направлении течет ток по проводнику.

Примером необратимого процесса может служить и перемагничивание ферромагнетиков: как известно, изменение направления тока в обмотке, окружающей ферромагнитный сердечник, следствием которого является изменение ориентации элементарных «магнитиков» — областей спонтанного намагничивания (доменов), связано с совершением некоторой работы. Эта работа затрачивается на преодоление своего рода трения («магнитной вязкости»), мешающего изменению ориентации доменов. Эта работа переходит в теплоту, выделяющуюся в ферромагнетике.

Часто встречающимся в повседневной практике необратимым процессом является процесс перехода теплоты от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Известно, что если обеспечить контакт двух тел, имеющих различные температуры, то теплота будет переходить от более нагретого тела к менее нагретому, причем этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока температуры тел не сравняются (т.е. пока между телами не установится тепловое равновесие). Многовековая практика человечества показывает, что сама собой, без затраты работы извне, теплота не будет переходить от более холодного тела к более горячему.

Важно отметить, что степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной. Например, работа на преодоление сил трения будет затрачиваться и при движении полированного тела по полированной поверхности, и в случае, когда тело движется по грубо обработанной, шероховатой поверхности, но работа, переходящая в теплоту трения, во втором случае

будет больше, чем в первом. Следовательно, во втором случае (шероховатая поверхность) необратимый процесс будет «дальше отстоять» от обратимого процесса, чем в первом (полированная поверхность). В дальнейшем в этой главе будет введен объективный критерий для количественной оценки степени необратимости того или иного реального процесса.

Каждый из рассмотренных нами необратимых процессов можно осуществить и в обратном направлении, возвратив систему в исходное состояние, но для проведения такого обратного процесса среда, окружающая систему, должна совершить компенсирующий процесс (с затратой теплоты или работы).

Так, в примере с шариком, скатывающимся с наклонной плоскости, при наличии трения шарик также может быть поднят в точку 2; чтобы сделать это, нужно затратить работу, равную убыли энергии шарика, обусловленной трением; эта работа должна быть подведена от какого-либо внешнего источника. С помощью насосов можно перекачивать воду из резервуара с более низким уровнем в резервуар с более высоким уровнем, но на привод этих насосов должна быть затрачена работа. На завод часов человек расходует работу своей мышечной системы. Газ, расширившийся в опыте Гей-Люссака — Джоуля, может быть вновь возвращен в сосуд 1, если, например, использовать вакуумный насос, но на привод этого насоса будет затрачена работа. Можно осуществить разделение компонентов рассмотренного водного раствора спирта посредством ректификации, но при этом надо затратить определенное количество теплоты и т.д. Наконец, можно осуществить и передачу теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (это делается с помощью упомянутого выше обратного цикла теплового двигателя, используемого в холодильных установках), но этот процесс возможен только при условии затраты определенной работы.

При этом важно подчеркнуть, что необратимый процесс полностью (во всех звеньях) обратить нельзя — возвращение системы в исходное состояние осуществляется за счет необратимых изменений в окружающей систему среде.

Важно отметить также, что *любой самопроизвольный (и, следовательно, необратимый) процесс, происходящий в системе* (в том числе, разумеется, и все рассмотренные выше необратимые процессы), *продолжается до тех пор, пока в системе не установится равновесие.*

Шарик будет колебаться между наклонными плоскостями *A* и *B*, пока вся его энергия не будет израсходована на преодоление сил трения, после чего он «успокоится» в точке 3. Стрелки часов будут вращаться до тех пор, пока не кончится завод пружины. Вода будет переливаться из одного резервуара в другой до тех пор, пока уровни воды в этих резервуарах не сравняются. Расширение газа в опыте Гей-Люссака — Джоуля будет продолжаться до тех пор, пока давления в обоих сосудах не сравняются и движение газа при этом прекратится. Процесс растворения спирта в воде будет происходить до тех пор, пока концентрация раствора не выравняется по всему объему, занимаемому раствором. Наконец, процесс перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому будет происходить до тех пор, пока первое тело не охладится, а второе не нагреется настолько, что их температуры сравняются. При достижении равенства температур процесс теплообмена между телами прекращается.

Итак, по завершении самопроизвольных процессов система обязательно приходит в состояние равновесия (более глубоко понятие равновесия, критерии и признаки, характеризующие состояние равновесия, будут рассмотрены в гл. 5). Как показывает практика, система, достигшая равновесия, в дальнейшем в этом состоянии и пребывает, т.е. является неспособной к дальнейшему самопроизвольному изменению состояния¹⁾, это соответствует сформулированному ранее утверждению о том, что *всякий самопроизвольный процесс необратим.*

¹⁾ Разумеется, речь идет о макроскопическом изменении состояния, а не о микроскопических флуктуациях тех или иных термодинамических величин (подробнее об этом см. § 3.9).

Важно отчетливо представлять себе, что состояние равновесия в системе может быть достигнуто посредством осуществления в этой системе как обратимых, так и необратимых процессов.

На основе сказанного выше нетрудно прийти к выводу о том, что *работа может производиться системой только до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия*. В самом деле, ранее было отмечено, что в любом тепловом двигателе работа может быть получена только тогда, когда имеются минимум два источника теплоты — горячий и холодный. Если же температуры горячего и холодного источников сравняются, т.е. система, включающая в себя горячий источник, рабочее тело и холодный источник, придет в тепловое равновесие, то перенос рабочим телом теплоты от горячего источника к холодному (как будет показано в дальнейшем, этот перенос теплоты может осуществляться и обратимо, и необратимо) прекратится и работа производиться не будет.

В процессе перетекания воды из одного резервуара в другой (с более низким уровнем воды) может быть произведена работа, если заставить поток воды вращать колесо гидротурбины. Понятно, что работа будет совершаться рассматриваемой системой до тех пор, пока уровни воды в обоих резервуарах не сравняются.

Расширяющийся газ, перемещающий поршень в цилиндре, будет производить работу против сил внешнего давления, действующих на поршень извне, до тех пор, пока давление газа над поршнем не станет равным внешнему давлению. После этого в системе цилиндр с газом — внешняя среда установится равновесие¹⁾, поршень остановится и работа производиться не будет.

Электродвигатель, получающий питание от аккумулятора, будет производить работу до тех пор, пока аккумулятор не разрядится, т.е. пока потенциалы на зажимах аккумулятора не сравняются и, следовательно, разность потенциалов не станет равной нулю.

Когда мы говорим о работе, то имеем в виду работу, совершаемую против любых внешних сил, в том числе, разумеется, и против сил трения. Работа на преодоление сил трения, конечно, тоже совершается только до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия. Так, в рассмотренном выше примере с шариком, движущимся по наклонным плоскостям, энергия шарика будет расходоваться на преодоление сил трения до тех пор, пока шарик не остановится в точке 3.

Из рассмотренных нами примеров видно, что отсутствие равновесия в системе характеризуется наличием в этой системе разности некоторых характерных величин; это может быть либо разность температур в различных частях системы, либо разность давлений, либо разность высот (и, следовательно, разность потенциальных энергий) различных частей этой системы, либо разность электрических потенциалов и т.д. Все эти, казалось бы, столь разные понятия могут быть объединены одним общим понятием, которое было введено ранее в § 2.3 — понятием обобщенной силы.

Чрезвычайно важно подчеркнуть следующее. Как уже отмечалось выше, степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной. В принципе, можно представить себе степень необратимости настолько малой, что процесс будет осуществляться практически обратимо (т.е. неизбежная в любом реальном процессе необратимость будет неуловимо малой). В этой связи полезно использовать понятие о равновесных (квазистатических) и неравновесных процессах, введенное в гл. 1.

В § 1.3 было показано, что любой неравновесный процесс становится равновесным, если скорость осуществления этого процесса стремится к нулю. В то же время *любой неравновесный процесс является необратимым и, наоборот, всякий равновесный процесс является процессом обратимым*. Иными словами, при-

¹⁾ Условимся называть механическим равновесием равенство давлений тел, термическим (или тепловым) равновесием — равенство температур тел.

чина необратимости реальных процессов заключается в их неравновесности. Действительно, бесконечно медленное (квазистатическое) проведение процесса делает этот процесс обратимым. При бесконечно медленном процессе рабочее тело проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний, которые могут быть воспроизведены при обратном течении процесса. Неравновесные процессы, являющиеся следствием конечной скорости процесса, проходят через неравновесные состояния рабочего тела, которые не могут быть воспроизведены при обращении процесса. Например, при конечной скорости поршня давление в слоях газа, примыкающих к поршню, при расширении меньше, чем среднее давление газа, а при сжатии — больше. Этот процесс внутренне необратим. Внутренняя обратимость обуславливается неизменностью параметров по всей массе рабочего тела в отличие от внешней обратимости, обуславливаемой бесконечно малой разностью температур между рабочим телом и источником теплоты, делающей возможным изменение направления теплового потока при обратном протекании процесса.

Рассмотрим теперь схему осуществления почти обратимого процесса перехода теплоты (внешне обратимого процесса). Как уже неоднократно отмечалось выше, теплота переходит от одного тела к другому только в том случае, если температуры этих тел различны. Таким образом, процесс перехода теплоты — это в принципе необратимый процесс. Если же температуры тел различаются на бесконечно малую величину, то степень необратимости также является бесконечно малой, т.е. необратимый процесс перехода теплоты оказывается максимально приближенным к обратимому (хотя, подчеркнем еще раз, обратимый процесс перехода теплоты невозможен — как только этот процесс становится равновесным, т.е. температуры тел выравниваются, он прекращается). Заметим, что если разность температур между телами бесконечно мала, то скорость процесса теплообмена между этими телами также будет бесконечно малой.

У читателя может возникнуть вопрос: почему столько внимания уделяется практически неосуществимым обратимым процессам — ведь, как отмечено выше, в природе нет строго обратимых процессов (и, следовательно, само понятие об обратимом процессе является абстракцией)? Положение здесь примерно то же самое, что и с равновесными и неравновесными процессами. Один и тот же необратимый процесс, например процесс перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, может иметь разную степень необратимости: процесс перехода теплоты от тела с температурой $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ к телу с температурой $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ «отстоит» от равновесного процесса гораздо дальше, чем процесс перехода теплоты от тела с температурой $20,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ к телу с температурой $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для того чтобы представить себе внешне обратимый процесс, протекающий при переменной температуре рабочего тела, следует предположить, что вдоль пути процесса расположено бесконечно большое количество источников теплоты, каждый из которых имеет температуру, отличающуюся на бесконечно малую величину от температуры рабочего тела. С этой точки зрения гипотетический обратимый процесс представляет собой тот предел (так сказать, нуль отсчета), с которым удобно сравнивать тот или иной необратимый процесс. Понятие об обратимом процессе имеет огромное практическое значение — как будет показано в дальнейшем, работа, которая может быть произведена системой при переходе в состояние равновесия, достигает максимального значения тогда, когда процесс изменения состояния этой системы обратим. Поэтому необходимо уметь сравнивать степень необратимости различных реальных процессов для того, чтобы свести ее к минимуму.

3.3. Формулировки второго закона термодинамики

Первый закон термодинамики, как уже сказано, характеризует процессы превращения энергии с количественной стороны. Второй закон термодинамики характеризует качественную сторону этих процессов. Первый закон термодинамики дает все необходимое для составления энергетического баланса какого-либо процесса. Однако он не дает никаких указаний относительно возможности протекания того или иного процесса. Между тем далеко не все процессы реально осуществимы.

Следует подчеркнуть, что второй закон термодинамики, так же как и первый, сформулирован на основе опыта.

В наиболее общем виде второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: *любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым*; этот достаточно очевидный вывод уже обсуждался нами в предыдущем параграфе. Все прочие формулировки второго закона являются частными случаями наиболее общей формулировки.

Р. Клаузиус в 1850 г. дал такую формулировку второго закона термодинамики: *теплота не может сама собой переходить от более холодного тела к более нагретому*.

В. Томсон (лорд Кельвин) предложил в 1851 г. следующую формулировку: *невозможно при помощи неодушевленного материального агента получить от какой-либо массы вещества механическую работу посредством охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов*.

М. Планк предложил формулировку более четкую, чем формулировка Томсона: *невозможно построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию некоторого груза и охлаждению теплового источника*. Под периодически действующей машиной следует понимать двигатель, непрерывно (в циклическом процессе) превращающий теплоту в работу. В самом деле, если бы удалось построить тепловой двигатель, который просто отбирал бы теплоту от некоторого источника и непрерывно (циклично) превращал его в работу, то это противоречило бы сформулированному ранее положению о том, что работа может производиться системой только тогда, когда в этой системе отсутствует равновесие (в частности, применительно к тепловому двигателю — когда в системе имеется разность температур горячего и холодного источников).

Если бы не существовало ограничений, накладываемых вторым законом термодинамики, то это означало бы, что можно построить тепловой двигатель при наличии одного лишь источника теплоты. Такой двигатель мог бы действовать за счет охлаждения, например, воды в океане. Этот процесс мог бы продолжаться до тех пор, пока вся внутренняя энергия океана не была бы превращена в работу. Тепловую машину, которая действовала бы таким образом, В.Ф. Оствальд удачно назвал вечным двигателем второго рода (в отличие от вечного двигателя первого рода, работающего вопреки закону сохранения энергии). В соответствии со сказанным формулировка второго закона термодинамики, данная Планком, может быть видоизменена следующим образом: *осуществление вечного двигателя второго рода невозможно*. Следует заметить, что существование вечного двигателя второго рода не противоречит первому закону термодинамики; в самом деле, в этом двигателе работа производилась бы не из ничего, а за счет внутренней энергии, заключенной в тепловом источнике, так что с количественной стороны процесс получения работы из теплоты в данном случае не был бы невыполнимым. Однако существование такого двигателя невозможно с точки зрения качественной стороны процесса перехода теплоты между телами.

Далее важно отметить следующее. У читателя может возникнуть законный вопрос: почему формулировка второго закона, предложенная Планком, названа нами более четкой, чем формулировка Томсона? В чем заключаются недостатки формулировки Томсона?

Дело в том, что в некоторых случаях могут быть осуществлены такие процессы, в которых источник теплоты, производя работу, охлаждается ниже температуры окружающей среды. Например, если сжатый газ, находящийся в баллоне, температура которого равна температуре окружающей среды, выпустить в цилиндр с нагруженным поршнем, то, расширяясь, газ произведет работу (поднимет поршень с грузом). При этом, как известно¹⁾, температура газа понизится. Таким образом, работа произведена, а температура газа стала ниже температуры окружающей среды; казалось бы, что этот пример противоречит второму закону термодинамики. Дело здесь, однако, в том, что рассмотренный нами пример производства работы за счет отнятия теплоты без холодного источника представляет собой незамкнутый процесс. Если же замкнуть этот процесс, т.е. провести цикл, так что рабочее тело (газ) возвратится в исходное состояние, то никакой работы внешнему потребителю рассматриваемая система не отдаст. В самом деле, если в процессе совершения работы от газа не отводилась теплота во внешнюю среду (к холодному источнику), то при возвращении газа в исходное состояние, т.е. при сжатии газа, должна быть затрачена работа не меньшая, чем та, которая совершена газом при его расширении (если процесс сжатия сопровождается трением, то работа, затрачиваемая при сжатии, должна быть больше работы, получаемой при расширении, на работу сил трения). Эта работа превратится в теплоту, возвращаемую газу, охлажденному в прямом процессе.

Таковы причины, обусловившие необходимость уточнения Планком формулировки второго закона: Планк акцентирует внимание на невозможности превращения теплоты в работу в двигателе, использующем один источник теплоты и работающем циклично.

Понятно далее, что поскольку, как отмечено выше, формулировки второго закона термодинамики имеют в конечном итоге одно и то же содержание, существование вечного двигателя второго рода противоречило бы второму закону и в формулировке Клаузиуса. Действительно, если предположить, что теплота может самопроизвольно переходить от нижнего температурного уровня к верхнему, то можно представить себе систему (рис. 3.4), в которой теплота q_1 самопроизвольно переходит от нижнего источника с температурой T_2 к верхнему с температурой T_1 : верхний источник передает то же самое количество теплоты q_1 тепловому двигателю A , отдающему в некотором цикле полезную работу l_0 во внешнюю среду и возвращающему нижнему источнику теплоту q_2 , причем $q_1 - q_2 = l_0$; тепловой баланс верхнего источника равен нулю, ибо вся подводимая теплота q_1 отдается им двигателю. Таким образом, этот источник в действительности таковым не является, а играет роль регенератора теплоты.

Тепловой баланс нижнего источника отрицателен: источник передает теплоту $q_0 = q_1 - q_2 = l_0$, переходящую в полезную работу цикла. Таким образом, из нижнего источника отбирается теплота. При этом тепловой двигатель A работает при наличии только одного (нижнего) источника теплоты, что противоречит второму закону термодинамики в формулировке Планка. Таким образом, как формулировка Клаузиуса, так и формулировка Планка дают различные аспекты описания одного и того же закона природы — второго закона термодинамики.

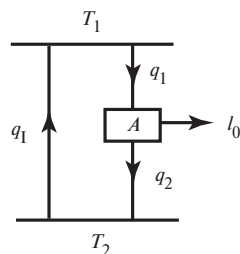


Рис. 3.4

¹⁾ Подробные вычисления изменения температуры газа при расширении в различных термодинамических процессах приведены в гл. 7.

В связи с тем что, как отмечено выше, непрерывное получение работы из теплоты возможно только при условии передачи части отбираемой от горячего источника теплоты холодному источнику, следует подчеркнуть важную особенность тепловых процессов: *механическую работу, электрическую работу, работу магнитных сил и т.д. можно без остатка, полностью превратить в теплоту. Что же касается теплоты, то только часть ее может быть превращена в периодически повторяющемся процессе в механическую и другие виды работ; другая ее часть неизбежно должна быть передана холодному источнику.*

Этой важнейшей особенностью тепловых процессов определяется то особое положение, которое занимает процесс получения работы из теплоты среди любых других способов получения работы (например, получения механической работы за счет кинетической энергии тела, получения электроэнергии за счет механической работы, производства работы магнитным полем за счет электроэнергии и т.д. При каждом из этих способов преобразования часть энергии должна затрачиваться на неизбежные необратимые потери, такие как трение, электросопротивление, магнитная вязкость и др., переходя при этом в теплоту).

к оглавлению Главы 3

3.4. Цикл Карно. Теорема Карно

В 1824 г. французский инженер С. Карно опубликовал работу, ставшую впоследствии основой теории тепловых двигателей. В этой работе Карно рассмотрел цикл теплового двигателя (названный впоследствии его именем), имеющий особое значение для термодинамики.

Цикл Карно осуществляется рабочим телом между двумя источниками теплоты — горячим и холодным — следующим образом (рис. 3.5). К рабочему телу, имеющему в начальной точке 1 цикла температуру T_1 , удельный объем v_1 и давление p_1 , от горячего источника (его температуру обозначим $T_{гор. ист}$) подводится теплота, при этом $T_{гор. ист} > T_1$. Рабочее тело (газ) расширяется, совершая при этом работу (например, перемещая поршень в цилиндре). При этом процесс подвода теплоты к рабочему телу можно представить себе протекающим таким образом, что температура рабочего тела остается неизменной (т.е.

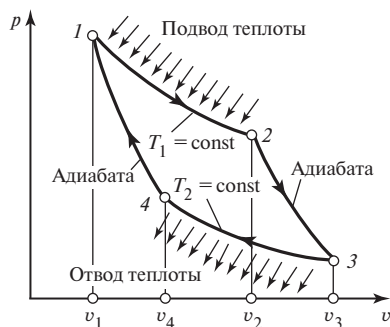


Рис. 3.5

уменьшение температуры газа при расширении компенсируется подводом теплоты извне). Иными словами, осуществляется изотермический процесс $T_1 = \text{const}$. После того как газ расширится до некоторого состояния (точка 2), подвод теплоты к нему прекращается и дальнейшее расширение газа происходит без подвода теплоты, по адиабате. В процессе адиабатного расширения температура газа уменьшается, поскольку притока энергии к газу извне нет, и, следовательно, работа производится только за счет внутренней энергии газа¹⁾. После того как газ достигнет некоторого состояния 3 (температуру газа в этом состоянии обозначим T_2), процесс расширения с производством

¹⁾ Например, для идеального газа, для которого $du = c_v dT$, из уравнения первого закона термодинамики $dq = du + p dv$ при отсутствии подвода или отвода теплоты ($dq = 0$) следует, что $dT = -p dv / c_v$, т.е. действительно при адиабатном расширении газа его температура падает, а при адиабатном сжатии возрастает. Детальное рассмотрение адиабатных процессов будет проведено в § 7.4. В гл. 7 показано, в частности, что в p, v -диаграмме адиабата всегда идет более круто, чем изотерма.

работы заканчивается и рабочее тело начинает возвращаться в исходное состояние. За счет работы, отбираемой от какого-либо внешнего источника, осуществляется сжатие газа, в процессе которого от газа отводится теплота. Эта теплота передается холодному источнику с температурой $T_{\text{хол. ист}} < T_2$. Отвод теплоты осуществляется таким образом, что температура газа в процессе сжатия поддерживается постоянной, т.е. сжатие идет по изотерме $T_2 = \text{const}$. После того как состояние газа достигнет точки 4, лежащей на одной адиабате с исходной точкой цикла 1, отвод теплоты прекращается. Дальнейшее сжатие газа продолжается по адиабате до тех пор, пока газ не возвратится в точку 1. Таким образом, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Работа, производимая газом при расширении, изображается в p, v -диаграмме площадью под линией 1-2-3; работа, затрачиваемая на сжатие газа, — площадью под линией 3-4-1; полезная работа, отдаваемая внешнему потребителю за цикл, — площадью 1-2-3-4-1.

Напомним, что количество теплоты, подводимой к рабочему телу от горячего источника, обозначается Q_1 , а количество теплоты, отдаваемой рабочим телом холодному источнику, — Q_2 .

Поскольку подвод теплоты от горячего источника к рабочему телу в процессе 1-2 осуществляется при конечной разности температур ($T_{\text{гор. ист}} - T_1$), а отвод теплоты от рабочего тела к холодному источнику в процессе 3-4 — при конечной разности температур ($T_2 - T_{\text{хол. ист}}$), эти процессы будут необратимы. Как было отмечено выше, необратимость процессов может быть уменьшена почти до нуля, если температура рабочего тела будет отличаться от температуры источника на бесконечно малое значение:

$$T_1 = T_{\text{гор. ист}} - dT; \tag{3.14}$$

$$T_2 = T_{\text{хол. ист}} + dT. \tag{3.15}$$

Таким образом, в изотермическом процессе 1-2 температура газа должна быть ниже температуры горячего источника на бесконечно малую величину dT , а в изотермическом процессе 3-4 температура газа должна быть выше температуры холодного источника на бесконечно малую величину dT .

