

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»



**Г.П. Николаев, А.Э. Лойко**

## **ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Учебное электронное текстовое издание  
Подготовлено кафедрой «Техническая физика»  
Научный редактор: проф., д-р физ.-мат. наук В.Д. Селезнев

Учебное пособие для студентов дневной формы обучения по программе специалитета, специальности: 141405 – Технологии разделения изотопов и ядерное топливо, 141401 – Ядерные реакторы и материалы, и бакалавриата по направлению 140800 – Ядерная физика и технологии; профиль: Ядерная физика и реакторные технологии.

Содержит разделы: основные понятия и определения дисциплины ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА; законы и методы термодинамики; условия термодинамического равновесия; фазовые превращения; циклы теплосиловых и холодильных установок.

© УрФУ, 2013

ЕКАТЕРИНБУРГ

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>7</b>
<b>1. ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ .....</b>	<b>8</b>
<b>2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>11</b>
2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ) .....	11
2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТАКТ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ .....	12
2.3. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ .....	14
2.4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ (ТЕРМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ).....	15
2.5. ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ И ИХ СВОЙСТВА .....	17
2.6. ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	18
<b>3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ .....</b>	<b>19</b>
3.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ И НЕСТАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЦИКЛЫ .....	19
3.2. РАБОТА И ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА, ЭНЕРГИЯ ПЕРЕНОСА МАССЫ .....	20
3.3. ФОРМУЛИРОВКИ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ. ИНТЕГРАЛЬНАЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ФОРМА ЗАПИСИ ПЕРВОГО ЗАКОНА. ОБОБЩЕННЫЕ СИЛЫ И ОБОБЩЕННЫЕ КООРДИНАТЫ .....	21
3.4. ПОНЯТИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ.....	25
3.5. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ. ФОРМУЛА МАЙЕРА. СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА.....	26
3.6. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....	30
3.7. УРАВНЕНИЯ ПОЛИТРОПНОГО И АДИАБАТНОГО ПРОЦЕССОВ .....	31
3.8. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ПОЛИТРОПНОГО ПРОЦЕССА .....	34
3.9. ДИАГРАММНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ..	35
3.10. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФИЦИЕНТЫ.....	36
3.10.1. Термический коэффициент объемного расширения .....	36
3.10.2. Термический коэффициент давления .....	38
3.10.3. Коэффициент изотермической сжимаемости .....	39
3.11. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМИ КОЭФИЦИЕНТАМИ .....	40
3.12. КОЭФИЦИЕНТ АДИАБАТНОЙ СЖИМАЕМОСТИ. СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФИЦИЕНТАМИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И АДИАБАТНОЙ СЖИМАЕМОСТИ .....	41

<b>4.</b>	<b>ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ .....</b>	<b>42</b>
4.1.	ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЦИКЛЫ .....	42
4.2.	ЦИКЛ КАРНО.....	43
4.3.	ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ КЛАУЗИУСА И ТОМСОНА, ИХ ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ.....	47
4.4.	ПРИНЦИП АДИАБАТНОЙ НЕДОСТИЖИМОСТИ КАРАТЕОДОРИ.....	49
4.5.	ПОНЯТИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР .....	51
4.6.	ОБОСНОВАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ .....	55
4.6.1.	Голономность и свойства форм Пфаффа.....	55
4.6.2.	Определение энтропии термодинамической системы.....	56
4.7.	СУЩЕСТВОВАНИЕ АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ СВЯЗЬ С ЭМПИРИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ .....	57
4.8.	СВЯЗЬ АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР СО ШКАЛОЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	60
4.9.	ТЕОРЕМЫ КАРНО .....	62
4.10.	НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА .....	65
4.11.	ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ .....	67
4.12.	СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ .....	69
4.13.	ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ И НЕРАВЕНСТВО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	70
4.14.	ПРИМЕРЫ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ В АДИАБАТНЫХ СИСТЕМАХ.....	70
4.15.	ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	73
<b>5.</b>	<b>МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>75</b>
5.1.	СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМ И КАЛОРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМИ СОСТОЯНИЯ .....	75
5.2.	МЕТОД ЦИКЛОВ .....	76
5.3.	ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ..	78
5.4.	ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА.....	80
5.5.	ЭНТАЛЬПИЯ .....	81
5.6.	ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ .....	82
5.7.	ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ.....	83
5.8.	ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОТ ЧИСЛА ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ.....	85
5.9.	БОЛЬШОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ .....	87
5.10.	УРАВНЕНИЕ ГИББСА – ДЮГЕМА.....	88
5.11.	УРАВНЕНИЯ ГИББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА .....	88
5.12.	ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ. МАГНИТОСТРИКЦИЯ, ЭЛЕКТРОСТРИКЦИЯ, ПЬЕЗОЭФФЕКТ .....	90