Если выполнено это условие и если расширение газа в процессе 2-3 и его сжатие в процессе 4-1 производятся без трения, то рассматриваемый цикл становится обратимым. В самом деле, рассмотрим цикл Карно, осуществляемый тем же самым рабочим телом между теми же источниками тепла в обратном направлении (рис. 3.6). Сжатый газ, состояние которого на p, v -диаграмме изображается точкой 1, расширяется по адиабате 1-4, производя работу (перемещая поршень). Температура газа при адиабатном расширении уменьшается. После того как в процессе адиабатного расширения газ достиг точки 4, в которой его температура (обозначим ее T_{II}) на бесконечно малую величину dT ниже температуры холодного источника

$$T_{II} = T_{\text{хол. ист}} - dT, \tag{3.16}$$

адиабатный процесс заканчивается. Затем осуществляется изотермическое расширение газа 4-3 ($T_{II} = \text{const}$), в процессе которого газ отбирает теплоту из холодного источника. Далее за счет работы, подводимой от какой-либо внешней машины, осуществляется процесс адиабатного сжатия газа до состояния, соответствующего точке 2. В процессе адиабатного сжатия темпера-

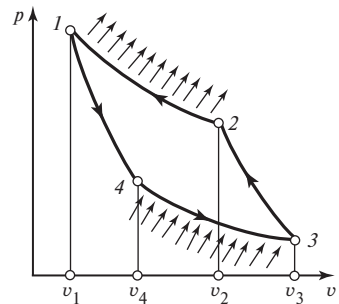


Рис. 3.6

тура газа повышается. Состояние 2 выбирается так, чтобы в нем температура газа (обозначим ее T_1) была на бесконечно малую величину выше температуры горячего источника

$$T_1 = T_{\text{гор. ист}} + dT. \quad (3.17)$$

Дальнейший процесс сжатия газа осуществляем по изотерме $T_1 = \text{const}$ с отводом теплоты, выделяющейся при сжатии, к горячему источнику. В результате газ возвращается в исходную точку 1. Из сравнения равенств (3.14) и (3.15) с равенствами (3.16) и (3.17) видно, что с точностью до бесконечно малой величины $T_1 = T_1$ и $T_2 = T_{II}$, т.е. в обратном цикле происходит изменение состояния рабочего тела в том же интервале температур, что и в прямом цикле. Работа, произведенная газом при расширении, изображается площадью под кривой 1-4-3, работа, затраченная на сжатие, — площадью под кривой 3-2-1, и, следовательно, разность этих двух работ изображается площадью 1-4-3-2-1. Обозначим эту разность работ $-L_{ц}$; знак минус показывает, что работа подведена от внешнего источника. В результате рассмотренного обратного цикла от холодного источника отобрана и передана горячему источнику теплота Q_2 . Горячему источнику передана также теплота, эквивалентная подведенной извне работе $L_{ц}$. Таким образом, горячий источник получает в сумме теплоту $Q_1 = Q_2 + L_{ц}$. Поскольку, как показано выше, $T_1 = T_1$ и $T_2 = T_{II}$, в обратном цикле от холодного источника отбирается точно такое же количество теплоты Q_2 , как и переданное этому источнику в прямом цикле; соответственно горячий источник получает в обратном цикле такое же количество теплоты Q_1 , которое от него отбирается в прямом цикле. Следовательно, работа, затраченная внешним источником для того, чтобы провести обратный цикл, в точности равна работе, отдаваемой внешнему потребителю в прямом цикле.

Таким образом, мы осуществили обратный цикл Карно по тому же самому пути, что и прямой цикл, т.е. обратимо.

Обратимость цикла достигнута вследствие равенства (с точностью до бесконечно малой величины) температур горячего источника и рабочего тела в изотермическом процессе между точками 1 и 2 и равенства температур холодного источника и рабочего тела в изотермическом процессе между точками 3 и 4. Если бы разность температур между источником теплоты и рабочим телом была конечна, то цикл был бы необратимым.

В обратимом цикле теплота Q_2 обратимо передана от горячего источника к холодному. Таким образом, обратимый цикл можно рассматривать как способ осуществления обратимого переноса теплоты от более нагретого тела (горячий источник теплоты) к менее нагретому (холодный источник) и наоборот. Если же цикл необратим, то и передача Q_2 от горячего к холодному источнику осуществляется необратимо. Степень необратимости перехода теплоты от горячего источника к холодному тем больше, чем больше разности температур горячего источника и рабочего тела и рабочего тела и холодного источника. Очевидно, что наибольшая степень необратимости соответствует переходу теплоты от горячего источника к холодному без совершения работы. Рассмотрим в этой связи термический КПД цикла Карно. В соответствии с определением, приведенным ранее, термический КПД любого цикла

$$\eta_{\text{т}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Предположим, что рабочим телом цикла является идеальный газ с постоянной теплоемкостью. Поскольку у идеального газа внутренняя энергия u зависит только от температуры,

$$du = c_v dT.$$

С учетом этого соотношения уравнение первого закона термодинамики для идеального газа можно записать следующим образом:

$$dq = c_v dT + p dv, \quad (3.18)$$

отсюда для изотермического процесса ($T = \text{const}$, т.е. $dT = 0$) получаем:

$$dq = p dv. \quad (3.19)$$

Поскольку для идеального газа в соответствии с уравнением Клапейрона

$$p = RT/v,$$

то уравнение (3.19) может быть записано в следующем виде:

$$dq = (RT/v) dv, \quad (3.20)$$

отсюда

$$q_{I-II} = RT \ln(v_{II}/v_I); \quad (3.21)$$

здесь индексы I и II относятся соответственно к начальной и конечной точкам процесса. Если в изотермическом процессе идеальный газ расширяется, т.е. $v_{II} > v_I$, то, как видно из (3.21), $q_{I-II} > 0$ — теплота должна подводиться к газу для того, чтобы температура последнего в процессе расширения оставалась неизменной. Если же имеет место сжатие, т.е. $v_{II} < v_I$, то $q_{I-II} < 0$.

Из уравнения первого закона термодинамики для идеального газа (3.18) следует, что в адиабатном процессе ($dq = 0$)

$$p dv = -c_v dT. \quad (3.22)$$

Деля это уравнение почленно на уравнение Клапейрона

$$pv = RT,$$

получаем:

$$\frac{dv}{v} = -\frac{c_v}{R} \frac{dT}{T}. \quad (3.23)$$

Так как [см. (2.54)]

$$R = c_p - c_v,$$

имеем:

$$(k - 1) \frac{dv}{v} = -\frac{dT}{T}, \quad (3.24)$$

где k — отношение теплоемкостей c_p и c_v .

Поскольку мы рассматриваем идеальный газ, теплоемкость которого не зависит от температуры, величина k будет постоянной, не зависящей от температуры. Учитывая это обстоятельство, получаем при интегрировании уравнения (3.24):

$$\left(\frac{v_{II}}{v_I}\right)^{k-1} = \left(\frac{T_I}{T_{II}}\right). \quad (3.25)$$

Используем полученные соотношения для подсчета термического КПД цикла Карно.

Применительно к изотермическим процессам в рассматриваемом нами цикле Карно выражения для подсчета q_1 и q_2 запишутся с учетом (3.21) следующим образом:

$$q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right); \quad (3.26)$$

$$q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{v_3}{v_4} \right). \quad (3.27)$$

Подставляя эти соотношения в уравнение для термического КПД цикла, получаем:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{T_1 \ln (v_2/v_1) - T_2 \ln (v_3/v_4)}{T_1 \ln (v_2/v_1)}. \quad (3.28)$$

Поскольку в цикле Карно адиабатные процессы 2-3 и 4-1 осуществляются между одними и теми же температурами T_1 и T_2 , для каждой из этих адиабат можно записать в соответствии с (3.25):

$$\left(\frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}; \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{v_4}{v_1} \right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}; \quad (3.30)$$

следовательно,

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}, \quad (3.31)$$

или, что то же самое,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Отсюда получаем выражение для термического КПД цикла Карно:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.32)$$

Как видно из (3.32), значения $\eta_{\text{т}}$ зависит от T_1 и T_2 . При этом $\eta_{\text{т}}$ тем больше, чем больше разница между T_1 и T_2 . Термический КПД цикла Карно обращается в единицу в двух практически недостижимых случаях: либо когда $T_1 = \infty$, либо когда $T_2 = 0$.

Сравним теперь значения термических КПД обратимого и необратимого циклов Карно для идеального газа, осуществляемых между одними и теми же источниками теплоты, имеющими температуру $T_{\text{гор.ист}}$ и $T_{\text{хол.ист}}$. В соответствии со сказанным ранее очевидно, что для подсчета $\eta_{\text{т}}$ обратимого цикла Карно мы должны в уравнение (3.23) вместо величин T_1 и T_2 подставить соответственно равные им (с погрешностью до бесконечно малой величины) значения $T_{\text{гор.ист}}$ и $T_{\text{хол.ист}}$:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_{\text{гор.ист}} - T_{\text{хол.ист}}}{T_{\text{гор.ист}}}, \quad (3.33)$$

где $\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}$ — термический КПД обратимого цикла Карно.

Для необратимого цикла разности между температурами источников теплоты и рабочего тела имеют конечное значение:

$$T_1 = T_{\text{гор.ист}} - \Delta T_1; \quad (3.34)$$

$$T_2 = T_{\text{хол.ист}} + \Delta T_2. \quad (3.35)$$

В этом случае рабочий интервал температур цикла сужается, поскольку $T_1 < T_{\text{гор.ист}}$, $T_2 > T_{\text{хол.ист}}$ (рис. 3.7). С учетом этих соотношений получаем из (3.33):

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}} = \frac{T_{\text{гор.ист}} - T_{\text{хол.ист}} - (\Delta T_1 + \Delta T_2)}{T_{\text{гор.ист}} - \Delta T_1}, \quad (3.36)$$

где $\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}}$ — термический КПД необратимого цикла Карно.

Сравнение уравнений (3.36) и (3.33) показывает, что

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}} < \eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}, \quad (3.37)$$

т.е. *термический КПД необратимого цикла Карно всегда меньше, чем термический КПД обратимого цикла Карно*. Заметим, что этот вывод получен нами пока лишь для цикла Карно, осуществляемого для идеального газа с постоянной теплоемкостью.

Следует подчеркнуть, что неравенство (3.37) выведено с учетом лишь одной внешней обратимости цикла — конечной разности температур между рабочим телом и источником теплоты. В действительности в циклах имеются и другие факторы, вызывающие также и внутреннюю необратимость циклов: процессы трения, отсутствие механического равновесия в элементах двигателя и т.д. Все эти обстоятельства приводят к дополнительному уменьшению полезной работы цикла $q_1 - q_2$ и, следовательно, к дальнейшему уменьшению термического КПД цикла.

Разумеется, обратимым можно представить себе не только цикл Карно, но и любой другой цикл (рис. 3.8)¹⁾. Условие, определяющее возможность обратимого осуществления этих циклов, то же, что и для цикла Карно: бесконечно малое отличие температуры рабочего тела от температуры источника теплоты в процессе обмена теплотой между рабочим телом и источником. При этом важно отметить, что если подвод и отвод теплоты осуществляются неизотермично и, следовательно, температура рабочего тела в процессе обмена теплотой с источниками непрерывно меняется, то положение усложняется: если в начальной точке процесса температура рабочего тела и отличается от температуры источника на бесконечно малую величину, то, поскольку в процессе изменения состояния рабочего тела его температура будет изменяться, разность температур рабочего тела и источников теплоты станет конечной и процесс перехода теплоты будет, следовательно, необратимым. Для того чтобы преодолеть эту трудность, вводят представление о бесконечно большом количестве источников теплоты.

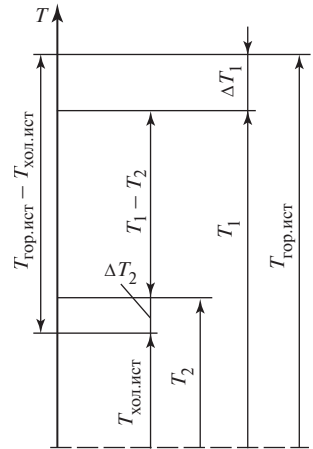


Рис. 3.7

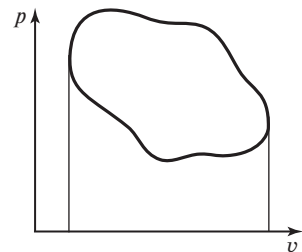


Рис. 3.8

¹⁾ Рассмотрению различных циклов тепловых двигателей и холодильных машин посвящены гл. 9—13.

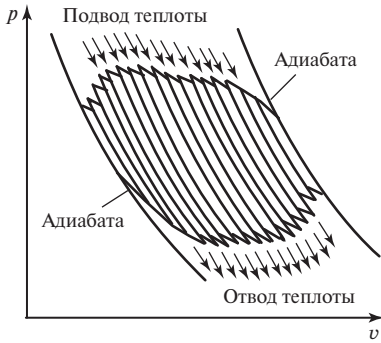


Рис. 3.9

Сказанное поясняется рис. 3.9. Любой обратимый цикл произвольной конфигурации можно представить себе как совокупность элементарных циклов Карно, состоящих из двух адиабат и двух изотерм. В каждом из этих элементарных циклов подвод и отвод теплоты осуществляются по изотермам. Совокупность элементарных циклов Карно вполне эквивалентна первоначальному произвольному обратимому циклу. Действительно, поскольку адиабаты сжатия и расширения каждого элементарного цикла Карно располагаются бесконечно близко друг к другу, процессы подвода и отвода теплоты можно рассматривать как изотермические;

поскольку каждая из адиабат, исключая две крайние, проходится в совокупности дважды и при этом в разных направлениях, суммарная работа цикла при замене его элементарными циклами Карно остается неизменной.

Что касается количества источников теплоты, обратимый цикл Карно по сравнению с любым другим обратимым циклом построен наиболее экономно — для его осуществления необходимы всего лишь два источника теплоты, поскольку подвод теплоты к рабочему телу от горячего источника и отдача теплоты от рабочего тела холодному источнику осуществляются по изотермам.

Теорема Карно. Перейдем теперь к доказательству следующего важного положения, известного под названием теоремы Карно¹⁾: *термический КПД обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, не зависит от свойств рабочего тела, при помощи которого этот цикл осуществляется.*

Эта теорема доказывается от противного. Рассмотрим обратимый цикл теплового двигателя, осуществляемый между двумя источниками теплоты с помощью какого-либо рабочего тела; термический КПД этого цикла обозначим η'_T . Рассмотрим далее обратимый цикл теплового двигателя, осуществляемый между теми же источниками теплоты с помощью другого рабочего тела; предположим, что термический КПД цикла этого двигателя (обозначим его η''_T) отличается от термического КПД цикла первого двигателя, причем для определенности положим, что

$$\eta''_T > \eta'_T. \quad (3.38)$$

Условимся все величины, относящиеся к первому двигателю, обозначать индексом ', а величины, относящиеся ко второму двигателю, — индексом ''.

Предположим далее, что второй двигатель осуществляет прямой цикл, т.е. производит работу $L''_{ц}$, за счет отбора из горячего источника теплоты Q''_1 и передачи холодному источнику теплоты Q''_2 . Одновременно с этим между теми же источниками теплоты первый двигатель осуществляет обратный цикл, т.е. за счет подвода от какого-либо внешнего источника работы $L'_ц$ отбирает из холод-

¹⁾ Эта теорема была сформулирована и доказана С. Карно в его работе «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», опубликованной в 1824 г. (т.е. до того, как был сформулирован и стал общепризнанным закон эквивалентности теплоты и работы). В этой работе Карно строил свои рассуждения на основе общепринятой в то время теории теплорода. Однако это никак не влияет на общность результатов, полученных Карно.

ного источника теплоту Q_2' и передает горячему источнику теплоту $Q_1' = L_{ц}' + Q_2'$. Схема этих циклов, осуществляемых между одними и теми же источниками теплоты, приведена на рис. 3.10. Если задано количество рабочего тела, участвующего в цикле в одном из этих двигателей, то всегда можно подобрать количество рабочего тела в другом двигателе таким образом, чтобы $Q_1' = Q_1''$. Понятно, что термический КПД не зависит от количества рабочего тела, участвующего в цикле, — он будет одинаков и для цикла, в котором участвует 1 кг рабочего тела, и для цикла, в котором участвуют 1000 кг этого рабочего тела.

Работа, подводимая к рабочему телу извне в цикле первого двигателя, в соответствии с (3.10) равна:

$$L_{ц}' = \eta_{т}' Q_1'; \quad (3.39)$$

работа, производимая в цикле второго двигателя,

$$L_{ц}'' = \eta_{т}'' Q_1''. \quad (3.39a)$$

Поскольку, как мы условились, $\eta_{т}'' > \eta_{т}'$, а $Q_1'' = Q_1'$, то, следовательно, $L_{ц}'' > L_{ц}'$, или, что то же самое,

$$L_{ц}'' - L_{ц}' = \Delta L; \quad (3.40)$$

здесь ΔL — превышение работы, получаемой в цикле второго двигателя, над работой, подводимой извне в цикле первого двигателя.

Из сравнения выражений для термического КПД цикла первого и второго двигателей

$$\eta_{т}' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}, \quad (3.41)$$

$$\eta_{т}'' = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} \quad (3.41a)$$

с учетом неравенства (3.38) получаем:

$$\frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}. \quad (3.42)$$

Поскольку $Q_1'' = Q_1'$, имеем из (3.42) $Q_1'' - Q_2'' > Q_1' - Q_2'$ и далее

$$Q_2' > Q_2''. \quad (3.43)$$

Следовательно, в обратном цикле от холодного источника отбирается большее количество теплоты, чем то, которое поступает в холодный источник в результате осуществления прямого цикла. Что же касается горячего источника, то, поскольку $Q_1'' = Q_1'$, количество энергии, запасенной в горячем источнике, при этом не изменяется. Таким образом, мы приходим к выводу, что в резуль-

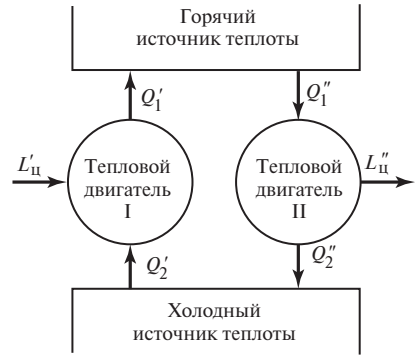


Рис. 3.10

тате осуществления двух рассматриваемых обратимых циклов, прямого и обратного, отбирается теплота от холодного источника $\Delta Q = Q_2' - Q_2''$ и при этом производится работа $\Delta L = L_{ц}'' - L_{ц}'$, эквивалентная этому количеству теплоты¹⁾, тогда как никаких изменений в тепловом состоянии горячего источника не происходит.

Этот вывод противоречит второму закону термодинамики в формулировке Планка. Следовательно, неверна исходная предпосылка о том, что величины термических КПД рассматриваемых обратимых циклов с разными рабочими телами, осуществляемых между одними и теми же двумя источниками теплоты, различны. Таким образом, теорема Карно доказана.

Эта теорема справедлива для обратимых циклов, осуществляемых между двумя источниками теплоты.

Заключение, доказывающее неправильность сделанного предположения о неравенстве величин η_T для двух рассматриваемых циклов, может быть получено и другим способом.

Подберем количества рабочего тела в первом и втором двигателях таким образом, чтобы работа, производимая вторым двигателем в прямом цикле, была равна работе, потребляемой первым двигателем, осуществляющим обратный цикл:

$$L_{ц}' = L_{ц}'', \quad (3.44)$$

или, что то же самое,

$$Q_1' - Q_2' = Q_1'' - Q_2''. \quad (3.44a)$$

Если это так, то очевидно, что первый двигатель может получать работу, необходимую для осуществления обратного процесса, не от какого-либо внешнего источника работы, а непосредственно от второго двигателя, производящего такое же количество работы, какое расходует первый двигатель.

Поскольку в соответствии с (3.41)

$$\eta_T' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = \frac{L_{ц}'}{Q_1'}$$

и в соответствии с (3.41a)

$$\eta_T'' = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = \frac{L_{ц}''}{Q_1''},$$

с учетом (3.44) получаем из (3.38):

$$Q_1'' < Q_1', \quad (3.45)$$

т.е. в горячий источник при осуществлении обратного цикла поступает большее количество теплоты, чем отбирается от него в прямом цикле:

$$\Delta Q_1 = Q_1' - Q_1''. \quad (3.46)$$

¹⁾ Поскольку $L_{ц}' = Q_1' - Q_2'$ и $L_{ц}'' = Q_1'' - Q_2''$, из (3.40) следует, что $\Delta L = (Q_1'' - Q_1') - (Q_2'' - Q_2')$. С учетом того, что $Q_1'' = Q_1'$ получаем $\Delta L = Q_2' - Q_2''$, т.е. действительно $\Delta L = \Delta Q$.

С учетом этого неравенства из (3.44а) следует: $Q_2' > Q_2''$, т.е. из холодного источника при осуществлении обратного цикла отбирается большее количество теплоты, чем поступает в него в прямом цикле:

$$\Delta Q_2 = Q_2' - Q_2'' . \quad (3.47)$$

Из (3.44а) имеем:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2 . \quad (3.48)$$

Таким образом, мы пришли к выводу о том, что при осуществлении двух рассмотренных обратимых циклов (прямого и обратного) теплота без затраты работы (поскольку $L_{\text{ц}}' = L_{\text{ц}}''$) переходит от менее нагретого тела (холодный источник) к более нагретому (горячий источник). Этот вывод также неправилен, так как он противоречит второму закону термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Итак, в соответствии с теоремой Карно *термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, не зависит от свойств рабочего тела, используемого в этом цикле*. Следовательно, все выводы, которые были сделаны нами ранее на основе анализа обратимого цикла Карно, осуществляемого при помощи идеального газа с постоянной теплоемкостью, справедливы для обратимого цикла Карно с любым рабочим телом. В частности, к любому обратимому циклу Карно применимо полученное ранее выражение (3.32) для термического КПД цикла:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.к}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

к оглавлению Главы 3

3.5. Термодинамическая шкала температур

Для измерения температуры применяются приборы, основанные на определении тех или иных физических свойств вещества, изменяющихся с изменением температуры. Эти приборы градуируются в соответствии с принятой температурной шкалой. Однако при установлении той или иной температурной шкалы возникают принципиальные трудности, связанные с тем, что свойства каждого вещества по-разному изменяются в одном и том же интервале температур. Например, конструкция многих термометров основана на явлении расширения жидкости при увеличении температуры; таковы хорошо известные термометры с ртутным или спиртовым столбиком, длина которого увеличивается с ростом температуры. Но значения температурного коэффициента расширения даже для одной и той же жидкости различны при различных температурах, что создает сложности при установлении температурной шкалы.

В 1742 г. шведский физик А. Цельсий предложил приписать точке плавления льда температуру 0° , а точке кипения воды 100° , а интервал между ними разделить на сто равных частей¹⁾. Однако если разделить на сто равных частей столбик ртути между точками плавления льда и кипения воды, то, учитывая зависимость коэффициента расширения ртути от температуры, выясним, что одно и то же приращение длины столбика ртути будет соответствовать различным приращениям температур. Цена деления равномерной шкалы, построенной по различным термометрическим жидкостям, будет различной. Если, например, заполнить термометр водой, то при нагреве такого термометра от точки плавления льда можно увидеть удивительную картину: вместо того чтобы с повышением

¹⁾ Сам А. Цельсий точке плавления льда приписал значение 100° , а точке кипения воды 0° ; впоследствии эти значения были изменены на принятые ныне.

температуры перемещаться вверх, столбик воды начнет опускаться вниз ниже уровня, соответствующего точке плавления льда. Оказывается, плотность воды при атмосферном давлении имеет максимальное значение при температуре 3,98 °С. Следовательно, при нагреве от 0 до 3,98 °С объем воды будет уменьшаться (а значит, будет опускаться столбик водяного термометра).

В прошлом температурные шкалы устанавливались по различным термометрическим веществам, но затем было определено, что одним из наиболее удобных термометрических веществ является идеальный газ. В самом деле, уравнение Клапейрона (1.23) позволяет определить температуру с помощью соотношения

$$T = \frac{pV}{R}.$$

Если, например, измерить давление газа¹⁾, близкого по свойствам к идеальному, заключенного в сосуде постоянного объема ($v = \text{const}$), то таким образом можно установить температурную шкалу (так называемая и д е а л ь н о - г а з о - в а я ш к а л а). Преимущество этой шкалы состоит в том, что давление идеального газа при $v = \text{const}$ линейно изменяется с температурой²⁾. Поскольку, как было отмечено в § 1.3, реальный газ даже при невысоких давлениях по своим свойствам несколько отличается от идеального газа, то реализация идеально-газовой шкалы тоже оказывается связанной с рядом трудностей.

Второй закон термодинамики позволяет установить температурную шкалу, не зависящую от свойств термометрического вещества. В самом деле, на основании теоремы Карно о независимости термического КПД обратимого цикла Карно от свойств рабочего тела можно утверждать, что термический КПД цикла зависит только от температур горячего и холодного источников:

$$\eta_{\text{т.о.н.К}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad (3.49)$$

где ϑ_1 и ϑ_2 — температуры соответственно горячего и холодного источников.

Из (3.49) следует:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \quad (3.50)$$

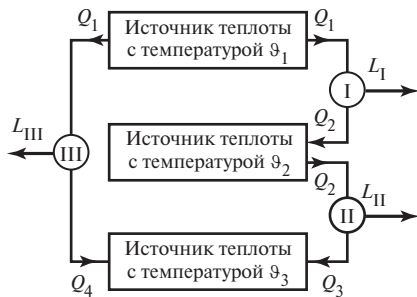


Рис. 3.11

Рассмотрим три тепловых источника, имеющих температуры соответственно ϑ_1, ϑ_2 и ϑ_3 при условии $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$. Предположим, что между этими источниками осуществляются следующие обратимые циклы Карно: цикл I между источниками с температурами ϑ_1 и ϑ_2 ; цикл II между источниками с температурами ϑ_2 и ϑ_3 ; цикл III между источниками с температурами ϑ_1 и ϑ_3 (рис. 3.11).

¹⁾ Поскольку уравнение Клапейрона использовано для определения идеально-газовой температурной шкалы, для того чтобы определить, является ли данный газ близким к идеальному, следует воспользоваться иным, не связанным с уравнением Клапейрона признаком идеального газа. Таким признаком является, например, установленная в гл. 2 независимость внутренней энергии идеального газа от объема (закон Джоуля).

²⁾ Цена градуса в идеально-газовой шкале может быть выбрана любой — свойства шкалы от этого не изменяются, т.е. идеально-газовая шкала может быть и стоградусной шкалой Цельсия, и шкалой Фаренгейта, и шкалой Реомюра, и шкалой Ренкина, и любой другой равномерной (линейной) шкалой.

В цикле I из источника с температурой ϑ_1 (горячий источник в этом цикле) отбирается теплота Q_1 , а источнику с температурой ϑ_2 (холодный источник в этом цикле) передается теплота Q_2 . В цикле II отбирается из источника с температурой ϑ_2 (для цикла II этот источник будет уже играть роль горячего источника) то же самое количество теплоты Q_2 , которое этот источник получит в результате осуществления цикла I; теплоту, передаваемую источнику с температурой ϑ_3 (холодный источник в этом цикле), обозначим Q_3 . Наконец, в цикле III из горячего источника с температурой ϑ_1 отбирается та же, что и в цикле I, теплота Q_1 ; теплоту, передаваемую в этом цикле холодному источнику с температурой ϑ_3 , обозначим Q_4 . По аналогии с (3.50) имеем:

для цикла I

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \quad (3.51)$$

для цикла II

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\vartheta_2, \vartheta_3); \quad (3.52)$$

для цикла III

$$\frac{Q_1}{Q_4} = f(\vartheta_1, \vartheta_3). \quad (3.53)$$

Совместно осуществляемые циклы I и II можно рассматривать как комбинированный обратимый цикл, осуществляемый между теми же, что и для цикла III, источниками теплоты с температурами ϑ_1 и ϑ_3 . Термический КПД этого цикла, очевидно, равен:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{I-II}} = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1}. \quad (3.54)$$

В свою очередь термический КПД цикла III равен:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{III}} = \frac{Q_1 - Q_4}{Q_1}. \quad (3.55)$$

В § 3.6 показано, что термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, равен термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между теми же источниками теплоты.

Из этого следует, что термический КПД рассмотренного комбинированного обратимого цикла равен термическому КПД обратимого цикла III. Но, как видно из (3.54) и (3.55), это возможно лишь в том случае, когда

$$Q_3 = Q_4. \quad (3.56)$$

Деля (3.53) на (3.52) и учитывая при этом условие (3.56), получаем:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}. \quad (3.57)$$

В то же время в соответствии с (3.50) $Q_1/Q_2 = f(\vartheta_1, \vartheta_2)$. Из сравнения этого выражения и уравнения (3.57) видно, что

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)},$$

но это возможно только при

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\psi(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_2)},$$

т.е. значения функций $\psi(\vartheta_1)$ и $\psi(\vartheta_2)$ не должны зависеть от температуры ϑ_3 .

Следовательно,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)}$$

и выражение (3.41) для термического КПД обратимого цикла Карно может быть записано в следующем виде:

$$\eta_{\tau} = 1 - \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)}. \quad (3.58)$$

Для обратимого цикла Карно, осуществляемого в бесконечно малом интервале температур, т.е. при $\vartheta_1 = \vartheta_2 + d\vartheta$, уравнение (3.58) принимает вид:

$$\eta_{\tau} = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi(\vartheta_1) - \psi(\vartheta_1 - d\vartheta)}{\psi(\vartheta_1)}. \quad (3.59)$$

Разложим $\psi(\vartheta_1 - d\vartheta)$ в ряд Тейлора:

$$\psi(\vartheta_1 - d\vartheta) = \psi(\vartheta_1) - \psi'(\vartheta_1) d\vartheta + \frac{\psi''(\vartheta_1)}{2} d\vartheta^2 - \dots \quad (3.60)$$

Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, из (3.59) получаем:

$$\eta_{\tau} = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi'(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_1)} d\vartheta. \quad (3.61)$$

Поскольку температура ϑ_1 выбирается совершенно произвольно, будем в дальнейшем обозначать ее просто ϑ .

Введем также следующее обозначение:

$$\frac{\psi'(\vartheta)}{\psi(\vartheta)} = F(\vartheta). \quad (3.62)$$

С учетом (3.62) получим из (3.61) для обратимого цикла Карно, осуществляемого в бесконечно малом интервале температур:

$$\eta_{\tau} = \frac{dQ}{Q} = F(\vartheta) d\vartheta. \quad (3.63)$$

Это дифференциальное уравнение однозначно связывает между собой термический КПД обратимого цикла Карно и температуру ϑ . Температура ϑ , определяемая из соотношения (3.63) по значению η_{τ} обратимого цикла Карно, носит название *термодинамической температуры*. Поскольку значение η_{τ} для обратимого цикла Карно не зависит от свойств рабочего тела, следовательно, и термодинамическая температура ϑ , определяемая по η_{τ} , также не зависит от свойств рабочего тела (термометрического вещества).

Интегрируя уравнение (3.63), получаем:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} F(\vartheta) d\vartheta, \quad (3.64)$$

где ϑ_0 — некоторая постоянная температура, а Q_0 — соответствующее этой температуре значение Q .

Из уравнения (3.64) следует, что, пользуясь термическим КПД обратимого двигателя, работающего по циклу Карно¹⁾, можно ввести произвольное число термодинамических температурных шкал в соответствии с выбором функции $F(\vartheta)$ и некоторой определенной температуры ϑ_0 , приписываемой выбранному тепловому состоянию.

Кельвин предложил выбрать $F(\vartheta)$ таким образом, чтобы температурные интервалы шкалы были пропорциональны приращениям η_τ ; как видно из (3.63), в этом случае функцию $F(\vartheta)$ следует положить равной некоторой постоянной величине

$$F(\vartheta) = b. \quad (3.65)$$

С учетом этого получаем из (3.64):

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = b(\vartheta - \vartheta_0). \quad (3.66)$$

Выберем теперь некоторые термодинамические температуры ϑ_1 и ϑ_2 , которым соответствуют величины Q_1 и Q_2 в уравнении (3.66):

$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = b(\vartheta_1 - \vartheta_0); \quad (3.67)$$

$$\ln \frac{Q_2}{Q_0} = b(\vartheta_2 - \vartheta_0). \quad (3.68)$$

Пусть разность температур $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ будет равна точно выбранному интервалу температур n° , т.е.

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = n^\circ \quad (3.69)$$

(например, разность между температурой кипения воды и температурой таяния льда).

Вычитая (3.68) из (3.67), получаем:

$$\ln \frac{Q_1}{Q_2} = b(\vartheta_1 - \vartheta_2), \quad (3.70)$$

отсюда с учетом (3.69)

$$b = \frac{\ln \frac{Q_1}{Q_2}}{n^\circ}. \quad (3.71)$$

Подставляя значение b в уравнение (3.66), получаем для термодинамической температуры ϑ :

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\ln \frac{Q}{Q_0}}{\ln \frac{Q_1}{Q_2}} n^\circ. \quad (3.72)$$

¹⁾ Очевидно, что фигурирующая в (3.64) величина Q/Q_0 связана с термическим КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между температурами ϑ и ϑ_0 , следующим образом: по определению

$$\eta_\tau = \frac{Q - Q_0}{Q},$$

отсюда

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{1 - \eta_\tau}.$$

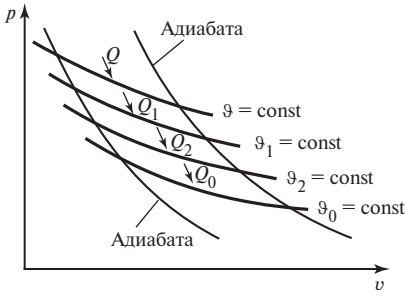


Рис. 3.12

Количества теплоты Q , Q_0 , Q_1 и Q_2 представляют собой теплоты изотермического расширения любого рабочего вещества между двумя произвольными адиабатами обратимого цикла Карно (рис. 3.12). Иными словами, для обратимого цикла Карно, осуществляемого в интервале температур $\vartheta - \vartheta_0$, величина Q — теплота, подводимая к рабочему телу от горячего источника при температуре ϑ , а величина Q_0 — теплота, отводимая от рабочего тела к холодному источнику при температуре ϑ_0 . Аналогично Q_1 и Q_2 — подводимая и отводимая теплота в обратимом цикле Карно, осуществляемом в интервале температур $\vartheta_1 - \vartheta_2$. Значения Q_1 , Q_2 , Q_0 и Q , вообще говоря, могут быть определены экспериментально. Зная Q_1 , Q_2 , Q_0 и Q , можно для любого текущего значения Q с помощью уравнения (3.72) определить значение ϑ по этой шкале.

Термодинамическая температурная шкала, определяемая уравнением (3.72), носит название логарифмической шкалы.

Если при оценке величины градуса такой шкалы требуется иметь 100° в основном интервале от точки таяния льда до точки кипения воды, то следует принять температуру ϑ_1 равной температуре таяния льда и ϑ_2 — равной температуре кипения воды, а разность этих температур считать равной 100° :

$$n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ.$$

Что касается выбора постоянной величины ϑ_0 , то Кельвин положил $\vartheta_0 = 0$, т.е. принял эту температуру также равной температуре таяния льда. Таким образом, соотношение (3.72) для температуры приобретает следующий вид:

$$\vartheta = \frac{\ln \frac{Q}{Q_0}}{\ln \frac{Q_1}{Q_2}} 100. \quad (3.73)$$

Очевидно, что при температуре $\vartheta < \vartheta_0$ имеем $Q < Q_0$; значит, величина $\ln(Q/Q_0)$, а следовательно, и ϑ становятся отрицательной. При $Q \rightarrow 0$ температура $\vartheta \rightarrow -\infty$; при $Q \rightarrow \infty$ соответственно $\vartheta \rightarrow \infty$.

Таким образом, по логарифмической шкале температура (обозначаемая $^\circ L$) может изменяться в следующих пределах:

$$-\infty < \vartheta^\circ L < \infty. \quad (3.74)$$

Для характеристики логарифмической термодинамической шкалы в табл. 3.1 приведен переход от широко распространенной обычной равномерной термодинамической температурной шкалы (она подробно описана ниже) к логарифмической шкале. Как видно из этой таблицы, численно логарифмическая шкала

Таблица 3.1. Переход от абсолютной термодинамической температурной шкалы к логарифмической термодинамической шкале

ϑ , К	ϑ , $^\circ L$	ϑ , К	ϑ , $^\circ L$	ϑ , К	ϑ , $^\circ L$
∞	∞	373,15	100	0,1	-2536
1 000 000	2630	273,15	0	0,01	-3274
100 000	1892	100	-322	0,001	-4012
10 000	1154	10	-1060	0	$-\infty$
1000	416	1	-1798		

совершенно не соответствует давно принятой обычной шкале, поэтому она не получила распространения.

Термодинамическая шкала Кельвина. Значительно более удобная термодинамическая шкала может быть получена при выборе температурной функции $F(\vartheta)$ в виде

$$F(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta + \vartheta_0}, \quad (3.75)$$

где ϑ_0 — некоторая постоянная температура.

Подставляя эту функцию в уравнение (3.64) и интегрируя, получаем:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \ln \frac{\vartheta + \vartheta_0}{2\vartheta_0}, \quad (3.76)$$

отсюда

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\vartheta + \vartheta_0}{2\vartheta_0}. \quad (3.77)$$

Из этого соотношения следует:

$$\vartheta = 2\vartheta_0 \frac{Q}{Q_0} - \vartheta_0, \quad (3.78)$$

или, что то же самое,

$$\vartheta = \frac{2\vartheta_0(Q - Q_0)}{Q_0} + \vartheta_0. \quad (3.79)$$

Для температур ϑ_1 и ϑ_2 , которым соответствуют теплоты Q_1 и Q_2 , получаем из (3.77)¹⁾:

$$Q_1 = Q_0 \frac{\vartheta_1 + \vartheta_0}{2\vartheta_0}; \quad (3.80)$$

$$Q_2 = Q_0 \frac{\vartheta_2 + \vartheta_0}{2\vartheta_0}. \quad (3.81)$$

Вычитая (3.81) из (3.80), имеем:

$$Q_1 - Q_2 = \frac{Q_0(\vartheta_1 - \vartheta_2)}{2\vartheta_0}. \quad (3.82)$$

Пусть, как и прежде, разность температур $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ будет равна точно выбранному интервалу температур n° , т.е. $\vartheta_1 - \vartheta_2 = n^\circ$. Тогда из (3.82) следует:

$$\frac{2\vartheta_0}{Q_0} = \frac{n^\circ}{Q_1 - Q_2}. \quad (3.83)$$

Подставляя эту величину в (3.79), получаем для термодинамической температуры ϑ :

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{Q - Q_0}{Q_1 - Q_2} n^\circ. \quad (3.84)$$

Термодинамическая шкала, определяемая уравнением (3.84), носит название термодинамической шкалы Кельвина.

¹⁾ Смысл величин Q, Q_0, Q_1 и Q_2 , разумеется, тот же, что и в случае логарифмической шкалы.

Из выражения для термического КПД цикла Карно, осуществляемого в интервале температур $\vartheta - \vartheta_0$,

$$\eta_{\text{т}} = \frac{Q - Q_0}{Q}, \quad (3.85)$$

следует, что своего максимального значения ($\eta_{\text{т}} = 1$) термический КПД цикла Карно достигает в том случае, когда теплота, передаваемая холодному источнику (Q_0), будет равна нулю. Поскольку термический КПД цикла не может быть больше единицы¹⁾, теплота, передаваемая холодному источнику в обратимом цикле Карно, не может иметь значения $Q_0 < 0$. Следовательно, в природе не существует изотермы, лежащей ниже изотермы ϑ_0 , соответствующей теплоте $Q_0 = 0$. Температуру, соответствующую этой изотерме, называют температурой абсолютного нуля:

$$\vartheta_0 = 0. \quad (3.86)$$

Величине ϑ_0 можно приписывать любые положительные значения, тогда как значения $\vartheta_0 < 0$ в соответствии со сказанным выше лишены физического смысла.

Если положить $\vartheta_0 = 0$, то уравнение (3.84) примет вид:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2} n^\circ. \quad (3.87)$$

Приняв, как и ранее, $n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ$, из (3.87) получим:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2} 100^\circ. \quad (3.88)$$

Термодинамическую шкалу Кельвина, определяемую этим уравнением, называют абсолютной термодинамической шкалой (шкалой Кельвина, К).

Из (3.88) очевидно, что

$$\vartheta_2 = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} 100^\circ. \quad (3.89)$$

Из (3.88) и (3.89) получаем, К:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_2} \vartheta_2, \quad (3.90)$$

т.е. для того чтобы определить (измерить) любую температуру ϑ по абсолютной шкале, надо знать значение ϑ_2 , т.е. экспериментально определить, насколько ϑ_2 отстоит от температуры абсолютного нуля, $\vartheta_0 = 0$ К.

Как показывает эксперимент, точка таяния льда ϑ_2 оказывается равной²⁾ 273,15 К.

Температуру по абсолютной термодинамической шкале будем в дальнейшем обозначать T . Как следует из изложенного выше, величина T может быть положительной или равной нулю.

¹⁾ Это означало бы нарушение первого закона термодинамики.

²⁾ Можно показать, что если заранее задан интервал $n^\circ = 100^\circ$, то температура ϑ_2 не может выбираться произвольно. Наоборот, если заранее приписать произвольное значение температуре ϑ_2 , то интервал температур $\vartheta_1 - \vartheta_2$ вовсе не будет равен 100° .

Подобно абсолютной шкале легко определить 100-градусную термодинамическую шкалу (шкала Цельсия, °C): если положим, что $\vartheta_0 = \vartheta_2 = 0$, то (поскольку в этом случае $Q_0 = Q_2$) из уравнения (3.84) получим:

$$\vartheta, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{Q - Q_2}{Q_1 - Q_2} 100 \text{ }^\circ. \quad (3.91)$$

Если $\vartheta = \vartheta_1$, то в этом уравнении $Q = Q_1$ и $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, как и следовало ожидать (поскольку интервал между ϑ_1 и ϑ_2 по условию разбит на сто градусов).

Из сказанного выше очевидно, что $\vartheta \text{ }^\circ\text{C} = \vartheta \text{ K} - 273,15$.

Температуру, определяемую в градусах Цельсия, будем обозначать t .

Сопоставление термодинамической и идеально-газовой шкал. Сравним теперь температуру по термодинамической шкале, определяемую соотношением (3.88), с температурой по идеально-газовой шкале. Обозначая в дальнейших рассуждениях температуру по идеально-газовой шкале через T^* , имеем в соответствии с уравнением Клапейрона (которое, как отмечено выше, служит для определения идеально-газовой температурной шкалы):

$$pv = RT^*. \quad (3.92)$$

С другой стороны, используя термодинамическую температуру T , можно записать для идеального газа:

$$pv = f(T). \quad (3.93)$$

В соответствии с уравнением (2.34) имеем для идеального газа:

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

Ниже, в гл. 4, будет выведено следующее дифференциальное уравнение:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p;$$

пока читателю придется принять это уравнение на веру.

С учетом (2.34) получаем отсюда, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}. \quad (3.94)$$

Дифференцируя уравнение (3.93) по температуре при условии $v = \text{const}$, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{df(T)}{dT}; \quad (3.95)$$

подставляя сюда значение $(\partial p/\partial T)_v$ из уравнения (3.94), имеем:

$$pv = T \frac{df(T)}{dT}. \quad (3.96)$$

Сравнивая уравнения (3.93) и (3.96), получаем:

$$f(T) = T \frac{df(T)}{dT}.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение, получаем

$$\ln f(T) = \ln T + \text{const}, \quad (3.97)$$

откуда

$$f(T) = \chi T, \quad (3.98)$$

где χ — некоторая постоянная.

Найдем теперь значение постоянной χ . Подставляя значение $f(T)$ из уравнения (3.98) в уравнение (3.93), получаем для идеального газа:

$$pv = \chi T. \quad (3.99)$$

Это соотношение представляет собой уравнение состояния идеального газа, в котором фигурирует температура по термодинамической шкале.

С другой стороны [см. (3.92)], то же самое уравнение состояния, но с использованием температуры по идеально-газовой шкале имеет вид:

$$pv = RT^*.$$

Из (3.92) и (3.99) очевидно, что

$$T^* = \frac{\chi}{R} T. \quad (3.100)$$

В соответствии с этим соотношением для двух основных температур — таяния льда и кипения воды — имеем:

$$T_{\text{пл}}^* = \frac{\chi}{R} T_{\text{пл}}; \quad (3.101)$$

$$T_{\text{кип}}^* = \frac{\chi}{R} T_{\text{кип}}. \quad (3.102)$$

По обеим шкалам в соответствии с выбранным нами условием

$$T_{\text{кип}}^* - T_{\text{пл}}^* = T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}} = 100. \quad (3.103)$$

Из (3.101) и (3.102) следует:

$$T_{\text{кип}}^* - T_{\text{пл}}^* = \frac{\chi}{R} (T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}). \quad (3.104)$$

Сравнивая (3.103) и (3.104), видим, что

$$\frac{\chi}{R} = 1 \quad (3.105)$$

и, таким образом,

$$T^* = T, \quad (3.106)$$

т.е. температура, измеренная по идеально-газовой шкале, совпадает с абсолютной термодинамической температурой, измеряемой по шкале, которая определяется уравнением (3.88)¹⁾.