5.13. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА. ОБРАТИМОЕ И НЕОБРАТИМОЕ АДИАБАТНОЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗА .....	91
5.13.1. Необратимое расширение газа .....	92
5.13.2. Обратимое адиабатное расширение.....	96
5.14. ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ.....	97
5.14.1. Закон Кирхгофа.....	98
5.14.2. Существование светового давления .....	99
5.14.3. Закон Стефана – Больцмана.....	100
5.14.4. Термодинамические функции излучения.....	101
<b>6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>103</b>
6.1. ЗАДАЧА О ХИМИЧЕСКОМ СРОДСТВЕ. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕМЫ НЕРНСТА. ПОСТУЛАТ ПЛАНКА .....	103
6.2. СЛЕДСТВИЯ ТЕОРЕМЫ НЕРНСТА.....	106
6.2.1. Поведение термических коэффициентов при стремлении абсолютной температуры к нулю .....	106
6.2.2. Поведение теплоемкостей $c_v$ и $c_p$ при стремлении абсолютной температуры к нулю. Вычисление энтропии. Вырождение идеального газа.....	107
6.2.3. Недостижимость абсолютного нуля температуры .....	108
6.3. СВЕРХНИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ. ПРИНЦИП НЕДОСТИЖИМОСТИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	109
6.4. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ АБСОЛЮТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ .....	112
6.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ .....	114
<b>7. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ .....</b>	<b>116</b>
7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	116
7.2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ .....	117
7.3. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	119
7.3.1. Равновесие изолированной системы .....	119
7.3.2. Равновесие системы в термостате с постоянным объемом. Принцип максимальной работы .....	120
7.3.3. Система в термостате с постоянным внешним давлением .....	122
7.3.4. Равновесие в системе с постоянной энтропией и давлением, с постоянной энтропией и объемом .....	123
7.3.5. Равновесие в системе с переменным числом частиц при постоянном объеме, температуре и химических потенциалах.....	124

7.4.	МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ .....	125
7.5.	УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ, ВЫРАЖЕННЫЕ ЧЕРЕЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА .....	125
7.6.	РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ .....	127
7.6.1.	Условия химического равновесия .....	127
7.6.2.	Закон действующих масс .....	129
7.7.	РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ .....	131
7.7.1.	Правило фаз Гиббса.....	132
7.7.2.	Равновесие однокомпонентных систем.....	133
7.7.3.	Основное уравнение теории равновесия бинарных систем .....	137
7.8.	ПРАВИЛА КОНОВАЛОВА.....	138
7.9.	ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИДЕАЛЬНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ .....	141
7.9.1.	Понятие идеального раствора и его свойства.....	141
7.9.2.	Закон Рауля .....	142
7.10.	ЗАКОН ГЕНРИ .....	143
7.11.	ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ .....	144
<b>8.</b>	<b>ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ .....</b>	<b>146</b>
8.1.	ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	146
8.2.	ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА .....	148
8.2.1.	Общие закономерности фазовых переходов 1-го рода .....	148
8.2.2.	Изменение химического потенциала при фазовых переходах первого рода .....	149
8.2.3.	Уравнение Клапейрона – Клаузиуса .....	151
8.2.4.	Линия плавления. Теплота и энтропия плавления .....	152
8.2.5.	Линия парообразования. Теплота и энтропия парообразования.....	153
8.2.6.	Тройная точка.....	154
8.3.	ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ .....	155
8.3.1.	Диаграмма состояния системы жидкость – пар в координатах $p$ – $V$ . Понятие бинодали и спинодали.....	155
8.3.2.	Условия термодинамического равновесия капли жидкости со своим насыщенным паром.....	157
8.3.3.	Условие возникновения капельки жидкости в паре .....	158
8.4.	ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВТОРОГО РОДА.....	160
8.4.1.	Общие закономерности фазовых переходов второго рода.....	160
8.4.2.	Уравнение Эренфеста.....	161
8.4.3.	Сверхпроводимость. Формула Рутгерса.....	163
8.5.	РАВНОВЕСИЕ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ .....	165