Этот вывод имеет большое значение: очевидно, что все соотношения, полученные ранее для температур, измеряемых по идеально-газовой шкале, будут справедливы и для термодинамических температур. Поэтому будем обозначать термодинамическую температуру тем же символом T , который до сих пор применялся для обозначения идеально-газовой температуры. При этом следует иметь в виду, что всюду в дальнейшем мы будем пользоваться только термодинамической температурой (хотя обозначение и сохраняется прежним). Как увидим

¹⁾ Температуру в идеально-газовой шкале можно отсчитывать не только в градусах Цельсия или в Кельвинах, но и в других единицах: свойства шкалы не изменяются с изменением цены деления шкалы. В отдельных странах находят применение шкалы Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$), Ренкина ($^{\circ}\text{Ra}$) и Реомюра ($^{\circ}\text{R}$), уже упоминавшиеся в § 1.1; эти шкалы различаются только выбором вида функций. Переход от одной шкалы к другой производится обычным математическим пересчетом. В отличие от шкалы Цельсия у шкал Фаренгейта и Реомюра интервал от точки таяния льда до точки кипения воды делится не на 100 частей, а соответственно на 180 и 80 частей. Кроме того, точка таяния льда по шкале Фаренгейта соответствует температуре 32°F . Шкала Ренкина является абсолютной шкалой, подобной шкале Кельвина; значения температуры по шкале Ренкина равны $9/5$ значений температуры по шкале Кельвина. Таким образом, основной температурный интервал по шкале Ренкина, так же как и по шкале Фаренгейта, делится на 180 частей. Соотношения для пересчета значений температуры по шкале Фаренгейта, Ренкина и Реомюра в значения по шкале Цельсия и обратно приведены в табл. 1.1.

ниже, именно термодинамическая температура фигурирует в так называемом объединенном уравнении первого и второго законов термодинамики и во всех соотношениях, основанных на этом уравнении.

Подчеркнем еще раз, что хотя численно термодинамическая и идеально-газовая шкалы, как показано, абсолютно идентичны, с качественной точки зрения между ними существует принципиальная разница: *термодинамическая шкала является единственной температурной шкалой, не зависящей от свойств термометрического вещества в отличие от всех других шкал, в том числе и от идеально-газовой.*

Точное воспроизведение термодинамической температурной шкалы, так же как и точное воспроизведение идеально-газовой шкалы, сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями.

Осуществление термодинамической шкалы непосредственно по уравнению (3.90) или (3.91) практически было бы неточным, поскольку измерение термодинамической температуры сводилось бы к измерениям количества теплоты, подводимой или отводимой в изотермических процессах; такие измерения — операция весьма неточная.

Термодинамическую температурную шкалу можно в принципе осуществить и другими способами, используя для этого различные термодинамические закономерности.

В частности, для интервала температур от 3 до 1235 К используется метод газового термометра (т.е. осуществление идеально-газовой шкалы, идентичной термодинамической шкале). Для температур ниже 3 и выше 1235 К (точка затвердевания серебра) используются другие методы, рассмотрение которых не входит в задачи этой книги.

Международные практические температурные шкалы. Измерение термодинамической температуры каждым из этих методов связано с многими трудностями. В самом деле, например, газовые термометры, используемые для измерения температуры по идеально-газовой шкале, представляют собой громоздкие¹⁾, сложные устройства, крайне неудобные для использования в экспериментальной практике, тем более что, как уже отмечалось выше, в показаниях таких термометров нужно вносить многочисленные поправки на неидеальность газа и др. В связи с этими трудностями VII Международная конференция мер и весов в 1927 г. приняла легко реализуемую в практике экспериментальных исследований так называемую международную практическую шкалу температур (МПТШ-27).

По сути дела, любая практическая температурная шкала представляет собой совокупность так называемых реперных точек (т.е. легко реализуемых состояний того или иного вещества, температура которых точно известна) и интерполяционных формул, дающих значение температуры по показанию термометра. Так, для обычной равномерной стоградусной шкалы ртутного стеклянного термометра используются две реперные точки — точка плавления льда (0 °С) и точка кипения воды (100 °С); интерполяционная формула, связывающая высоту столбика ртути в этом термометре с измеряемой температурой, весьма проста:

$$z_t = z_0(1 + At);$$

здесь z_0 и z_t — высота столбика ртути соответственно при 0 °С и при измеряемой температуре t . Это уравнение имеет два постоянных коэффициента — z_0 и A . Для определения этих коэффициентов и нужны реперные точки; число реперных точек, необходимых для установления той или иной практической шкалы, определяется именно числом коэффициентов используемой интерполяционной формулы. В частности, для упоминавшейся равномерной стоградусной шкалы ртутного термометра постоянная z_0 определяется по реперной точке 0 °С, а постоянная A , как нетрудно установить

¹⁾ Для того чтобы газ, используемый в таком термометре, реальный по своим свойствам, был возможно ближе к идеальному, его давление должно быть весьма малым и, следовательно, его удельный объем — весьма большим.

из приведенного выше соотношения $z_t = f(t)$, определяется по известным величинам z_0 и z_{100} (высота столбика в реперной точке 100 °С) следующим образом:

$$A = \frac{z_{100} - z_0}{100z_0}.$$

В качестве реперных точек при построении различных температурных шкал использовались или используются (помимо упомянутых выше точек плавления льда и кипения воды при атмосферном давлении), например, так называемые тройные точки воды, неона, кислорода, аргона, ртути, точки затвердевания индия, олова, цинка, алюминия, серебра, золота и др. Численные значения температуры, соответствующие каждой реперной точке, строго установлены с помощью газового термометра (как уже отмечалось ранее, термодинамическая температурная шкала — это было показано еще Кельвином — нуждается в одной реперной точке).

Международная практическая температурная шкала, принятая в 1927 г., как указывалось выше, была весьма удобна в экспериментальной практике. В частности, в интервале температур от $-182,97$ °С (точка кипения жидкого кислорода при атмосферном давлении) до 660 °С эта шкала была основана на показаниях стандартного платинового термометра сопротивления¹⁾. Международная температурная шкала была построена так (т.е. эмпирические уравнения для температурной зависимости электрического сопротивления платинового термометра были подобраны таким образом²⁾), чтобы она возможно более точно совпадала со стоградусной термодинамической шкалой (на уровне достигнутой к тому времени точности измерений с помощью газового термометра).

Многолетние тщательные исследования и развитие соответствующей измерительной техники позволили метрологам повысить точность экспериментального осуществления термодинамической температурной шкалы и на этой основе установить значения отклонений международной температурной шкалы ($T_{\text{межд}}$) от термодинамической температурной шкалы (T). В частности, в 1948 г. на IX Генеральной конференции мер и весов, принявшей новую международную температурную шкалу (МПТШ-48), было согласовано эмпирическое уравнение, дающее связь между температурами, измеренными по международной шкале, в виде $T - T_{\text{межд}} = f(T_{\text{межд}})$.

В последние десятилетия значения этих отклонений были несколько уточнены по сравнению с результатами, даваемыми упомянутым уравнением. В настоящее время действующей является Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90), принятая Международным комитетом мер и весов в 1989 г. Эта шкала выбрана таким образом, чтобы температура, измеренная по этой шкале, была близка к термодинамической температуре и разности между ними оставались в пределах современной погрешности измерений.

Важно подчеркнуть, что во всех термодинамических соотношениях, как уже отмечалось, фигурирует термодинамическая температура, а во всех точных экспериментальных исследованиях температура измеряется с помощью приборов, градуированных по международной шкале. В этой связи следует отчетливо представлять себе, что если при расчете по тем или иным термодинамическим уравнениям используются экспериментальные данные, то, строго говоря, при этих расчетах в уравнения следует подставлять не экспериментально измеренную температуру (международная шкала), а термодинамическую температуру; понятно, что эта термодинамическая температура T может быть подсчитана по экспериментально измеренной температуре $T_{\text{межд}}$ с помощью соотношения $T = T_{\text{межд}} + \Delta$, где поправка Δ определяется упомянутыми выше

¹⁾ Как видим, свойства этой нетермодинамической шкалы опять-таки «привязаны» к свойствам конкретного термометрического вещества — платины.

²⁾ В соответствии с положением о действующей в настоящее время международной температурной шкале 1990 г. эта шкала реализуется с помощью платинового термометра сопротивления в несколько ином интервале температур — от $-259,347$ (тройная точка водорода) до $961,78$ °С (точка затвердевания серебра). При более высоких температурах международная температурная шкала основывается на законе излучения Планка. Более сложным путем реализуется температурная шкала при температурах ниже тройной точки водорода.

поправочными уравнениями. Эта поправка Δ весьма мала, поэтому в тех случаях, когда мы имеем дело с относительно (по сравнению со значением Δ) неточными экспериментальными данными (а таких случаев подавляющее большинство), можно не учитывать этой разницы между T и $T_{\text{межд}}$, поскольку ее значение будет лежать за пределами погрешности экспериментальных данных.

Однако в тех случаях, когда мы имеем дело с особо точными, прецизионными экспериментальными данными (такими, например, как наиболее точные данные по удельным объемам водяного пара, находящегося в равновесии с кипящей водой) и в особенности с точными термодинамическими расчетами, где фигурируют производные различных величин по температуре, пренебрежение разницей между T и $T_{\text{межд}}$ в расчетах по термодинамическим уравнениям может привести к погрешностям, соизмеримым с погрешностью собственно экспериментальных данных. Это важное обстоятельство всегда следует учитывать в практике термодинамических исследований (особенно в будущем, по мере повышения точности экспериментальных исследований).

В заключение следует отметить, что использование различных термодинамических закономерностей позволило разработать различные методы введения поправок к любым практическим температурным шкалам для приведения этих шкал к термодинамической шкале, т.е. для построения термодинамической шкалы по той или иной практической шкале (например, по шкале газового термометра).

3.6. Энтропия

к оглавлению Главы 3

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых важных свойств обратимых циклов.

Термический КПД обратимого цикла Карно определяется соотношением

$$\eta_{\text{T}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

а в наиболее общем виде, по определению, термический КПД любого цикла

$$\eta_{\text{T}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Отсюда следует, что для обратимого цикла Карно

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (3.107)$$

или, что то же самое,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (3.108)$$

В общем виде это соотношение может быть записано так:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.109)$$

Следует напомнить, что, как было отмечено в § 3.1 (с. 52), знак минус перед величиной Q_2 в соотношениях (3.8) и (3.9) был поставлен лишь «для наглядности». Вместе с тем и без этого понятно, что в соответствии с принятой нами системой знаков (с. 34) по отношению к рабочему телу величина Q_2 в прямом цикле всегда отрицательна, поскольку Q_2 — теплота, отводимая от рабочего тела (в обратном цикле знаки у Q_1 и Q_2 меняются местами). С учетом этого обстоятельства очевидно, что уравнение (3.109) записано в наиболее общей форме; при этом знаки у Q_1 и Q_2 всегда различны.

Последнее соотношение можно записать в виде

$$\sum \frac{Q}{T} = 0. \quad (3.110)$$

Рассмотрим произвольный обратимый цикл. Напомним, что для его осуществления необходимо иметь бесконечно большое число источников теплоты. Напомним также, что, как показано в § 3.4, любой обратимый цикл можно представить себе состоящим из множества элементарных циклов Карно (см. рис. 3.9), каждый из которых связан со своим горячим источником, от которого он получает теплоту ΔQ_1 , и своим холодным источником, которому он отдает теплоту ΔQ_2 . С учетом уравнения (3.109) для каждого из этих элементарных циклов (обозначим общее их число n) можно написать:

1-й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{\Delta Q_2^{(1)}}{T_2^{(1)}} = 0;$$

2-й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(2)}}{T_1^{(2)}} + \frac{\Delta Q_2^{(2)}}{T_2^{(2)}} = 0;$$

.....

n -й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(n)}}{T_1^{(n)}} + \frac{\Delta Q_2^{(n)}}{T_2^{(n)}} = 0.$$

Суммируя эти соотношения, получаем:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} = 0, \quad (3.111)$$

или, по аналогии с (3.110),

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = 0. \quad (3.112)$$

В пределе, если рассматривать бесконечно малые циклы,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = \oint \frac{dQ}{T}, \quad (3.113)$$

отсюда в соответствии с (3.112) получаем:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (3.114)$$

Интеграл уравнения (3.114) носит название интеграла Клаузиуса. Уравнение (3.114) показывает, что для любого обратимого цикла интеграл Клаузиуса равен нулю.

Выясним свойства выражения, стоящего под интегралом. Введем для подинтегральной функции следующее обозначение:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.115)$$

Тогда уравнение (3.114) примет вид:

$$\oint dS = 0. \quad (3.116)$$

Вспомним, что аналогичным свойством обладает круговой интеграл от величины dU (где U — внутренняя энергия), подробно рассмотренный в § 2.4, — он также равен нулю. Методом, аналогичным тому, который был использован в § 2.4, можно показать, что значение криволинейного интеграла $\int_{(I)} dS$, взятого по

любому пути между двумя произвольными состояниями A и B (рис. 3.13), не зависит от пути, по которому осуществляется процесс, а зависит только от конечных состояний, между которыми этот процесс осуществляется.

Рассмотрим для этого два цикла, изображенных на рис. 3.14: $A-a-B-c-A$ и $A-b-B-c-A$. Очевидно, что для цикла $A-a-B-c-A$ интеграл Клаузиуса можно представить в виде суммы двух криволинейных интегралов:

$$\oint dS = \int_{(AaB)} dS + \int_{(BcA)} dS, \quad (3.117)$$

аналогично для цикла $A-b-B-c-A$

$$\oint dS = \int_{(AbB)} dS + \int_{(BcA)} dS. \quad (3.118)$$

С учетом (3.116) можно записать:

$$\int_{(AaB)} dS + \int_{(BcA)} dS = 0; \quad (3.119)$$

$$\int_{(AbB)} dS + \int_{(BcA)} dS = 0. \quad (3.120)$$

Вычитая (3.120) из (3.119), получаем:

$$\int_{(AaB)} dS = \int_{(AbB)} dS.$$

Повторяя эти рассуждения для любого другого пути осуществления процесса изменения состояния системы между A и B , получаем, разумеется, тот же результат. Отсюда очевидно, что

$$\int_{(AaB)} dS = \int_{(AbB)} dS = \dots = \int_A^B dS = S_B - S_A, \quad (3.121)$$

т.е. интеграл $\int_{(I)} dS$ зависит только от конечных состояний, между которыми осуществляется процесс.

Таким образом, подынтегральная функция S , подобно внутренней энергии и энтальпии, является функцией состояния — она однозначно определяется параметрами состояния. Напомним также, что, как отмечено в § 2.4, дифференциал функции состояния является полным дифференциалом.

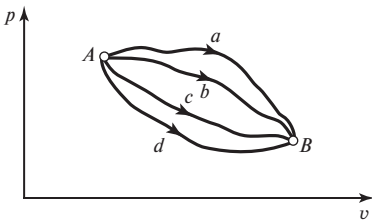


Рис. 3.13

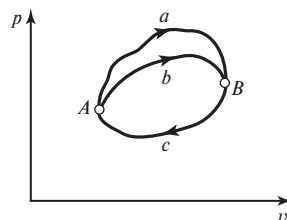


Рис. 3.14

Теплота (так же как и работа) является функцией процесса — количество теплоты, подведенной к системе (или отведенной от нее) в процессе, осуществляемом между двумя произвольными состояниями, зависит от того, по какому пути осуществляется этот процесс. Как и у всякой функции процесса, дифференциал количества теплоты dQ не является полным дифференциалом¹⁾. Вместе с тем из сказанного следует, что этот же дифференциал dQ , будучи умноженным на $1/T$, превращается в полный дифференциал $dS = dQ/T$. Таким образом, величина $1/T$ является интегрирующим множителем для дифференциала количества теплоты (напомним, что в математике интегрирующим множителем называют такую функцию μ , при умножении на которую величина dX , не являющаяся полным дифференциалом, обращается в полный дифференциал $dY = \mu dX$. Как известно из математики, в случае двух переменных для любого выражения, не являющегося полным дифференциалом, всегда может быть найден интегрирующий множитель).

Введенная Клаузиусом функция S носит название энтропии²⁾.

Энтропия является экстенсивным свойством и подобно другим экстенсивным величинам обладает свойством аддитивности. Величина

$$s = S/G, \quad (3.122)$$

называемая удельной энтропией, представляет собой энтропию единицы массы вещества.

Подобно любой другой функции состояния удельная энтропия системы может быть представлена в виде функции любых двух параметров состояния x, y :

$$s = f(x, y), \quad (3.123)$$

где в качестве x и y могут фигурировать p и v , p и T и т.д.

Методы вычисления энтропии вещества с помощью других термических величин подробно рассмотрены в гл. 4 и 6.

Как видно из определения энтропии [уравнение (3.115)], она имеет размерность единицы теплоты, деленной на единицу температуры. Наиболее употребительная единица измерения энтропии — Дж/К. Единицы измерения удельной энтропии — Дж/(кг · К), кДж/(кг · К), иногда еще используется ккал/(кг · К) и т.д. Таким образом, размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Начало отсчета энтропии для чистого вещества и для смеси веществ, не вступающих между собой в химическую реакцию, может быть выбрано произвольно, подобно тому как произвольно выбирается начало отсчета внутренней энергии; при рассмотрении различных термодинамических процессов нас будет интересовать изменение энтропии в этих процессах, т.е. разность энтропии в точках начала и конца процесса, которая, естественно, никак не зависит от выбора начала отсчета энтропии.

Из соотношения (3.115) видно, что энтропия системы в различных обратимых процессах может и возрастать, и убывать: поскольку температура T всегда положительна, то из (3.115) следует, что при подводе теплоты к системе ($dQ > 0$) энтропия последней возрастает ($dS > 0$), а при отводе теплоты ($dQ < 0$) — убывает ($dS < 0$).

Из (3.115) следует, что в обратимом процессе изменения состояния тела от начального состояния 1 до конечного состояния 2 энтропия тела изменяется на

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (3.124)$$

¹⁾ Это подробно рассматривается в § 4.1.

²⁾ Термин энтропия (от греческого *εντροπειν* — превращение) введен Клаузиусом в 1865 г.

Подсчитаем, например, изменение энтропии 10 кг воды при нагревании от $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ до $T_2 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении; теплоемкость воды в этом интервале температур в первом приближении считаем не зависящей от температуры и равной $4,19\text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Поскольку

$$dQ = Gc_p dT,$$

то из (3.124) получаем, вынося G и c_p за знак интеграла:

$$S_2 - S_1 = Gc_p \ln(T_2/T_1),$$

или

$$S_2 - S_1 = 10 \cdot 4,19 \ln \frac{60 + 273,15}{20 + 273,15} = 5,40\text{ кДж}/\text{К}.$$

Таким образом, энтропия этого количества воды в процессе нагревания возросла на $5,40\text{ кДж}/\text{К}$.

Если же рассмотреть обратную задачу, т.е. задачу об изменении энтропии этого количества воды при охлаждении от $T_1 = 60\text{ }^\circ\text{C}$ до $T_2 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, то очевидно, что в результате вычислений получим:

$$S_2 - S_1 = -5,40\text{ кДж}/\text{К};$$

на это значение уменьшается [так как $T_2 < T_1$ и, следовательно, $\ln(T_2/T_1) < 0$] энтропия 10 кг воды в процессе охлаждения.

Следует подчеркнуть, что мы рассматриваем в данном случае изменение энтропии охлаждаемой или нагреваемой воды, не интересуясь пока, как изменяется энтропия того тела, от которого вода получает (или которому отдает) эту теплоту, и как в этой связи изменяется энтропия термодинамической системы, включающей в себя рассматриваемую воду и то тело, с которым она обменивается теплотой.

Следует особо подчеркнуть одно важное обстоятельство. Понятие об энтропии введено на основе рассмотрения обратимых циклов (т.е. циклов, состоящих из обратимых процессов). Отсюда очевидно, что соотношение (3.124) позволяет подсчитать изменение энтропии только для обратимого процесса. Казалось бы, это лишает нас возможности использовать соотношение (3.124) для подсчета изменения энтропии в необратимых процессах — ведь уравнение (3.124) неприменимо для необратимого процесса. Однако положение спасает то обстоятельство, что энтропия является функцией состояния: если в каком-либо процессе система проходит несколько состояний от начального состояния 1 (характеризуемого значением энтропии S_1) до конечного состояния 2 (характеризуемого значением S_2), то независимо от того, какой — обратимый или необратимый — процесс осуществляется между этими состояниями, разность энтропий $S_2 - S_1$ одна и та же: она может быть подсчитана по «обратимому» уравнению (3.124)¹⁾. Это важное обстоятельство будет неоднократно использоваться нами в дальнейшем.

T, S -диаграмма. Понятие энтропии позволяет ввести чрезвычайно удобную для анализа циклов тепловых двигателей диаграмму состояний, в которой по оси абсцисс откладывают энтропию, а по оси ординат — абсолютную температуру (рис. 3.15). Изобразим в T, S -диаграмме кривую произвольного процесса I-II.

Из уравнения (3.115) следует, что в обратимом процессе

$$dQ = T dS. \quad (3.125)$$

¹⁾ При том условии, конечно, что между этими состояниями можно хотя бы мысленно осуществить («придумать») обратимый процесс. Именно поэтому в дальнейшем при рассмотрении различных необратимых процессов мы будем подбирать различные обратимые схемы осуществления процессов между теми же состояниями, между которыми осуществляется необратимый процесс. Следует подчеркнуть, что обратимый процесс, переводящий систему из исходного состояния в то же, что и в случае необратимого процесса, конечное состояние, — это, как будет показано в дальнейшем, совершенно иной по сравнению с необратимым процессом, осуществляемым между этими состояниями.

Количество теплоты, подведенной к системе (или отведенной от нее) в обратимом процессе, осуществляемом между состояниями I и II, равно:

$$Q_{I-II} = \int_{S_I}^{S_{II}} T dS. \quad (3.126)$$

Очевидно, что в T, S -диаграмме количество теплоты, полученной (отданной) системой в обратимом процессе, изображается площадью под кривой процесса. На рис. 3.16 в T, S -диаграмме изображен обратимый цикл теплового двигателя. Количество теплоты Q_1 , подведенной к рабочему телу в цикле, изображается площадью под кривой ABC , а количество теплоты Q_2 , отведенной от рабочего тела, — площадью под кривой CDA . Работа, произведенная рабочим телом в цикле, $L_{ц} = Q_1 - Q_2$ изображается площадью, ограниченной замкнутой кривой $ABCD A$.

T, S -диаграмма удобна тем, что в ней наглядно изображаются и количества теплоты, подводимой и отводимой в цикле, и работа, полученная в результате осуществления цикла (или затраченная, если цикл обратный). В T, S -диаграмме видно также, на каких участках цикла к рабочему телу подводится теплота и на каких отводится: процессу обратимого подвода теплоты соответствует увеличение энтропии, а процессу отвода теплоты — уменьшение.

Очевидно, что изотермический процесс в T, S -диаграмме изображается горизонтальной прямой.

Из (3.126) следует, что в изотермическом процессе I-II

$$Q_{I-II} = T(S_{II} - S_I).$$

Из уравнения $dS = dQ/T$ очевидно, что в обратимом адиабатном процессе ($dQ = 0$)

$$dS = 0; \quad (3.127)$$

$$S = \text{const}. \quad (3.128)$$

Поэтому обратимые адиабатные процессы называют также *изоэнтропными*, а кривую этого процесса — *изоэнтропой*, изображаемой в T, S -диаграмме вертикальной прямой.

Следует заметить, что в T, S -диаграмме, как и в любой другой термодинамической диаграмме состояния, могут быть изображены лишь обратимые, равновесные процессы.

Обратимый цикл Карно изображается в T, S -диаграмме прямоугольником $1-2-3-4-1$ (рис. 3.17), ограниченным изотермами $1-2$ ($T_1 = \text{const}$) и $3-4$ ($T_2 = \text{const}$) и обратимыми адиабатами $2-3$ ($S_2 = \text{const}$) и $4-1$ ($S_1 = \text{const}$).

Количество теплоты, подводимой в этом цикле к рабочему телу от горячего источника,

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) \quad (3.129)$$

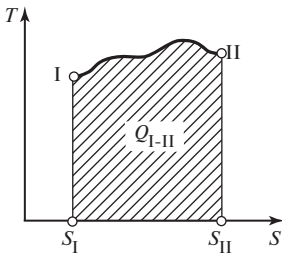


Рис. 3.15

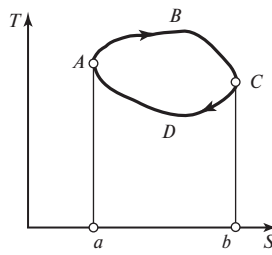


Рис. 3.16

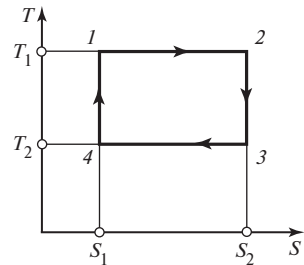


Рис. 3.17

изображается прямоугольником $1-2-S_2-S_1-1$; количество теплоты, отдаваемой холодному источнику,

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1) \quad (3.130)$$

— прямоугольником $3-S_2-S_1-4-3$, а работа цикла $L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2$ — прямоугольником $1-2-3-4-1$.

Из общего выражения для термического КПД цикла

$$\eta_{\text{т}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

получаем для обратимого цикла Карно с учетом (3.129) и (3.130):

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_1(S_1 - S_2) - T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)},$$

или, что то же самое,

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т.е. мы получили результат, который, как и следовало ожидать, совпадает с (3.32).

Использование T, S -диаграммы позволяет легко доказать справедливость следующего утверждения: *термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого при числе источников теплоты больше двух, меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между заданными предельными температурами.*

Сравним произвольный обратимый цикл I с циклом Карно II, протекающим в крайнем температурном интервале цикла I (рис. 3.18).

Опишем вокруг цикла I цикл Карно $1-2-3-4$, назовем его циклом III; тогда

$$\eta_{\text{т}}^{\text{II}} = \eta_{\text{т}}^{\text{III}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{b}{a + b + c + d + e + f}; \quad (3.131)$$

$$\eta_{\text{т}}^{\text{I}} = \frac{Q_1^{\text{I}} - Q_2^{\text{I}}}{Q_1^{\text{I}}} = 1 - \frac{b + e + f}{a + b + e + f}, \quad (3.132)$$

отсюда следует, что

$$\eta_{\text{т}}^{\text{II}} > \eta_{\text{т}}^{\text{I}}. \quad (3.133)$$

Таким образом, в заданном температурном интервале обратимый цикл Карно имеет термический КПД более высокий, чем любой другой обратимый цикл. Следовательно, обратимый цикл Карно является своего рода эталоном, по сравнению с которым можно определять степень эффективности того или иного цикла, осуществляемого в том же, что и цикл Карно, интервале температур. В этом и заключается особое значение цикла Карно, выделяющее его среди любых других циклов тепловых двигателей.

Чем в большей мере любой произвольный цикл заполняет прямоугольную область осуществляемого в том же температурном интервале и том же интервале энтропий обратимого цикла Карно (или, как говорят, чем выше коэффициент заполнения цикла), тем выше термический КПД этого произвольного обратимого цикла. Цикл любого теплового двигателя следует стремиться организовать таким образом, чтобы коэффициент заполнения этого цикла был возможно большим.

Далее, нетрудно показать, что термический КПД произвольного обратимого цикла всегда больше, чем КПД такого же необратимого цикла, осуществляе-

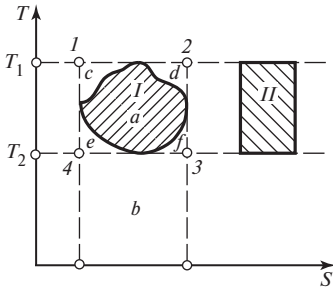


Рис. 3.18

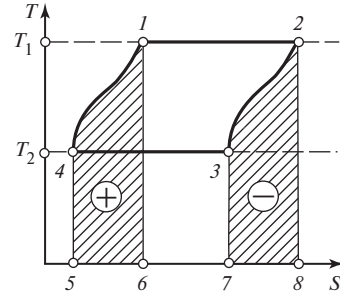


Рис. 3.19

мого в том же интервале температур. Ранее (§ 3.4) это положение было доказано для цикла Карно. Доказательство этого положения для произвольного цикла можно провести, разбив последний на бесконечно большое число «микроциклов» Карно (подобно тому, как это сделано на рис. 3.9) и проведя для них аналогичные рассуждения.

Наконец, поскольку термический КПД любого обратимого цикла меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между крайними температурами этого цикла, а термический КПД любого необратимого цикла меньше термического КПД такого же обратимого цикла, то, следовательно, термический КПД любого необратимого цикла заведомо меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между теми же тепловыми источниками.

Перейдем к анализу еще одной важной разновидности циклов тепловых двигателей. Рассмотрим изображенный в T, S -диаграмме на рис. 3.19 обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух произвольных эквидистантных кривых.

Кривые 4-1 и 2-3 эквидистантны, и для осуществления обратимых процессов, соответствующих этим кривым, необходимо иметь бесконечно большое количество источников теплоты.

В процессе 2-3 от рабочего тела отбирается теплота (-), определяемая площадью 2-8-7-3-2 и равная теплоте, подводимой (+) к рабочему телу в процессе 4-1 и определяемой равновеликой площадью 1-6-5-4-1. Источники теплоты можно заменить так называемыми регенераторами, отдающими в процессе 4-1 ту же самую теплоту (и при тех же температурах), которая возвращается к ним от рабочего тела в процессе 2-3. В результате совершения цикла каждый из бесконечно большого числа регенераторов в итоге не отдает и не получает теплоту. Теплота, подводимая к рабочему телу за цикл, $Q_1 = T_2(S_3 - S_4)$ изображается площадью 1-2-8-6-1, отводимая $Q_2 = T_2(S_3 - S_4)$ — площадью 3-7-6-5-4-3. Вследствие эквидистантности кривых 4-1 и 3-2

$$S_2 - S_1 = S_1 - S_4.$$

Отсюда

$$\eta_{\tau} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\tau}^{\text{о.н.К}}.$$

Рассмотренный цикл называют циклом с полной регенерацией теплоты, или регенеративным циклом. Степень регенерации, определяемая отношением площади (+) к площади (-), в этом цикле равна единице; при степени регенерации, меньшей единицы, цикл называют циклом с неполной регенерацией. Увеличение степени регенерации приближает цикл к циклу Карно, и в пределе, как это видно из рассмотренного случая, $\eta_{\tau} = \eta_{\tau}^{\text{о.н.К}}$.

Следовательно, любой обратимый цикл, осуществляемый между *двумя* источниками теплоты (т.е. цикл с полной регенерацией), имеет термический КПД, равный термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур.

Неполная регенерация также повышает термический КПД любых циклов, поскольку регенерация всегда увеличивает коэффициент заполнения цикла.

Регенератор теплоты можно представить себе, например, в виде длинной составной трубы, набранной из колец, изготовленных из материалов, обладающих высокой теплоемкостью, и отделенных друг от друга теплоизолирующими прослойками (с целью предотвращения перетока теплоты вдоль трубы). Снаружи труба снабжена идеальной теплоизоляцией. В процессе 2-3 рабочее тело, протекающее через эту трубу, будет отдавать теплоту этим теплоемким кольцам. По выходе из трубы рабочее тело вступает в теплообмен с холодным источником, одновременно осуществляется сжатие рабочего тела. После этого сжатое рабочее тело вновь направляется в трубу-регенератор (уже в обратном по сравнению с процессом 2-3 направлении), где нагревается за счет теплоты, аккумулированной теплоемкими кольцами; таким образом, осуществляется процесс 4-1. Следует, конечно, иметь в виду, что описанная схема регенератора имеет чисто иллюстративный характер; настоящие регенераторы имеют совершенно иную конструкцию. В дальнейшем (гл. 8 и 9) мы увидим, как осуществляется регенерация в циклах тепловых установок.

к оглавлению Главы 3

3.7. Изменение энтропии в необратимых процессах

До сих пор мы рассматривали изменение энтропии только в обратимых процессах. Перейдем теперь к вопросу о том, как изменяется энтропия системы в необратимых процессах.

Наибольший интерес для нас будет представлять рассмотрение необратимых процессов, протекающих в изолированной системе. Изолированной называют систему, имеющую жесткую оболочку, снабженную идеальной теплоизоляцией. Идеальная теплоизоляция предохраняет систему от обмена теплотой с окружающей средой ($dQ_{\text{сист}} = 0$), а жесткая оболочка — от обмена работой расширения с окружающей средой. Поскольку $dQ_{\text{сист}} = 0$ и $pdV_{\text{сист}} = 0$, из уравнения (2.40) очевидно, что $dU_{\text{сист}} = 0$, т.е. $U_{\text{сист}} = \text{const}$. Анализ процессов, происходящих в изолированной системе, представляет большой интерес потому, что в пределе любую неизолированную систему и окружающую ее среду можно мысленно рассматривать как единую изолированную систему.

Поскольку для изолированной системы $dQ_{\text{сист}} = 0$, любой процесс, происходящий в ней, для всей системы в целом является адиабатным.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух частей (тел), находящихся при разных температурах T_1 и T_2 при $T_1 > T_2$. Между этими частями системы происходит процесс теплообмена — теплота переходит от тела с большей температурой T_1 к телу с меньшей температурой T_2 . Если от первого тела ко второму переходит количество теплоты dQ , то, следовательно, в соответствии с (3.115) энтропия первого тела уменьшается на величину

$$dS_1 = -\frac{dQ}{T_1}, \quad (3.134)$$

а энтропия второго тела увеличивается на величину

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_2}. \quad (3.135)$$

Очевидно, что общее изменение энтропии системы в целом

$$dS_{\text{сист}} = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (3.136)$$

Поскольку $T_2 < T_1$, то

$$dS_{\text{сист}} > 0, \quad (3.137)$$

т.е. в результате необратимого процесса энтропия рассматриваемой изолированной системы возрастает.

Если бы процесс теплообмена между частями системы проходил обратимо (напомним, что условием обратимого осуществления этого процесса является бесконечно малая разница температур тел: $T_1 - T_2 = dT$), то энтропия первого тела уменьшилась бы на величину

$$dS_1 = -\frac{dQ}{T_1},$$

а энтропия второго тела возросла бы на

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_1 - dT},$$

так что для системы в целом изменение энтропии было бы пренебрежимо мало:

$$dS_{\text{сист}} = dQ \left(\frac{1}{T_1 - dT} - \frac{1}{T_1} \right) \approx dQ \frac{dT}{T_1^2} \approx 0. \quad (3.138)$$

Другим способом обратимого осуществления переноса теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, как уже упоминалось, является использование обратимого цикла Карно. Для того чтобы осуществить любой необратимый цикл, необходимо располагать системой, состоящей из трех не находящихся в равновесии элементов: горячий источник, холодный источник и рабочее тело. Если за один цикл от горячего источника (температура T_1) отбирается теплота Q_1 , а холодному источнику (температура T_2) передается теплота Q_2 , то энтропия горячего источника уменьшается на величину

$$\Delta S_{\text{гор.ист}} = -\frac{Q_1}{T_1}, \quad (3.139)$$

а энтропия холодного источника возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{хол.ист}} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad (3.140)$$

что же касается энтропии рабочего тела, то, поскольку в результате осуществления цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, энтропия рабочего тела не изменяется:

$$\Delta S_{\text{р.т}} = 0. \quad (3.141)$$

Следовательно, изменение энтропии всей рассматриваемой системы в результате осуществления цикла равно:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{гор.ист}} + \Delta S_{\text{р.т}} + \Delta S_{\text{хол.ист}} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}. \quad (3.142)$$

Это соотношение справедливо для любых обратимых и необратимых циклов, осуществляемых между двумя источниками теплоты.

Как было показано ранее, для обратимого цикла Карно

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Следовательно, если в системе осуществляется обратимый цикл Карно [или любой другой обратимый цикл между двумя источниками теплоты¹⁾], то энтропия системы не изменяется:

$$\Delta S_{\text{сист}} = 0. \quad (3.143)$$

Этот же вывод можно получить и для обратимых циклов, осуществляемых между любым количеством источников теплоты.

Если же в системе осуществляется произвольный необратимый цикл, то обязательно будет происходить изменение энтропии системы. Как показано ранее, термический КПД любого необратимого цикла $\eta^{\text{н.ц}}$ всегда меньше термического КПД обратимого цикла Карно $\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}$, осуществляемого между теми же источниками теплоты.

С учетом того, что для обратимого цикла Карно

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

а для любого необратимого цикла в соответствии с общим определением

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

неравенство $\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц}} < \eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}$ может быть записано в виде

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad (3.144)$$

отсюда следует, что для необратимого цикла

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \quad (3.145)$$

(здесь температуры относятся не к рабочему телу, а к источникам теплоты). Следовательно, если в системе между двумя источниками теплоты осуществляется необратимый цикл, то энтропия системы возрастает:

$$\Delta S_{\text{сист}} > 0. \quad (3.146)$$

Этот же вывод справедлив и для необратимых циклов, осуществляемых между любым другим количеством источников теплоты.

Возрастание энтропии системы связано с тем, что энтропия рабочего тела за цикл не изменяется, а уменьшение энтропии горячих источников меньше по абсолютной величине, чем увеличение энтропии холодных источников теплоты. Таким образом, в результате осуществления необратимого цикла энтропия изолированной системы возрастает.

¹⁾ Понятно, что кроме обратимого цикла Карно между двумя источниками теплоты могут быть осуществлены обратимые циклы с полной регенерацией.

Это положение может быть доказано в наиболее общем виде следующим образом. Для необратимого цикла Карно, как и для любого необратимого цикла, справедливо неравенство (3.145), которое мы можем записать следующим образом:

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

или в наиболее общем виде [подобно тому, как это сделано в § 3.6 при записи соотношения (3.109) — см. замечание на с. 84]:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \quad (3.147)$$

или, что то же самое,

$$\sum \frac{Q}{T} < 0 \quad (3.148)$$

[сравните с соотношением (3.110) для обратимого цикла Карно].

Рассматривая произвольный необратимый цикл как совокупность бесконечно большого числа (n) необратимых элементарных циклов Карно и учитывая при этом, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = \oint \frac{dQ}{T},$$

получаем на основе (3.147):

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (3.149)$$

Таким образом, в произвольном необратимом цикле интеграл Клаузиуса всегда отрицателен.

Важно подчеркнуть, что этот интеграл относится ко всей совершающей работу системе (горячий источник—рабочее тело—холодный источник), но никак не к рабочему телу. Что же касается рабочего тела, то, как уже отмечалось, поскольку в результате осуществления цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, энтропия рабочего тела не изменяется; иными словами, для рабочего тела всегда выполняется равенство (3.116) $\oint dS = 0$, или, что то же самое, равенство (3.114) $\oint (dQ/T) = 0$.

Может возникнуть вопрос: нет ли здесь противоречия? Ведь, с одной стороны, показано, что интеграл Клаузиуса в необратимом цикле всегда отрицателен [уравнение (3.149)]; с другой стороны, в соответствии с (3.114) этот интеграл равен нулю. Противоречия здесь нет. Интеграл в (3.114) относится к рабочему телу, и величина T , фигурирующая в этом уравнении, — это температура рабочего тела. Что же касается интеграла Клаузиуса в уравнении (3.149), то, как уже было отмечено, этот интеграл относится ко всей системе в целом и, как ясно по смыслу вывода уравнения (3.149), температура, фигурирующая в этом уравнении,—это температура источника теплоты (которая в случае необратимого процесса передачи теплоты не равна температуре рабочего тела).

Рассмотрим теперь произвольный необратимый цикл, составленный из двух процессов — необратимого 1-2 и обратимого 2-1 (рис. 3.20).

Очевидно, что для рассматриваемого цикла интеграл Клаузиуса может быть записан в виде суммы двух криволинейных интегралов:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{(1-2)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}} + \int_{(2-1)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}}, \quad (3.150)$$

откуда с учетом (3.149) следует:

$$\int_{(1-2)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}} + \int_{(2-1)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}} < 0. \quad (3.151)$$

Для обратимого процесса 2-1 в соответствии с (3.117) и (3.115)

$$\int_{(2-1)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}} = \int_2^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2.$$

Подставляя это значение интеграла в неравенство (3.151), получаем для любого необратимого процесса:

$$S_2 - S_1 > \int_{(1-2)} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}}, \quad (3.152)$$

отсюда в дифференциальной форме:

$$dS > \frac{dQ}{T}; \quad (3.153)$$

подчеркнем еще раз, что это соотношение справедливо для любого необратимого процесса, протекающего в любой системе. Следовательно, если необратимый процесс осуществляется в изолированной системе (для которой по определению $dQ_{\text{сист}} = 0$), то для такой системы в соответствии с (3.137)

$$dS_{\text{сист}} > 0,$$

т.е. *энтропия изолированной системы в результате протекания в ней необратимых процессов возрастает.*

Для обратимого процесса из соотношения (3.115)

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

следует, что если в изолированной системе ($dQ_{\text{сист}} = 0$) осуществляется обратимый процесс, то энтропия системы остается постоянной:

$$dS_{\text{сист}} = 0.$$

Таким образом, какие бы процессы ни протекали в изолированной системе, ее энтропия не может уменьшаться:

$$dS_{\text{сист}} \geq 0; \quad (3.154)$$

здесь знак равенства соответствует обратимым процессам, а знак неравенства — необратимым.

Отсюда следует важный вывод (уже упоминавшийся ранее в § 3.2): *изолированная система, достигшая равновесного состояния, в дальнейшем в этом состоянии и пребывает, т.е. является неспособной к самопроизвольному изменению состояния.* В самом деле, любой самопроизвольный процесс необратим и, следовательно, протекает с ростом энтропии. Однако энтропия изолированной системы имеет максимум в состоянии равновесия; следовательно, в равновесной изолированной системе невозможны самопроизвольные процессы.

Таким образом, *самопроизвольные процессы продолжают в изолированной системе до тех пор, пока энтропия системы не достигнет максимума. По достижении состояния равновесия, которому соответствует максимально возможное для данной системы значение энтропии, самопроизвольные процессы в системе прекращаются и система пребывает в состоянии равновесия.*

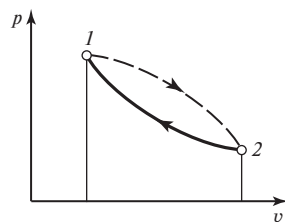


Рис. 3.20

Соотношения (3.115) и (3.153) могут быть объединены в виде неравенства

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (3.155)$$

Это соотношение, справедливое и для обратимых (знак равенства), и для необратимых (знак неравенства) процессов в любой системе, представляет собой аналитическое выражение второго закона термодинамики. Неравенство (3.154) представляет собой частный случай общего неравенства (3.155), записанного для изолированной системы ($dQ_{\text{сист}} = 0$).

Расчет изменения энтропии в необратимых процессах. Соотношения, полученные в этой главе, позволяют вычислить изменение (прирост) энтропии любой системы в результате протекания в ней необратимых процессов (в том числе и изолированной системы при установлении в ней равновесия).

Напомним, что, как отмечено в § 3.6, для расчета изменения энтропии в необратимом процессе можно воспользоваться «обратимым» уравнением (3.124), если между начальным 1 и конечным 2 состояниями этого необратимого процесса можно хотя бы мысленно осуществить обратимый процесс¹⁾; разумеется, изменение энтропии будет подсчитано с помощью уравнения (3.124) именно для этого обратимого процесса, но поскольку энтропия является функцией состояния, то полученное в результате такого расчета изменение энтропии $S_2 - S_1$ будет таким же, как и для необратимого процесса.

У читателя может возникнуть следующий вопрос. С одной стороны, мы говорим, что если между состояниями 1 и 2 осуществляется необратимый процесс, то

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T};$$

с другой стороны, если мы «придумали» обратимый вариант осуществления процесса между этими состояниями, то для этого процесса

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

а поскольку энтропия является функцией состояния, то разность $S_2 - S_1$ одна и та же и для необратимого, и для обратимого процессов. Нет ли здесь противоре-

чия? Почему один и тот же интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$, вычисляемый между одними и теми

же состояниями 1 и 2 для, казалось бы, одного и того же процесса, оказывается в одном случае меньше разности энтропии $S_2 - S_1$, а в другом случае равным этой разности? Все дело в том, что обратимый и необратимый процессы, осуществляемые между одними и теми же состояниями 1 и 2, — это не один и тот

же, а разные процессы и, следовательно, интеграл $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ вычисляется для раз-

¹⁾ Понятно, что этот обратимый процесс, в отличие от необратимого, будет осуществляться по другому пути.