8.6. ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ .....	167
<b>9. ЦИКЛЫ ТЕПЛОСИЛОВЫХ И ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК.....</b>	<b>170</b>
9.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ КПД ЦИКЛА, ХОЛОДИЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ, КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА .....	170
9.2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОВ.....	173
9.3. ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ПАРОВЫЕ ЦИКЛЫ.....	176
9.3.1. Цикл Карно.....	176
9.3.2. Цикл Ренкина .....	179
9.3.3. Зависимость величины термического КПД цикла Ренкина от значений параметров водяного пара.....	184
9.3.4. Цикл с промежуточным перегревом пара .....	185
9.3.5. Анализ цикла Ренкина с учетом необратимых потерь .....	188
9.4. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ ЦИКЛЫ .....	190
9.5. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИНЫХ УСТАНОВОК.....	193
9.5.1. Цикл Брайтона.....	193
9.5.2. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении.....	195
9.5.3. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с адиабатным сжатием в компрессоре .....	195
9.5.4. Сравнение эффективности циклов газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении для случаев изотермического и адиабатного сжатия.....	196
9.5.5. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с регенерацией тепла .....	197
9.5.6. Газотурбинная установка, работающая по замкнутому циклу .....	198
9.6. БИНАРНЫЕ ЦИКЛЫ .....	199
9.7. ЦИКЛЫ ПАРОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК .....	202
9.8. ЦИКЛ МГД-УСТАНОВОК .....	204
9.9. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК.....	212
9.9.1. Цикл воздушной холодильной установки .....	215
9.9.2. Цикл парокомпрессионной холодильной установки .....	218
9.9.3. Пароэжекторная холодильная установка.....	220
9.9.4. Абсорбционная холодильная установка .....	222
9.9.5. Цикл термоэлектрической холодильной установки.....	224
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>226</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина введена в рабочие планы специальностей кафедры технической физики со дня ее основания в 1949 г. В 1972 г. доцентом Г.П. Николаевым подготовлен вариант лекций с использованием многих монографий, учебников и литературных источников, явившийся основой для данного учебного пособия. В 1982 г. к постоянному чтению лекций приступил доцент А.Э. Лойко, дополнивший разделы курса.

Авторами учебного пособия издан обширный методический материал: пособия к практическим занятиям; создан мультимедийный учебно-методический комплекс «ТЕРМОДИНАМИКА»; подготовлены и внедрены в учебный процесс контролирующе-обучающие и контролирующие компьютерные программы.

Наличие изданного учебного пособия у каждого студента позволяет существенно интенсифицировать учебный процесс, улучшить обратную связь студент – педагог, внедрить новые более совершенные методы обучения.

## 1. ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ

Исторически сложившееся наименование «термодинамика» плохо отвечает содержанию предмета. Судя по названию, можно подумать, что термодинамика изучает законы движения теплоты. Но это не так. Явления теплопередачи, теплопроводности классической термодинамикой совсем не рассматриваются.

Слово «термодинамика» (от греческого *therme* – *теплота* и *dynamis* – *сила*) надо расшифровать так: наука «о силах, связанных с теплом» (но вовсе не о движении тепла).

В некоторых случаях говорят, что термодинамика есть наука о тепловых явлениях. Это неверно, так как она не ограничивается только тепловыми явлениями, хотя исторически возникла в результате требований к физике со стороны теплотехники.

Обратимся немного к истории. Основы термодинамики были заложены в XIX веке, когда в связи с развитием тепловых двигателей возникла необходимость изучения закономерностей превращения тепла в работу. Первое сочинение, относящееся к термодинамике, опубликованное ее основателем Сади Карно в 1824 г., было озаглавлено «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Ряд последующих сочинений различных авторов был посвящен тому же вопросу, но поставленному уже шире: вопросу о возникновении «движущих сил» (механических, электрических и др.) при тепловых процессах.

Никола Леонард Сади Карно (1796–1832) – французский инженер, один из создателей теории тепловых двигателей. Он первый обратил внимание на то, что только при переходе тепла от более нагретого тела к менее нагретому можно получить полезную работу, а при обратном переходе работу необходимо затратить.

Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799–1864) – французский инженер и физик. Впервые через 10 лет (в 1834 г.) обратил внимание на работу Сади Карно, которая послужила исходным пунктом для установления второго закона.

В 1849 г. Томсон В. для характеристики придуманной Сади Карно тепловой машины, производящей работу, применил прилагательное «термодинамический». Впервые термин «термодинамика» появился в статье Томсона в 1854 г. («Статьи по математике и физике»). Томсон писал: «Термодинамика» в переводе означает «теплота – работа».

Главная задача термодинамики XIX века – создание точной и полной теории действия тепловых машин, такой теории, которая могла бы служить основой для проектирования паровых поршневых машин, двигателей внутреннего сгорания, паровых турбин, холодильных машин и т.д. и которая указывала бы научно обоснованные пути усовершенствования этих машин. Поэтому в XIX веке детальное развитие получила термодинамика газов и паров. Таким образом, главным содержанием термодинамики XIX века было исследование различных циклов с точки зрения их КПД; изучение свойств газов и паров; разработка и создание термодинамических диаграмм, столь важных для практических расчетов в области теплотехники. С этим направлением исследований связаны имена самих основателей термодинамики: это Сади Карно, Клапейрон, Роберт Майер, Томсон, Клаузиус, а затем Ренкин, Гирн, Цейнер, Линде, и в XIX веке Молье, Шюле, Календер.