ных процессов, т.е. подынтегральное выражение оказывается разным для этих разных процессов:

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}} > \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}} . \quad (3.156)$$

Поясним это на примере. Вычислим увеличение энтропии идеального газа в уже рассмотренном необратимом процессе адиабатного расширения газа без отдачи внешней работы.

Поскольку этот необратимый процесс осуществляется адиабатно, то $dQ = 0$ и, следовательно,

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}} = 0 . \quad (3.157)$$

Далее, напомним, что при адиабатном расширении идеального газа без совершения внешней работы температура газа не изменяется (закон Джоуля). Следовательно, для того чтобы перевести идеальный газ из состояния 1 (с объемом V_1 и температурой T) в состояние 2 (с объемом V_2 и той же температурой T) обратимо, нужно провести обратимый изотермический процесс (с отдачей внешней работы).

Если необратимый изотермический процесс в опыте Гей-Люссака — Джоуля в то же время является и адиабатным процессом, то обратимый изотермический процесс не может быть одновременно и адиабатным — ведь при обратимом расширении газ совершает работу против сил внешнего давления и, для того чтобы температура газа не уменьшалась, к нему нужно подводить теплоту. В самом деле, поскольку, как помнит читатель, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то первый закон термодинамики

$$dQ = dU + pdV$$

для идеального газа ($dU = C_v dT$) записывается следующим образом:

$$dQ = C_v dT + pdV,$$

отсюда для обратимого изотермического процесса ($dT = 0$) в идеальном газе имеем¹⁾:

$$dQ = pdV. \quad (3.158)$$

Таким образом, обратимый и необратимый процессы, осуществляемые между состояниями 1 и 2, — это разные процессы (необратимый — это адиабатно-изотермический процесс, а обратимый — изотермический процесс с подводом теплоты).

Подставляя выражение (3.158) для dQ под интеграл уравнения (3.116) и учитывая уравнение Клапейрона

$$p = \frac{GRT}{V},$$

получаем для измерения энтропии идеального газа в обратимом изотермическом процессе:

$$S_2 - S_1 = GR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.159)$$

Поскольку $V_2 > V_1$, то очевидно, что и $S_2 - S_1 > 0$, т.е. энтропия газа возрастает.

¹⁾ А при неравновесном расширении в вакуум давление среды $p_c = 0$ и работа расширения $pdV = 0$; следовательно, $dQ = 0$.

Таким образом,

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}} = GR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.160)$$

и, следовательно, как видно из этого уравнения и уравнения (3.157), для рассматриваемого нами частного случая

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{обр}} > \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{необр}},$$

что совпадает с общим неравенством (3.156).

Рассмотрим далее различные примеры вычисления изменения энтропии системы в необратимых процессах. Для каждого из процессов, рассматриваемых в этих примерах, ранее уже был приведен один из его «обратимых аналогов», и поэтому изменение энтропии в каждом из процессов мы будем проводить с помощью уравнения (3.128), подобно тому как это сделано в рассмотренном выше примере процесса Гей-Люссака—Джоуля.

В предыдущем параграфе был приведен расчет изменения энтропии 10 кг воды при ее охлаждении от 60 до 20 °С. Рассмотрим теперь изменение энтропии системы, включающей в себя охлаждаемую воду и холодный источник, которому эта вода отдает свою теплоту. Предположим, что температура этого холодного источника равна 5 °С, а его суммарная тепловая емкость настолько велика по сравнению с количеством теплоты, получаемой от охлаждаемой воды, что его температура практически не изменяется в процессе теплообмена с рассматриваемым количеством воды.

Итак, 10 кг воды охлаждаются от 60 до 20 °С, отдавая холодному источнику теплоту в количестве

$$\Delta Q = Gc_p(T_2 - T_1) = 10 \cdot 4,19 \cdot (60 - 20) = 1676 \text{ кДж.}$$

При этом, как было показано в § 3.6, энтропия воды уменьшается на $\Delta S_{\text{вода}} = -5,40$ кДж/К. Вместе с тем энтропия холодного источника в соответствии с (3.115) будет возрастать (так как теплота ΔQ подводится к этому источнику) на $\Delta S_{\text{хол.ист}} = \Delta Q/T_{\text{хол.ист}}$ [это соотношение получено из (3.115) с учетом того, что, как мы условились, температура холодного источника не изменяется в процессе подвода к нему теплоты ΔQ]. Отсюда получаем $\Delta S_{\text{хол.ист}} = 1676/(5 + 273,15) = 6,03$ кДж/К.

Таким образом, суммарная энтропия рассматриваемой системы (включающей в себя воду и холодный источник) изменяется на

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{воды}} + \Delta S_{\text{хол.ист}} = -5,40 + 6,03 = 0,63 \text{ кДж/К,}$$

т.е., как и следовало ожидать, возрастает.

Если бы температура холодного источника T_2 была не 5 °С, а, например, 18 °С, т.е. разница между температурой тела, от которого отбирается теплота, и температурой тела, воспринимающего теплоту, была бы меньше (и, следовательно, была бы меньше степень необратимости этого процесса), то мы получили бы

$$\Delta S_{\text{хол.ист}} = \frac{1676}{18 + 273,15} = 5,69 \text{ кДж/К}$$

и соответственно

$$\Delta S_{\text{сист}} = 0,29 \text{ кДж/К,}$$

т.е. в результате процесса, протекающего с меньшей необратимостью, энтропия возрастает на меньшую величину.

Отсюда очевидно, что энтропия — очень удобный критерий для оценки степени необратимости того или иного процесса. Не очень конкретное до сих пор понятие «степень необратимости» получает теперь конкретное количественное выражение. Это свойство энтропии будет широко использовано ниже, в § 3.9.

Рассмотрим изменение энтропии системы в результате необратимого процесса трения. Работа, затрачиваемая на преодоление сил трения, превращается в теплоту, усваиваемую системой. Состояние системы после того, как в ней проведен необратимый процесс с трением, в результате которого выделилась теплота трения $Q_{\text{тр}}$ (извне в этом необратимом процессе теплота к системе не подводилась), будет тем же самым, как если бы в системе был проведен обратимый процесс, в котором к системе извне подведена теплота, равная $Q_{\text{тр}}$. Поскольку, $dQ_{\text{тр}} > 0$, то и

$$dS_{\text{тр}} = \frac{dQ_{\text{тр}}}{T} > 0, \quad (3.161)$$

т.е. энтропия системы в результате процесса трения, естественно, возрастает. Это изменение энтропии подсчитывается по очевидному соотношению

$$\Delta S_{\text{тр}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{тр}}}{T}, \quad (3.162)$$

где T — температура системы. Величина T , вообще говоря, будет возрастать в результате нагрева системы под действием теплоты трения. Если, однако, скорость процесса не очень велика, а тепловая емкость системы значительна, так что изменением температуры тела в процессе трения можно пренебречь, то это соотношение можно записать в виде

$$\Delta S_{\text{тр}} = \frac{\Delta Q_{\text{тр}}}{T}. \quad (3.163)$$

Величина $\Delta Q_{\text{тр}}$ эквивалентна работе, затраченной на преодоление сил трения.

Рассмотрим следующий пример. В двух сосудах налита вода, причем уровни воды в сосудах различны. Если соединить сосуды трубкой, то уровни воды выравняются; при этом столб воды в этих сообщающихся сосудах совершит ряд затухающих колебаний и наконец успокоится. Понятно, что поскольку в результате этого процесса центр масс рассматриваемого количества воды займет более низкое положение, чем в начале процесса, то потенциальная энергия воды уменьшится на

$$\Delta E_{\text{пот}} = Gg\Delta z,$$

где G — масса воды; Δz — изменение высоты расположения центра масс системы.

Понятно, далее, что *вся* «высвободившаяся» потенциальная энергия будет израсходована на преодоление сил трения воды о стенки сосудов и трубки и внутреннего трения (если бы трения не было, то вода в сосудах совершала бы незатухающие колебания; при наличии трения колебания уровней воды прекратятся тогда, когда вся величина $\Delta E_{\text{пот}}$ будет израсходована на работу против сил трения). Отсюда очевидно, что изменение энтропии воды в результате процесса равно:

$$\Delta S_{\text{тр}} = \frac{Gg\Delta z}{T} \quad (3.164)$$

(температура воды изменится незначительно). Рассмотрим, например, два заполненных водой комнатной температуры вертикально расположенных сосуда, имеющих площадь поперечного сечения 1 м^2 каждый, в одном из которых уровень воды достигает $5,5 \text{ м}$, а в другом $0,5 \text{ м}$; днища сосудов находятся на одном уровне. Если соединить эти сосуды трубкой (диаметр и длину трубки будем считать настолько малыми, что ее объемом можно пренебречь по сравнению с объемом рассматриваемой массы воды), то очевидно, что в конце концов уровень в обоих сосудах установится на одной и той же высоте 3 м . Масса воды в одном сосуде, как нетрудно подсчитать, вначале была равна 5500 кг , в другом 500 кг , а центр масс системы был вначале расположен на высоте $2,72 \text{ м}$, а после того как уровни выравнились — на высоте $1,5 \text{ м}$.

Таким образом, $G_{\text{сист}} = 6000$ кг; $\Delta z_{\text{сист}} = 2,72 - 1,5 = 1,22$ м; $T = 18 + 273,15 = 291,15$ К, и в соответствии с (3.164) увеличение энтропии системы (вода и сосуды) в результате выравнивания уровней составит:

$$\Delta S_{\text{гр}} = \frac{6000 \cdot 9,81 \cdot 1,22}{291,15} = 0,25 \text{ кДж/К.}$$

В заключение вычислим увеличение энтропии идеального газа при необратимом расширении в вакуум без отдачи внешней работы. Например, если водород в количестве 3 кг [$R = 4157$ Дж/(кг · К)], занимавший объем 1 л, в результате адиабатного процесса расширения в вакуум займет объем 4 л, то в соответствии с уравнением (3.159) получим, что энтропия этого количества водорода увеличится на

$$\Delta S = 3 \cdot 4157 \ln \frac{4}{1} = 17,3 \text{ кДж/К.}$$

к оглавлению Главы 3

3.8. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

Как показано в предыдущем параграфе, аналитически второй закон термодинамики выражается в виде соотношения (3.155)

$$dS \geq \frac{dQ}{T},$$

где знак равенства соответствует обратимым, а знак неравенства — необратимым процессам.

Это соотношение может быть записано следующим образом:

$$TdS \geq dQ \tag{3.165}$$

и соответственно для единицы массы вещества

$$Tds \geq dq. \tag{3.166}$$

Напомним, что в соответствии с уравнением первого закона термодинамики

$$dQ = dU + dL,$$

а для единицы массы вещества

$$dq = du + dl,$$

или, что то же самое,

$$dQ = dU + pdV + dL^*;$$

$$dq = du + pdv + dl^*.$$

Подставляя значения dQ и dq из этих уравнений соответственно в (3.165) и (3.166), получаем:

$$TdS \geq dU + dL; \tag{3.167}$$

$$Tds \geq du + dl, \tag{3.168}$$

а также соответственно

$$TdS \geq dU + pdV + dL^*; \tag{3.169}$$

$$Tds \geq du + pdv + dl^*. \tag{3.170}$$

Эти соотношения называют объединенными уравнениями первого и второго законов термодинамики.

Если единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения, то уравнения (3.169) и (3.170) приобретают следующий вид:

$$TdS \geq dU + pdV; \tag{3.171}$$

$$Tds \geq du + pdv. \tag{3.172}$$

В дальнейшем мы будем применять эти уравнения главным образом для систем, находящихся в равновесном состоянии. Для таких систем объединенные уравнения первого и второго законов термодинамики можно написать в виде

$$TdS = dU + pdV; \quad (3.173)$$

$$Tds = du + pdv. \quad (3.174)$$

к оглавлению Главы 3

3.9. Энтропия и термодинамическая вероятность

Большой интерес представляет вопрос о физическом смысле энтропии. Выдающаяся роль в этом принадлежит Л. Больцману, который установил, что между энтропией вещества в данном состоянии и термодинамической вероятностью этого состояния существует однозначная связь. Остановимся на этом несколько подробнее. Начать придется с краткого знакомства с понятиями математической вероятности и термодинамической вероятности состояния.

Математическая вероятность (или математическое ожидание) — это отношение числа благоприятных случаев к числу равновозможных случаев.

Поясним это на примере. Допустим, что в урне находится 20 шаров — 10 черных и 10 красных. Допустим также, что возможность вынуть из урны любой из 20 находящихся в ней шаров одинакова. Это значит на языке теории вероятностей, что, вынимая из урны один шар, мы располагаем 20 равновозможными случаями. Спрашивается, какова математическая вероятность того, что из урны будет вынут красный шар?

Так как из 20 шаров, находящихся в урне, 10 шаров — красные и так как, вынув любой из красных шаров, мы выполняем исходное требование, то, очевидно, мы располагаем 10 равновозможными благоприятными случаями. Тогда согласно определению математическая вероятность того, что из урны будет вынут красный шар, равна:

$$W_{\text{к}} = 10/20 = 0,5.$$

Следует отметить, что математическая вероятность всегда имеет значение правильной дроби, так как по смыслу число благоприятных случаев всегда меньше общего числа равновозможных случаев. Если число благоприятных случаев равно числу равновозможных, имеет место достоверность события, характеризуемая $W_{\text{к}} = 1$.

Продолжим рассмотрение примера с шарами и урной. Допустим, что из 10 красных шаров 5 имеют полосу. Поставим теперь такой вопрос: какова математическая вероятность того, что из урны, имеющей 20 шаров, будет вынут красный шар с полосой?

К решению этого весьма несложного вопроса можно подойти по-разному. Можно, во-первых, сразу же определить число благоприятных случаев, а тем самым и искомую математическую вероятность. Очевидно, что число равновозможных случаев равно, как и раньше, общему числу шаров, находящихся в урне, т.е. 20, а число благоприятных случаев равно числу красных шаров с полосой, т.е. 5. Тогда вероятность того, что из урны будет вынут красный шар с полосой,

$$W_{\text{к.п}} = 5/20 = 0,25.$$

Но можно избрать и другой путь решения. Можно определить сначала вероятность выемки из урны красного шара. Эта задача нами уже решена:

$$W_{\text{к}} = 10/20 = 0,5.$$

Затем нужно определить вероятность того, что вынутый из урны красный шар имеет полосу. При этом число равновозможных случаев равно числу красных шаров, т.е. 10, а число благоприятных случаев равно числу красных шаров с полосой, т.е. 5. Следовательно, математическая вероятность того, что вынутый красный шар окажется шаром с полосой, будет равна:

$$W_{\text{п}} = 5/10 = 0,5.$$

Если перемножить теперь математические вероятности $W_{\text{к}}$ и $W_{\text{п}}$, то можно получить искомую математическую вероятность $W_{\text{к.п}}$:

$$W_{\text{к.п}} = W_{\text{к}} W_{\text{п}} = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25.$$

Последний пример подтверждает общий закон теории вероятностей, согласно которой математическая вероятность сложного события (в нашем примере — вероятность вынуть из урны красный шар с полосой) равна произведению математических вероятностей простых событий (в нашем примере — это вероятность выема из урны красного шара и вероятность того, что вынутый из урны красный шар окажется одним из шаров, имеющих полосу), из которых складывается сложное событие.

С помощью теории вероятностей можно решать много интересных задач. В качестве примера рассмотрим такую задачу. Три стрелка A , B и C одновременно производят выстрел. Искусство стрелка A характеризуется в среднем четырьмя попаданиями из пяти выстрелов, искусство стрелка B — тремя попаданиями из четырех выстрелов и искусство стрелка C — двумя попаданиями из трех выстрелов. Требуется определить, какова математическая вероятность того, что стрелки A и B попали в цель, а стрелок C промахнулся?

Допустим сначала, что результат стрельбы нам неизвестен. Определим, исходя из этого условия, какова вероятность того, что стрелки B и C попадут в цель, а стрелок A промахнется. Исходя из условий задачи и всего сказанного выше, легко понять, что математическая вероятность такого сложного события должна быть равна:

$$W_A = \frac{3}{4} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} = \frac{6}{60}.$$

Математическая вероятность того, что стрелки A и C попадут в цель, а стрелок B промахнется, будет:

$$W_B = \frac{4}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} = \frac{8}{60}.$$

И наконец, математическая вероятность события, при котором стрелки A и B попадут в цель, а стрелок C промахнется:

$$W_C = \frac{4}{5} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{12}{60}.$$

Используем теперь исходное условие, согласно которому известно, что в результате залпа, произведенного стрелками A , B и C , в мишени обнаружено только две пробоины. Из этого условия следует, что промах одного из трех стрелков является достоверностью и, следовательно, исключается случай попадания всех трех стрелков в цель. Обозначим W'_C математическую вероятность события, при котором стрелки A и B попадают в цель, а стрелок C не попадает, при условии, что промах одного из стрелков является достоверностью. Математическая вероятность W'_C , которую требуется определить по условию задачи, будет больше W_C во столько раз, во сколько единица больше суммы $(W_A + W_B + W_C)$, так как промах одного из стрелков является достоверностью, а математическое ожидание достоверности равно единице. Следовательно, можно написать:

$$\frac{W'_C}{W_C} = \frac{1}{W_A + W_B + W_C},$$

откуда

$$W'_C = \frac{W_C}{W_A + W_B + W_C} = \frac{\frac{12}{60}}{\frac{6}{60} + \frac{8}{60} + \frac{12}{60}} = \frac{6}{13}.$$

Рассмотрим пример, имеющий прямое отношение к термодинамике. Допустим, что в сосуде, объем которого мысленно разделим на две равные части, имеется одна молекула, находящаяся в хаотическом движении (рис. 3.21). Какова математическая вероятность того, что в данный момент времени молекула будет находиться в левой половине сосуда? Так как левая и правая части сосуда

имеют по условию равные объемы и так как пребывание молекулы в любой точке объема сосуда равновозможно, то математическое ожидание

$$W_1 = \frac{1}{2}.$$

Если бы в сосуде находились две, а не одна молекула, то математическая вероятность события, при котором обе молекулы находились бы в одной и той же, например левой, половине сосуда, должна была быть равной:

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2.$$

По аналогии для трех молекул мы имели бы $W_3 = (1/2)^3$, для четырех $W_4 = (1/2)^4$ и т.д. Если в сосуде находится N молекул, то математическая вероятность такого события, когда все они будут находиться в одной половине сосуда, $W_N = (1/2)^N$. Так как N всегда очень велико, то математическая вероятность W_N очень мала¹⁾ и, следовательно, мала вероятность самопроизвольного увеличения давления в одной из половин сосуда.

Последний пример является особенно поучительным. Как отмечено в § 3.3, одна из наиболее общих формулировок второго закона термодинамики такова: самопроизвольные процессы необратимы. Из этой формулировки следует, что протекающие «сами по себе» процессы, к числу которых можно отнести диффузию газов, переход теплоты от тела более нагретого к телу менее нагретому при конечной разности температур, расширение газа без производства внешней работы и т.д., являются процессами необратимыми. Действительно, хорошо известно, что процесс разделения газовой смеси (процесс обратимой диффузии) никогда не протекает «сам по себе», т.е. никогда не протекает без дополнительных, компенсирующих процессов; совершенно невероятным представляется, например, случай, в результате которого заключенный в каком-либо сосуде воздух вдруг самопроизвольно разделится на азот и кислород. Столь же невероятным представляются и случаи самопроизвольного перехода теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому или самопроизвольного сжатия газа.

Выше было показано, что в результате необратимого процесса, происходящего в изолированной системе, энтропия системы увеличивается. Если бы удалось провести необратимый процесс в обратную сторону, то энтропия должна была бы уменьшиться. Но, как известно, последнее практически неосуществимо.

Математическая вероятность протекания самопроизвольного процесса в сторону уменьшения энтропии рассматриваемой изолированной системы настолько мала, что практически такого рода процессы никогда «сами по себе» не реализуются. В этом мы убедились, определив математическую вероятность самопроизвольного сжатия газа.

Таким образом, можно высказать предположение, что между энтропией и вероятностью существует взаимосвязь. В дальнейшем мы не только убедимся в справедливости такого предположения, но и определим характер этой связи.



Рис. 3.21

¹⁾ Напомним, что в одном киломоле газа содержится $6 \cdot 10^{26}$ молекул (число Авогадро N_μ). Следовательно, математическая вероятность того, что эти молекулы сосредоточатся в половине предоставленного в их распоряжение объема, будет исчезающе мала:

$$W_N = \left(\frac{1}{2}\right)^{N_\mu} = 10^{N_\mu \lg \frac{1}{2}} \approx 10^{-1,8 \cdot 10^{26}}.$$

Однако прежде чем заняться этим вопросом, необходимо познакомиться с понятиями макроскопического и микроскопического состояний и термодинамической вероятности состояния.

Макроскопическое состояние системы, или, коротко, макросостояние, определяется термодинамическими параметрами системы: давлением, температурой, удельным объемом, внутренней энергией и т.д. Так как для определения всех параметров системы, состоящей из чистого вещества, в принципе достаточно знать любые два из них, то макросостояние системы полностью определяется любыми двумя термодинамическими параметрами, например v и u . Следовательно, говоря выше о термодинамическом состоянии системы или просто о состоянии системы, мы имели в виду именно макросостояние.

Микроскопическое состояние системы, или, коротко, микросостояние, определяется совокупностью параметров, определяющих состояние каждой из молекул системы: скоростью, положением в пространстве и т.д. Неправильно, следовательно, было бы понимать микросостояние как состояние какой-либо одной молекулы. Повторяем: микросостояние определяется совокупностью параметров всех молекул системы.

Нетрудно установить, что одному и тому же макросостоянию системы может соответствовать весьма большое число различных микросостояний. Рассмотрим простейший пример. Пусть в нашем распоряжении имеется система, представляющая собой покоящийся газ, заключенный в сосуде неизменного объема. Допустим, что, как сказано выше, макросостояние системы определено значениями v и u . Но неизменность внутренней энергии системы не обуславливает еще характера распределения энергии между отдельными молекулами, т.е. определенного микросостояния. Действительно, данному макросостоянию может соответствовать микросостояние, при котором все молекулы системы обладают одной и той же энергией, равной в сумме внутренней энергии системы. Но тому же макросостоянию могут соответствовать и другие микросостояния. Можно предположить, например, что одна половина молекул имеет вдвое большую энергию, чем другая, но если все молекулы хорошо перемешаны между собой, а их суммарная энергия равна, как и раньше, внутренней энергии системы, то это новое микросостояние будет соответствовать тому же макросостоянию.

Таким образом, исходя только из распределения энергии между отдельными молекулами, можно установить, что одному и тому же макросостоянию соответствует огромное число различных микросостояний. При этом следует иметь в виду, что различие между микросостояниями не всегда обуславливается различным распределением энергии между молекулами. Различие между микросостояниями может быть обусловлено и другими признаками, например распределением молекул в пространстве, а также их скоростей по величинам и направлениям.

Важно отметить также, что неизменность макросостояния отнюдь не обуславливает неизменности микросостояния. В результате хаотического движения молекул и непрерывных столкновений между ними каждому моменту времени соответствует определенное распределение энергии между молекулами и, следовательно, определенное микросостояние. И так как *ни одно микросостояние не имеет каких-либо преимуществ перед другими*, то происходит непрерывная смена микросостояний. Конечно, в принципе возможен случай, в результате которого будет достигнуто микросостояние, соответствующее некоторому новому, отличному от предыдущего макросостоянию. Например, в принципе возможен случай, когда в одной половине сосуда сосредоточатся молекулы, имеющие бóльшую энергию, чем молекулы, находящиеся в другой половине. В результате мы имели бы дело с новым макросостоянием; в этом новом макросостоянии температура в одной части газа была бы выше, чем в другой.

Не следует думать, что в результате непрерывной смены микросостояний система (например, газ) должна претерпеть также и обязательную смену макросостояний. Обычно одно из макросостояний имеет весьма большое количество микросостояний, реализующих именно это макросостояние. Поэтому внешнему наблюдателю, имеющему возможность определить изменение только термодинамических параметров, будет казаться, что система пребывает в полностью неизменном состоянии.

Теперь мы вплотную подошли к понятию термодинамической вероятности состояния системы. Термодинамической вероятностью, или статистическим весом макросостояния, называют число микросостояний, реализующих данное макросостояние.

В отличие от математической вероятности, имеющей всегда значение правильной дроби, термодинамическая вероятность выражается целым, обычно очень большим числом.

Если в изолированной системе происходит самопроизвольный процесс, в результате которого меняется макросостояние системы, то это значит, что новое макросостояние имеет большее количество микросостояний, его реализующих, чем предыдущее макросостояние. Ясно поэтому, что в результате самопроизвольного процесса термодинамическая вероятность состояния системы растет. Именно с этой точки зрения Больцманом и была дана формулировка второго закона термодинамики: *природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным.*

Увеличение энтропии изолированной системы в необратимых, самопроизвольных процессах и одновременное увеличение термодинамической вероятности состояния системы дают основания полагать, что энтропия и термодинамическая вероятность — величины взаимосвязанные:

$$S = \varphi(W).$$

Для определения зависимости между энтропией и термодинамической вероятностью поступим следующим образом. Допустим, имеются две системы, обладающие соответственно энтропиями S_1 и S_2 и термодинамическими вероятностями W_1 и W_2 . Пусть эти две системы образуют суммарную систему с энтропией S и термодинамической вероятностью W . Энтропия, как и все калорические параметры, обладает, как известно, свойством аддитивности, откуда следует, что

$$S = S_1 + S_2. \quad (3.175)$$

Термодинамическая же вероятность суммарной системы

$$W = W_1 W_2. \quad (3.176)$$

Последнее равенство следует из того, что каждое микросостояние одной из систем в совокупности с любым микросостоянием другой дает микросостояние суммарной системы. Число возможных микросостояний суммарной системы, образующих одно и то же ее макросостояние (т.е. термодинамическая вероятность суммарной системы), равно числу всех возможных комбинаций, т.е. произведению термодинамических вероятностей обеих систем.

Так как энтропия каждой системы связана одной и той же функциональной зависимостью с термодинамической вероятностью данной системы $S_1 = \varphi(W_1)$; $S_2 = \varphi(W_2)$; $S = \varphi(W)$, то можно написать следующее уравнение:

$$\varphi(W_1 W_2) = \varphi(W_1) + \varphi(W_2). \quad (3.177)$$

Дифференцируя это соотношение по W_1 , получаем:

$$\varphi'(W_1 W_2) W_2 = \varphi'(W_1),$$

а дифференцируя затем по W_2 , имеем:

$$\varphi''(W_1 W_2) W_1 W_2 + \varphi'(W_1 W_2) = 0,$$

или, учитывая, что $W_1 W_2 = W$,

$$\varphi''(W)W + \varphi'(W) = 0.$$

Таким образом, мы получим дифференциальное уравнение второго порядка, неизвестным в котором является сама функция. Решение этого уравнения не представляет уже большого труда.

Известно, что

$$\varphi''(W) = \frac{d\varphi'(W)}{dW},$$

и, следовательно, наше дифференциальное уравнение может быть записано в виде

$$\frac{d\varphi'(W)}{dW} + \varphi'(W) = 0$$

или

$$\frac{d\varphi'(W)}{\varphi'(W)} + \frac{dW}{W} = 0.$$

Интегрируя это выражение, получаем:

$$\ln \varphi'(W) + \ln W = \text{const};$$

потенцируя, имеем

$$\varphi'(W)W = k.$$

Но

$$\varphi'(W) = \frac{d\varphi(W)}{dW},$$

и, следовательно, можно написать:

$$\frac{d\varphi(W)}{dW} W = k,$$

или

$$d\varphi(W) = k \frac{dW}{W}.$$

Интегрируем это выражение:

$$\varphi(W) = k \ln W + k_1.$$

Так как $\varphi(W) = S$, то можно написать:

$$S = k \ln W + k_1. \quad (3.178)$$

Определим константу k_1 . Учитывая, что $S = S_1 + S_2$, а $W = W_1 W_2$, можно записать:

$$k \ln W_1 W_2 + k_1 = k \ln W_1 + k_1 + k \ln W_2 + k_1,$$

отсюда следует, что $k_1 = 0$, и, таким образом, получаем окончательно:

$$S = k \ln W. \quad (3.179)$$

Для определения постоянной k необходимо проделать сложные вычисления, основанные на квантовой статистике. Мы не имеем возможности воспроизвести их на страницах настоящей книги. Скажем только, что в результате вычислений постоянная k была определена и оказалась уже известной нам константой Больцмана, т.е. универсальной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле.

Вновь рассмотрим сосуд (см. рис. 3.21), мысленно разделенный на две равные части и заполненный газом, обладающим свойствами идеального. В отношении распределения молекул этого газа между двумя частями сосуда можно сказать¹⁾, что с наибольшей степенью вероятности следует ожидать, что количества молекул в левой и правой частях сосуда равны. Однако в действительности случай, при котором число молекул в обеих частях сосуда в точности одинаково, будет реализовываться сравнительно редко. В результате хаотического теплового движения молекул число их, например, в левой части сосуда будет непрерывно изменяться и только в среднем будет равно половине общего числа молекул, находящихся в сосуде.

При этом необходимо иметь в виду, что число молекул, находящихся в левой части сосуда, будет все время близко к половине общего количества молекул, поэтому и вероятность действительного распределения молекул между двумя равными частями сосуда хотя и не будет равна максимальной вероятности равномерного распределения (вероятность действительного распределения будет несколько меньше), всегда будет близка к ней.

Теория позволяет даже определить масштаб отклонения от наиболее вероятного состояния. Оказывается, отклонение будет подчиняться закону \sqrt{N} . Применительно к рассматриваемому случаю это означает следующее.

Допустим, в сосуде находится всего 200 молекул. В одной половине этого сосуда в среднем должно находиться 100 молекул. Отклонение от этого среднего количества составит:

$$\Delta N = \pm\sqrt{N} = \pm\sqrt{100} = \pm 10.$$

Это значит, что отклонение, как правило, не будет превышать 10 % среднего значения. Такое большое отклонение получилось потому, что общее число молекул в сосуде было принято очень небольшим.

Если предположить, что в сосуде находится не 200, а 10 000 молекул, то ΔN составит ± 100 молекул, или 1 %. Если же число молекул в сосуде равнялось бы $2 \cdot 10^{20}$ (это все еще намного меньше числа молекул в 1 моле!), то отклонение не превышало бы 10^{10} молекул, что составляло бы всего лишь 10^{-8} %. В последнем случае отклонения от равномерного распределения были бы практически неощутимы.

Допустим, что в нашем распоряжении имеется какой-либо газ, абсолютно изолированный от окружающей среды. В таком случае мы можем рассматривать газ как абсолютно изолированную систему. С течением времени замкнутая система должна достигнуть состояния равновесия; энтропия изолированной системы должна достигнуть при этом максимального значения.

Однако и в этом случае будут иметь место колебания вокруг состояния равновесия — так называемые флуктуации. Как следует из уравнения (3.179), максимальное значение энтропии соответствует максимальному значению термодинамической вероятности. Очевидно поэтому, что все состояния системы, реализуемые за счет флуктуаций, должны отличаться от равновесного состояния как меньшим значением энтропии, так и меньшей термодинамической вероятностью. Каждое состояние тем скорее может быть реализовано, чем ближе его термодинамическая вероятность к термодинамической вероятности равновесного состояния.

Относительное значение возможных флуктуаций тем больше, чем меньше размеры рассматриваемой системы. Последнее можно убедительно показать на примере расчетов, проделанных физиками. Предположим, что из окружающего

¹⁾ Предполагается, конечно, что число молекул газа очень велико.

нас атмосферного воздуха мысленно выделен кубик объемом 1 см^3 . Через какое время следует ожидать самопроизвольного изменения плотности воздуха в этом объеме за счет флуктуаций всего лишь на 1 %? Вычисления показывают, что наблюдателю, по всей вероятности, удалось бы заметить это явление, если бы наблюдения производились в течение громадного периода времени — 10^{140} лет. Но если объем мысленно выделенного кубика воздуха уменьшить во много раз и взять равным $0,008 \text{ мкм}^3$, то изменение плотности воздуха в этом объеме на 1 % будет происходить очень часто — около миллиарда раз в секунду.

Можно ли практически наблюдать изменение термодинамических параметров системы за счет флуктуаций?

Из всего сказанного выше напрашивается отрицательный ответ. Можно убедиться в этом с помощью простого расчета. Обозначим S_m и W_m соответственно энтропию и термодинамическую вероятность равновесного состояния, а S и W — энтропию и термодинамическую вероятность состояния, достигаемого в результате флуктуации. Очевидно, можно написать:

$$S_m - S = k \ln \frac{W_m}{W} = 2,303 k \lg \frac{W_m}{W},$$

откуда следует, что

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{S_m - S}{2,303k}}.$$

Допустим, что мы еще в состоянии определить разность энтропий системы, равную $10^{-3} \text{ Дж/град}^1$. Имея в виду, что $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}$, получаем:

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{10^{-3}}{2,303 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}} \approx 10^{20}.$$

Отклонение от равновесного состояния со столь большим отношением вероятностей является настолько маловероятным, что практически наблюдать его, конечно, не удастся. Это тем более справедливо, что если бы даже подобное состояние и было когда-нибудь достигнуто системой, то время пребывания системы в этом состоянии оказалось бы настолько малым, что ни один прибор не смог бы его зарегистрировать.

Таким образом, система, находящаяся в термодинамическом равновесии, все время претерпевает колебания вокруг своего равновесного состояния. Эти колебания (отклонения от равновесного состояния) настолько незначительны, что наблюдать их практически невозможно. Что касается использования флуктуаций для технических целей, то это оказывается также невозможным и при этом не только с практической, но и с теоретической точки зрения.

Статистическое толкование сущности энтропии и второго закона термодинамики явилось шагом вперед в объяснении физического смысла протекающих в природе явлений. Основываясь на статистическом объяснении второго начала, Больцман показал, что ни одна система в принципе не может находиться в состоянии полного равновесия, так как в ней обязательно происходят флуктуации.

Второй закон термодинамики применим только к макроскопическим системам — системам, состоящим из очень большого числа частиц. При этом принцип возрастания энтропии в необратимых процессах справедлив только для изо-

¹⁾ На самом деле столь малую разность энтропий определить не удастся: возможная погрешность определения больше величины, которую мы хотим определить.

лированных макроскопических систем. Распространение принципа возрастания энтропии за пределы изолированных макросистем ничем не оправдано.

к оглавлению Главы 3

3.10. Обратимость и производство работы

До сих пор в этой главе рассматривалась работа в цикле. При этом не анализировалась работа в отдельных процессах, из которых состоит цикл. Возможен и иной подход к анализу процессов получения работы. Рассмотрим систему, состоящую из двух частей — рабочего тела и окружающей его среды. Если рабочее тело находится в состоянии, отличном от того, которое оно имеет при параметрах окружающей среды (т.е. система не находится в равновесии), то в принципе это рабочее тело может произвести работу в процессе изменения своего состояния до состояния равновесия с окружающей его средой; иными словами, рабочее тело в этом случае обладает определенной работоспособностью. Такой подход оказывается весьма плодотворным при анализе теплосиловых установок. Поэтому полезно выяснить, как же определить работоспособность системы (работоспособность рабочего тела по отношению к окружающей среде).

Итак, изолированная система может произвести работу только в том случае, когда она не находится в полностью равновесном состоянии. Чтобы изолированная система, единственным видом работы которой может быть работа расширения, могла произвести работу, необходимо, чтобы давления или температуры различных тел, входящих в эту систему, не были абсолютно одинаковы. В системе, состоящей из тел с различными давлениями, отсутствует механическое равновесие. Если в системе имеются тела с различными температурами, в ней отсутствует термическое (тепловое) равновесие. Только неравновесная система способна производить работу. По мере производства работы изолированная система будет приближаться к равновесному состоянию.

Допустим, например, что изолированная система состоит из окружающей среды, температура и давление которой практически остаются неизменными, и сжатого воздуха, имеющего ту же температуру, что и окружающая его среда, но более высокое давление. Такая система находится в термически равновесном, но механически неравновесном состоянии. Подобная система может производить работу, например, перемещая поршень в цилиндре до тех пор, пока давление воздуха внутри цилиндра не снизится до давления окружающей среды, т.е. пока система не придет в механическое равновесие.

Если в системе имеются два источника теплоты, обладающих различными температурами, и рабочее тело, начальное состояние которого значения не имеет, то мы имеем дело с термически неравновесной системой, которая может произвести работу, например, путем неоднократного повторения рабочим телом цикла Карно. В результате совершения цикла Карно не только оказывается произведенной известная работа, но также вполне определенное количество теплоты передается от источника с более высокой температурой к источнику с более низкой температурой. Но в результате такого перехода теплоты температура горячего источника будет понижаться, а холодного — повышаться¹⁾. С течением времени температуры источников теплоты сделаются одинаковыми, система достигнет термического равновесия и дальнейшее производство работы станет невозможным.

Таким образом, производство работы изолированной системой возможно только в процессе перехода системы из неравновесного состояния в равновес-

¹⁾ Если только мы не сделаем допущения о бесконечно большом размере источников. Из такого допущения следует, что отнятие от источника или сообщение источнику конечного количества теплоты не изменит его температуры.

ное. Количество произведенной работы зависит, как известно, от характера процесса перехода системы к равновесному состоянию. Следовательно, с точки зрения величины произведенной работы далеко не безразлично, каким путем система переходит из неравновесного состояния в равновесное.

Допустим снова, что в нашем распоряжении имеется термически неравновесная система, состоящая из двух источников теплоты, имеющих различные температуры, и рабочего тела. Можно представить себе случай, когда теплота от горячего источника передается непосредственно холодному источнику, минуя рабочее тело. В результате такого процесса температуры всех тел системы через некоторое время станут одинаковыми, система окажется в состоянии термического равновесия, а никакой работы вообще не будет произведено¹⁾. Подобный процесс теплообмена (приводящий к выравниванию температур) без производства работы обязательно должен происходить при конечной разности температур, т.е. необратимо. Наоборот, максимальная работа при переходе системы из термически неравновесного состояния в равновесное может быть получена в результате неоднократного совершения рабочим телом цикла Карно, в котором наибольшая температура рабочего тела равна температуре горячего источника, а наименьшая температура рабочего тела равна температуре холодного источника, т.е. в результате совершения только полностью обратимых процессов.

Если в нашем распоряжении имеется механически неравновесная изолированная система, состоящая, как и раньше, из запаса сжатого воздуха и окружающей среды, то и в этом случае наибольшая работа, которую можно получить при переходе из механически неравновесного состояния системы в равновесное, может быть получена только в результате осуществления полностью обратимых процессов. Представим себе, что работа производится с помощью поршневой воздушной машины. Ясно, что при прочих равных условиях полученная работа будет тем больше, чем меньше трение между поршнем и стенками цилиндра машины. Но трение представляет собой типичный необратимый процесс. Наибольшая работа была бы получена, если бы трение отсутствовало вовсе, т.е. в полностью обратимом процессе.

Таким образом, мы пришли к следующим важным выводам:

1. Изолированная система способна к производству работы только в случае, когда она находится в неравновесном состоянии. После достижения равновесного состояния работоспособность системы оказывается исчерпанной.
2. Для получения наибольшей возможной работы при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное необходимо, чтобы все процессы, протекающие в системе, были полностью обратимы.

Весьма важной задачей является поэтому численное определение *максимальной полезной работы*²⁾, которую может произвести система, или, как говорят иногда, определение *работоспособности системы*.

Представим себе, что в нашем распоряжении имеется изолированная система, состоящая из окружающей среды и некоторого тела или совокупности тел, имеющих отличные от среды давление p и температуру T (или один из этих параметров). Такое тело или группу тел будем именовать в дальнейшем источником работы.

Определим теперь более четко понятия полезной работы, максимальной работы и максимальной полезной работы, которая может быть произведена рассматриваемой системой.

¹⁾ Можно считать для простоты, что температура рабочего тела вообще не изменялась, будучи равной вначале температуре термически равновесного состояния системы.

²⁾ Под полезной работой понимается та часть произведенной работы, которая может быть использована по нашему усмотрению.

В неравновесной изолированной системе работа производится при изменении состояния источника работы в процессе установления равновесия в этой системе; обозначим эту работу L . Часть этой работы будет затрачиваться на сжатие окружающей среды; поскольку рассматриваемая система изолирована, то ее объем является постоянной величиной и, следовательно, увеличение объема (расширение) источника работы на величину ΔV в процессе установления равновесия в системе может происходить только за счет уменьшения на ту же величину ΔV объема окружающей среды. Работу, затрачиваемую на сжатие окружающей среды (против сил давления среды p_0), обозначим L_0 .

Поскольку часть работы, производимой в процессе установления равновесия в изолированной системе, всегда будет затрачиваться на сжатие окружающей среды, то, следовательно, использовать по своему усмотрению мы можем не всю произведенную работу L , а только ту ее часть, которая остается за вычетом L_0 . Эту часть произведенной работы условимся называть полезной работой:

$$L_{\text{полезн}} = L - L_0. \quad (3.180)$$

Как уже отмечалось выше, если переход системы из неравновесного состояния в равновесное осуществляется с помощью обратимых процессов, то в этом случае система произведет наибольшую возможную в данных условиях работу (т.е. произведенная работа будет максимальной). Так как все реальные процессы являются в большей или меньшей степени необратимыми, то максимальная работа системы является недостижимым пределом. Однако для сравнительного анализа степени совершенства процессов получения работы понятие о подобном пределе оказывается полезным. Максимальную работу системы обозначим $L^{\text{макс}}$.

Максимальная полезная работа ($L^{\text{макс}}_{\text{полезн}}$), которую может произвести система (работоспособность системы), — это, по аналогии с уравнением (3.180), часть максимальной работы за вычетом работы, затрачиваемой на сжатие окружающей среды:

$$L^{\text{макс}}_{\text{полезн}} = L^{\text{макс}} - L_0. \quad (3.181)$$

Перейдем теперь к вопросу об определении величины $L^{\text{макс}}_{\text{полезн}}$ изолированной системы.

Предположим далее, что температура T_0 и давление p_0 окружающей среды неизменны или, во всяком случае, не зависят от того, сообщается ли теплота среде или забирается у нее. Поскольку в общем случае $p \neq p_0$ и $T \neq T_0$, то рассматриваемая изолированная система неравновесна и, следовательно, способна произвести работу. Обозначим через U и V соответственно внутреннюю энергию и объем источника работы в начальном, неравновесном состоянии, а через U_0 и V_0 — внутреннюю энергию и объем источника работы в конечном, равновесном по отношению к окружающей среде состоянии. Начальное давление и температуру источника работы обозначим через p и T , конечные (равные таковым для среды) — p_0 и T_0 . Начальную внутреннюю энергию среды обозначим U'_0 , конечную — U''_0 .

Суммарная внутренняя энергия системы в начальном, неравновесном состоянии

$$U'_{\text{сист}} = U + U'_0, \quad (3.182)$$

а в конечном, равновесном состоянии

$$U''_{\text{сист}} = U_0 + U''_0. \quad (3.183)$$

Так как рассматриваемая система по определению является изолированной ($dQ_{\text{сист}} = 0$), то из уравнения первого закона термодинамики (2.16)

$$dQ = dU + dL$$

следует, что работа может быть произведена системой только за счет уменьшения ее внутренней энергии:

$$L = U'_{\text{сист}} - U''_{\text{сист}}. \quad (3.184)$$

С учетом (3.182) и (3.183) получаем отсюда:

$$L = (U - U_0) + (U'_0 - U''_0). \quad (3.185)$$

Но между источником работы и окружающей средой может существовать теплообмен; кроме того, источник работы может совершать работу над средой (против давления среды). Обозначим через Q_0 теплоту, переданную источником работы среде, а L_0 — работу, совершенную источником работы над средой. В соответствии с первым законом термодинамики [уравнение (2.15a)]

$$U''_0 - U'_0 = Q_0 + L_0. \quad (3.186)$$

Так как давление среды p_0 по условию неизменно, то¹⁾

$$L_0 = p_0(V_0 - V) \quad (3.187)$$

и тогда

$$U'_0 - U''_0 = -Q_0 - p_0(V_0 - V). \quad (3.188)$$

Подставляя значение $(U'_0 - U''_0)$ из уравнения (3.188) в (3.185), получаем:

$$L = (U - U_0) - Q_0 - p_0(V_0 - V). \quad (3.189)$$

Теплота, переданная от источника работы окружающей среде, равна, очевидно, произведению неизменной температуры среды T_0 и приращения энтропии среды $S''_0 - S'_0$, т.е.

$$Q_0 = T_0(S''_0 - S'_0). \quad (3.190)$$

Подставляя значение Q_0 из уравнения (3.190) в (3.189), получаем:

$$L = (U - U_0) - T_0(S''_0 - S'_0) - p_0(V_0 - V). \quad (3.191)$$

Уравнение (3.191) дает значение полезной работы, произведенной изолированной системой при переходе из неравновесного состояния в равновесное, так как из всей произведенной работы вычитается часть ее $p_0(V_0 - V)$, которая затрачена на сжатие окружающей среды и, следовательно, не может быть использована по нашему усмотрению. Однако уравнение (3.191) не дает еще значения максимальной полезной работы, так как не обуславливает обязательной обратимости всех протекающих в системе процессов.

¹⁾ Может возникнуть вопрос: почему в уравнении (3.187) для L_0 — работы сжатия окружающей среды — фигурирует изменение объема источника работы $V_0 - V$, а не окружающей среды $V'_0 - V''_0$? Поскольку рассматриваемая система является изолированной, ее суммарный объем постоянен и, следовательно, изменение объема одной части этой системы — среды — равно по величине (и противоположно по знаку) изменению объема другой ее части — источника работы.

Для того чтобы найти максимальную полезную работу (работоспособность) изолированной системы, необходимо воспользоваться положением о том, что в результате протекания обратимых процессов энтропия изолированной системы не изменяется. Отсюда следует с учетом аддитивности энтропии, что если энтропия источника работы уменьшилась на $S - S_0$, то энтропия среды должна возрасти на то же значение, т.е. для обратимых процессов

$$S_0'' - S_0' = S - S_0. \quad (3.192)$$

Учитывая уравнения (3.191) и (3.192), можно написать выражение для максимальной полезной работы изолированной системы:

$$L_{\text{полез}}^{\text{макс}} = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V). \quad (3.193)$$

Как видно из этого соотношения, максимальная полезная работа системы однозначно определяется начальными параметрами источника работы и параметрами окружающей среды.

Эксергия. Максимальную полезную работу (работоспособность) в современной термодинамике принято называть эксергией¹⁾. В данном случае величина $L_{\text{полез}}^{\text{макс}}$ — это эксергия источника работы, находящегося в объеме V ; будем обозначать эту величину E_V . Таким образом,

$$E_V = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V). \quad (3.194)$$

Рассмотрим несколько конкретных примеров определения эксергии E_V . На рис. 3.22 точка I представляет собой начальное состояние источника работы²⁾; точка θ соответствует параметрам среды p_0, T_0 . Как видно из рисунка, точки I и θ лежат на одной и той же изотерме (изотерме среды), и поэтому в начальном, неравновесном состоянии изолированная система, состоящая из источника работы и среды, находится в термическом равновесии, но не в механическом ($p_1 > p_0$). Чему равна в данном случае эксергия системы? Эта несложная задача может быть решена либо непосредственно по уравнению (3.194), либо с помощью p, v -диаграммы, представленной на рис. 3.22. Воспользуемся сначала вторым путем, решим задачу с помощью p, v -диаграммы. Работоспособность системы окажется исчерпанной (т.е. эксергия E_V станет равной нулю) после того, как источник работы из начального состояния I перейдет в состояние θ , т.е. после того, как изолированная система достигнет равновесного состояния. Для того чтобы системой была произведена максимально возможная работа, необходимо, чтобы процесс перехода источника работы из состояния I в состояние θ совершался полностью обратимо. Следовательно, необходимо прежде всего определить возможный обратимый процесс (или совокупность обратимых процессов) при переходе источника работы из I в θ .

Так как рассматриваемая изолированная система включает в себя только один источник теплоты,

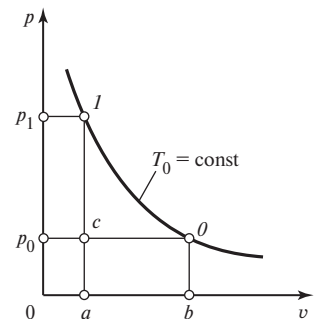


Рис. 3.22

¹⁾ Термин «эксергия», введенный в 1956 г. югославским ученым З. Рантом, образован из греческих корней «экс» — внешний и «эрг» — работа, действие.

²⁾ Для упрощения предположим, что источник работы обладает свойствами идеального газа.

обладающий неизменной температурой, а именно окружающую среду, то обратимый процесс можно представить себе либо при отсутствии теплообмена между источником работы и средой (адиабатное расширение или сжатие источника работы), либо при наличии теплообмена между источником работы и средой, но обязательно при неизменной температуре среды T_0 (изотермическое расширение или сжатие источника работы при температуре T_0). Во всех остальных процессах неизбежно будет иметь место теплообмен между источником работы и средой при конечной разности температур; в этом случае осуществление обратимого процесса невозможно. Это значит, что единственным возможным обратимым процессом между состояниями 1 и 0 может быть расширение газа по изотерме T_0 . Работа, произведенная источником работы в этом процессе, эквивалентна площади $1-0-b-a-1$ (см. рис. 3.22).

Но не вся произведенная работа может быть использована по нашему усмотрению: часть произведенной работы, эквивалентная площади $a-c-0-b-a$, неизбежно расходуется на вытеснение среды (совершается против неизменного давления среды p_0). Следовательно, эксергия E_V — максимально возможная полезная работа, равная разности всей произведенной работы и работы, затраченной на вытеснение среды, — эквивалентна площади $1-0-c-1$.

Тот же результат легко получить и непосредственно из уравнения (3.194). Так как мы условились, что рассматриваемый в этом примере источник работы обладает свойствами идеального газа, и так как температура источника в состояниях 1 и 0 одинакова и равна T_0 , то внутренняя энергия источника работы в состояниях 1 и 0 также одинакова и первое слагаемое в правой части уравнения (3.194) равно нулю. Второе слагаемое уравнения представляет собой количество теплоты, подведенной к источнику работы в изотермическом процессе при температуре T_0 , равное работе в этом процессе (внутренняя энергия остается неизменной!). Энтропия источника работы в процессе изотермического расширения увеличивается (теплота подводится!), $S_0 > S_1$, и поэтому второе слагаемое уравнения (3.194) положительно. Численное же значение его будет эквивалентно площади $1-0-b-a-1$ на рис. 3.22. Последнее слагаемое уравнения отрицательно ($V_2 > V_1$), а численное значение его эквивалентно площади $a-c-0-b-a$. Таким образом,

$$E_V = (\text{площадь } 1-0-b-a-1) - (\text{площадь } a-c-0-b-a) = (\text{площадь } 1-0-c-1),$$

что, как и следовало ожидать, совпадает с ранее полученным результатом.

Рассмотрим второй пример. Предположим, что изолированная система состоит, как и раньше, из источника работы, обладающего свойствами идеального газа, и среды. Начальное состояние источника работы характеризуется точкой 1 в p, v -диаграмме на рис. 3.23 (давление $p = p_0$, температура T_1). Как и в

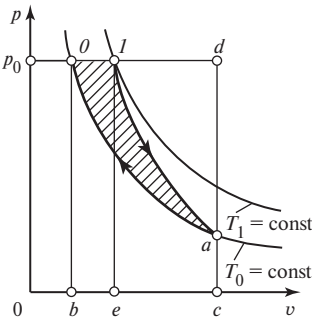


Рис. 3.23

предыдущем примере, будем считать, что процесс идет до тех пор, пока в системе не установится равновесие. В этом случае точка 0 снова характеризует состояние источника работы при температуре и давлении, равных таковым для окружающей среды, т.е. состояние источника работы в равновесии со средой. Прежде всего необходимо определить возможный обратимый путь перехода источника работы из состояния 1 в состояние 0 . Как уже отмечалось выше, единственными обратимыми процессами при наличии в системе лишь одного источника теплоты с неизменной температурой (окружающей среды с температурой T_0) могут быть адиабатный и изотер-

мический процессы при температуре T_0 . Поэтому единственным возможным обратимым путем перехода источника работы из состояния l в равновесное со средой состояние θ является адиабатное расширение из начального состояния до состояния с температурой среды (адиабата $l-a$ на рис. 3.23) и дальнейшее сжатие при неизменной температуре T_0 (изотерма $a = 0$).

Эксергия E_V , как и раньше, может быть определена двумя путями: или по уравнению (3.194), или с помощью p, v -диаграммы (см. рис. 3.23). Выберем сначала второй путь. Так как в процессе адиабатного расширения $l-a$ давление источника работы все время меньше давления среды p_0 ¹⁾, то совершаемая в этом процессе работа газа, эквивалентная площади $l-a-c-e-l$, меньше работы, эквивалентной площади $l-d-c-e-l$, которую нужно затратить на сжатие среды. Следовательно, в данном случае не только не может быть произведено никакой полезной работы, но для осуществления процесса $l-a$, наоборот, необходима затрата работы, эквивалентной площади $l-d-a-l$. Можно представить себе, что необходимая для проведения этого процесса работа временно берется из какого-либо внешнего в отношении рассматриваемой системы источника. Процесс изотермического сжатия $a-\theta$ требует затраты работы, эквивалентной площади $a-\theta-b-c-a$. Работа эта может быть произведена средой, неизменное давление которой p_0 больше давления источника работы²⁾. Больше того, работа, которую может произвести среда при уменьшении объема рабочей системы, соответствующем изотермическому сжатию $a-\theta$, больше работы, которую нужно затратить на изотермическое сжатие источника работы, на величину, эквивалентную площади $d-a-\theta-d$. Очевидно, что искомая величина эксергии E_V — максимальной полезной работы — равна разности избыточной работы, эквивалентной площади $d-a-\theta-d$, и работы, заимствованной ранее у внешнего источника и эквивалентной площади $l-d-a-l$, т.е.

$$E_V = (\text{площадь } d-a-\theta-d) - (\text{площадь } l-d-a-l) = (\text{площадь } l-a-\theta-l).$$

Как и в предыдущем примере, величину E_V можно определить непосредственно из уравнения (3.194).

Первое слагаемое в правой части этого уравнения, $(U - U_0)$, представляет собой работу адиабатного расширения между температурами T_1 и T_0 вне зависимости от значений начального и конечного давлений³⁾. Эта работа положительна и эквивалентна площади $l-a-c-e-l$.

Второе слагаемое уравнения (3.194) представляет собой количество теплоты, сообщенной окружающей среде источником работы. Так как в процессе обратимого адиабатного расширения $l-a$ энтропия источника работы не изменяется, то $S_1 = S_a$ и, следовательно,

$$T_0(S_1 - S_0) = T_0(S_a - S_0). \quad (3.195)$$

Количество теплоты, сообщенной идеальному газу (или отведенной от него) в изотермическом процессе, равно работе расширения (или сжатия) в этом процессе. Поэтому теплота, отнятая у источника работы в процессе изотермического сжатия $a-\theta$, равна работе, эквивалентной площади $a-\theta-b-c$. Так как $S_a =$

¹⁾ Исключая начальную точку l , в которой давление источника работы равно давлению окружающей среды p_0 .

²⁾ Исключая конечную точку θ , в которой эти давления равны.

³⁾ Напомним, что в этом примере речь идет об источнике работы, обладающем свойствами идеального газа; внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры [и не зависит от давления, см. уравнение (2.48)]. Как отмечалось выше, работа в адиабатном процессе производится за счет изменения внутренней энергии.

$= S_1 > S_0$ (в процессе $a-0$ от источника работы отводится теплота, следовательно, его энтропия уменьшается), то второй член уравнения (3.194) положителен.

Наконец, последний член уравнения (3.194), $p_0(V_0 - V)$, как это видно из рис. 3.23, также будет положителен и эквивалентен площади $1-0-b-e-1$. Таким образом,

$$E_V = (\text{площадь } 1-a-c-e-1) + (\text{площадь } 1-0-b-e-1) - (\text{площадь } a-0-b-c-a) = (\text{площадь } 1-a-0-1).$$

Как видим, в рассмотренном примере система совершает работу, в процессе производства которой объем, занимаемый источником работы, уменьшается и соответственно увеличивается объем, занимаемый средой.

На рис. 3.24 и 3.25 заштрихованными площадями показаны также значения максимальной полезной работы для двух других примеров. В первом случае (см. рис. 3.24) в начальном состоянии система неравновесна и в термическом и в механическом отношениях, так как температура и давление источника работы больше T_0 и p_0 . Во втором случае (см. рис. 3.25) в начальном состоянии система также неравновесна и в термическом и в механическом отношениях, но только здесь $T_1 < T_0$ и $p_1 < p_0$. Эксергия в этих случаях определяется аналогичным путем.

Понятие об эксергии теплоты (максимальной полезной работе теплоты, или, как иногда говорят, работоспособности теплоты) имеет еще большее практическое значение, чем понятие об эксергии (максимальной полезной работе, или работоспособности) изолированной системы.

Когда мы говорим об эксергии теплоты, изолированную систему следует рассматривать состоящей из двух источников теплоты (горячего и холодного) и рабочего тела, совершающего цикл. В качестве холодного источника, как и раньше, мы будем рассматривать окружающую среду с ее практически неизменными параметрами T_0 и p_0 ; в качестве горячего источника обычно (но не всегда) рассматривается бесконечно большой источник, имеющий, следовательно, неизменную температуру T_1 .

Эксергией теплоты, отбираемой от горячего источника с температурой T_1 , называют ту максимальную полезную работу, которая может быть получена за счет этой теплоты при условии, что холодным источником теплоты служит окружающая среда с температурой T_0 . Условимся в дальнейшем обозначать эксергию теплоты E_q .

Напомним, что чем больше разность температур между горячим и холодным источниками, тем бóльшая доля теплоты, отбираемой от горячего источника, может быть превращена в работу в цикле.

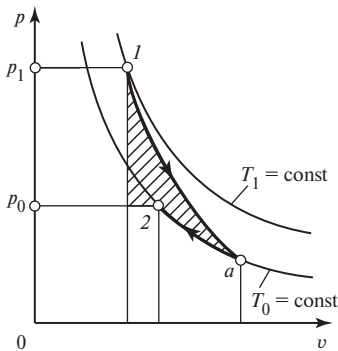


Рис. 3.24

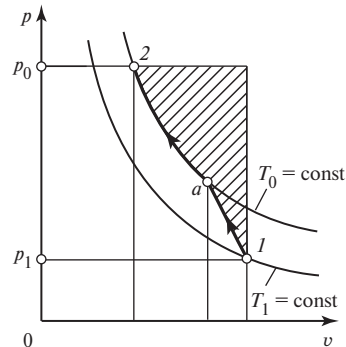


Рис. 3.25

Необходимо отчетливо представлять себе, что поскольку рабочее тело совершает замкнутый процесс, то его внутренняя энергия в результате совершения цикла не изменяется и поэтому работа может быть произведена только за счет теплоты Q_1 , сообщаемой рабочему телу горячим источником. Важно отметить, что эксергия теплоты не зависит от давления среды p_0 , так как объем рабочего тела в результате совершенного им кругового процесса остается неизменным, окружающая среда не подвергается в итоге сжатию или расширению и вся работа, произведенная рабочим телом за цикл, может быть использована по нашему усмотрению, т.е. является полезной. Доля теплоты Q_1 , превращенной в работу в цикле, тем больше, чем выше термический КПД цикла.

Как показано ранее, в заданном интервале температур наибольший термический КПД имеет обратимый цикл Карно. Следовательно, максимальная полезная работа некоторого количества теплоты Q_1 , отбираемой от горячего источника с температурой T_1 , будет получена в том случае, когда в рассматриваемой системе осуществляется обратимый цикл Карно.

Отсюда следует:

$$E_q = Q_1 \eta_T^{\text{о.ц.К}} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \quad (3.196)$$

где $\eta_T^{\text{о.ц.К}}$ — термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в интервале температур $T_1—T_0$.

Как видно из этого уравнения, эксергия (работоспособность) теплоты E_q тем больше, чем меньше отношение T_0/T_1 . Если температуры источников теплоты равны между собой ($T_0 = T_1$), то эксергия теплоты в этом случае равна нулю.

Если между двумя рассматриваемыми источниками теплоты осуществляется необратимый цикл, то полезная работа теплоты, отбираемой от горячего источника, меньше, чем эксергия (работоспособность) теплоты, поскольку термический КПД любого необратимого цикла, как помнит читатель, всегда меньше термического КПД обратимого цикла Карно.

Потеря работоспособности системы. Уравнение Гюи—Стодолы. Как отмечалось выше, полезная работа, производимая изолированной системой (или теплотой, отбираемой из горячего источника), является максимальной только в том случае, когда в системе протекают обратимые процессы. Подчеркнем еще раз, что любая необратимость будет приводить к уменьшению полезной работы, которая может быть произведена системой. При этом очевидно, что полезная работа системы (или полезная работа теплоты) тем меньше, чем больше необратимость процессов, мерой которой является увеличение энтропии рассматриваемой изолированной системы. Поэтому между уменьшением полезной работы (или, как часто говорят, потерей эксергии) и возрастанием энтропии системы вследствие необратимости должна существовать однозначная зависимость. Нетрудно установить характер этой зависимости.

Напомним, что, как было показано выше, полезная работа, производимая изолированной системой, состоящей из источника работы и среды, в случае протекания в ней необратимых процессов определяется уравнением (3.191):

$$L_{\text{полезн}} = (U - U_0) - T_0(S_0'' - S_0') - p_0(V_0 - V),$$

а максимальная полезная работа этой системы определяется уравнением (3.193):

$$L_{\text{полезн}}^{\text{макс}} = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V),$$

где S'_0 и S''_0 — соответственно начальное и конечное значения энтропии среды, а S и S_0 — начальное и конечное значения энтропии источника работы.

Очевидно, что для обратимых процессов, протекающих в изолированной системе,

$$S''_0 - S'_0 = S - S_0,$$

так как энтропия всей изолированной системы (в случае обратимых процессов) не должна изменяться.

Но так как уравнение (3.191) записано для $L_{\text{полезн}}$, т.е. для случая, когда в системе протекают необратимые процессы, а уравнение (3.193) записано для E_V , т.е. для случая, когда в системе протекают только обратимые процессы, то

$$(S''_0 - S'_0) > (S - S_0)$$

и

$$E_V - L_{\text{полезн}} = T_0[(S''_0 - S'_0) - (S - S_0)] = T_0\Delta S_{\text{сист}}, \quad (3.197)$$

где $\Delta S_{\text{сист}} = [(S''_0 - S'_0) - (S - S_0)]$ — увеличение энтропии системы в результате протекающих в ней необратимых процессов.

Подчеркнем еще раз, что эксергия E_V — это максимально возможная полезная работа, которую может произвести данная изолированная система, если процессы, ведущие к установлению равновесия в этой системе, будут протекать обратимо (работоспособность системы), а $L_{\text{полезн}}$ — это работа, которую производит та же система в случае необратимости протекающих в ней процессов. Разность этих величин представляет собой потерю эксергии (работоспособности) системы вследствие необратимости процессов, протекающих в ней. Из уравнения (3.197) видно, что чем больше степень необратимости этих процессов, т.е. больше разность $E_V - L_{\text{полезн}}$, тем больше потеря эксергии (работоспособности) системы.

Уравнение (3.197) имеет универсальное значение, в частности для изолированной системы, состоящей из двух источников теплоты и рабочего тела, совершающего цикл.

Действительно, полезная работа некоторого количества теплоты Q_1 , отбираемой от горячего источника, может быть представлена как разность Q_1 и количества теплоты Q_2 , отдаваемой в цикле холодному источнику:

$$L'_{\text{полезн}} = Q_1 - Q_2. \quad (3.198)$$

Поскольку, как мы условились ранее, температура холодного источника (окружающей среды) T_0 является неизменной, то величина Q_2 может быть представлена в виде

$$Q_2 = T_0\Delta S_{\text{хол}}, \quad (3.199)$$

отсюда

$$L'_{\text{полезн}} = Q_1 - T_0\Delta S_{\text{хол}}. \quad (3.200)$$

Так как рабочее тело совершает цикл, то все его параметры в результате остаются неизменными независимо от того, обратимы или необратимы процессы, совершающиеся в системе. Энтропия горячего источника теплоты уменьшается, так как этот источник теплоту отдает, а энтропия холодного источника увеличивается. Так как при обратимости всех процессов, протекающих в изолированной системе, суммарная энтропия этой системы не изменяется, то увеличение энтропии холодного источника теплоты $\Delta S_{\text{хол}}$ должно быть равно уменьшению энтропии горячего источника $\Delta S_{\text{гор}}$.

Поскольку обратимость всех процессов, протекающих в рассматриваемой изолированной системе, соответствует случаю получения максимальной полезной работы — эксергии теплоты E_q , то для этого случая с учетом $\Delta S_{\text{гор}} = \Delta S_{\text{хол}}$ получаем из (3.200):

$$E_q = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{гор}} \quad (3.201)$$

[нетрудно показать, что это уравнение идентично полученному нами ранее для эксергии теплоты уравнению (3.196); в самом деле, в соответствии с (3.139)

$$\Delta S_{\text{гор}} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad (3.202)$$

подставляя эту величину в (3.201), получаем уравнение (3.196)].

Из уравнений (3.201) и (3.200) следует:

$$E_q - L'_{\text{полезн}} = T_0 (\Delta S_{\text{хол}} - \Delta S_{\text{гор}}). \quad (3.203)$$

Поскольку, как отмечено выше, энтропия рабочего тела в цикле не изменяется, то очевидно, что разность величин $\Delta S_{\text{хол}}$ и $\Delta S_{\text{гор}}$ представляет собой изменение энтропии всей рассматриваемой изолированной системы:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{хол}} - \Delta S_{\text{гор}}.$$

С учетом этого соотношения получаем из (3.198) уравнение для потери эксергии теплоты вследствие необратимости процессов, протекающих в рассматриваемой изолированной системе, в следующем виде:

$$E_q - L'_{\text{полезн}} = T_0 \Delta S_{\text{сист}}. \quad (3.204)$$

Это соотношение аналогично уравнению (3.197).

Потерю эксергии обычно обозначают D ¹⁾. С учетом этого обозначения можно записать уравнения (3.197) и (3.204) в виде

$$D = T_0 \Delta S_{\text{сист}}. \quad (3.205)$$

Уравнение (3.205) называют *уравнением Гюи—Стодолы* по имени французского физика М. Гюи, который впервые вывел это уравнение в 1889 г., и словацкого теплотехника А. Стодолы, впервые применившего это уравнение для решения технических задач. Уравнение Гюи—Стодолы находит широкое применение при анализе эффективности работы тепловых установок.

Определение $\Delta S_{\text{сист}}$ — задача не всегда простая, она должна решаться отдельно для каждого реального процесса; примеры расчета $\Delta S_{\text{сист}}$ приведены в § 9.4.

В заключение отметим одно существенное обстоятельство. Рассматривая изолированную систему, состоящую из источника работы и окружающей его среды, мы подсчитывали потерю эксергии (работоспособности) при переходе системы от начального, неравновесного состояния этой системы к состоянию равновесия между источником работы и окружающей средой. Между тем для ряда технических задач важно знать, какова потеря эксергии при изменении состояния источника работы от некоторого начального, неравновесного со средой состояния I до конечного, но также неравновесного со средой состояния 2. Вопрос об изменении эксергии в таких процессах будет рассмотрен в гл. 9.

¹⁾ Начальная буква слова «диссипация» — рассеяние (энергии).