К концу XIX века методы термодинамики фундаментально расширяются и находят применение во многих отраслях физики, химии и других наук.

Предметом изучения термодинамики служат все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Типичными примерами фактов, подлежащих термодинамическому исследованию, являются растворение, абсорбция, охлаждение, нагревание, сопровождающееся изменением интенсивности движения отдельных элементарных частиц вещества, химические реакции, кристаллизация, плавление и испарение.

Область применения термодинамики ограничена в отношении размеров исследуемых тел. Они должны быть достаточно велики, чтобы было обеспечено выравнивание случайных событий микромира, т.е. термодинамика

рассматривает явления, обусловленные совокупным действием большого, но конечного числа непрерывно движущихся частиц, из которых состоят все окружающие нас тела. В свою очередь, применение термодинамики имеет ограничение сверху (неприменима ко всей Вселенной).

Термодинамика в состоянии решить целый ряд практически важных задач, не интересуясь микроскопической природой тел, однако она не может дать каких-либо сведений о свойствах веществ, вскрыть природу тех явлений, которые изучает. Можно сказать, что термодинамика изучает то, как происходят процессы, но не дает ответа на вопрос, почему они так происходят, благодаря этому она не имеет четко ограниченной области изучаемых физических явлений, а представляет собой методы изучения любых макроскопических систем. Принцип построения термодинамики прост: опытным путем установлены два основных законы, и применение к ним обычного аппарата математического анализа позволило получить ценные сведения.

В этой простоте – универсальность термодинамики, выделяющая ее из многих других теорий. А. Эйнштейн дал следующую характеристику термодинамики, как науки: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)».

Вследствие этого и оказывается, что термодинамика нередко опережает статистику. Теория квантов была создана благодаря термодинамическим исследованиям Планка. Теория химических констант – благодаря термодинамическим исследованиям Нернста, приведших к формулам, содержащим эти константы и подсказавшим способы теоретического вычисления химических констант и т.д.

## **2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ**

### **2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ)**

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая система.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА** – любое макроскопическое тело (любая совокупность макроскопических тел), способное (способных) обмениваться с другими телами (между собой) энергией и (или) веществом.

Если рассматривать часть некоторой системы, то остальную часть называют **ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ**, или **ОКРУЖЕНИЕМ**. Если окружение достаточно велико и изменением его состояния можно пренебречь в результате взаимодействия с другой средой, то это окружение называют термостатом. В более узком смысле **ТЕРМОСТАТ** – окружающая среда, которая обеспечивает постоянство температуры.

Следует различать следующие виды систем (по типу взаимодействия):

**ИЗОЛИРОВАННАЯ СИСТЕМА** – термодинамическая система, которая не может обмениваться энергией и веществом с другими системами.

**ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА** – термодинамическая система, которая не может обмениваться веществом с другими системами.

**ОТКРЫТАЯ СИСТЕМА** – термодинамическая система, которая может обмениваться веществом и энергией с другими системами.

**АДИАБАТНАЯ СИСТЕМА** – термодинамическая система, которая не может обмениваться теплотой с другими системами.

В курсе термодинамики будем рассматривать лишь равновесные состояния макроскопических систем.

**РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ (равновесие)** – состояние термодинамической системы, характеризующееся при постоянных внешних условиях неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе каких-либо потоков (массы, энергии, заряда и т.д.).

**НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ** – состояние системы, в котором отсутствует равновесие.

## **2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТАКТ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ**

Когда системы взаимодействуют друг с другом, то между ними устанавливается термодинамический контакт. Следует отметить три типа взаимодействия.

**ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ** – взаимодействие, которое совершается в форме передачи тепла.

**МЕХАНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ** – взаимодействие, при котором одна система совершает работу над другой с помощью механических или электромагнитных сил.

**МАТЕРИАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ** – взаимодействие, осуществляемое путем обмена веществом между системами.

Однако какой бы тип взаимодействия ни существовал между системами, он в конечном итоге должен привести системы к такому состоянию, которое в дальнейшем не будет изменяться ни во времени, ни в пространстве, т.е. к равновесному состоянию.

Рассмотрим тепловое взаимодействие. Допустим, что в нашем распоряжении имеется система, находящаяся в равновесном состоянии, или, как говорят, в состоянии термического равновесия. В этой системе должны отсутствовать потоки тепла между отдельными ее частями. Приведем ее в тепловой контакт с другой системой, находящейся также в равновесии, но допустим, что при этом между системами возникает поток тепла. Тогда обе системы как-то изменят свое состояние теплового равновесия, т.е. перейдут в новое состояние термического равновесия, отличающееся от прежнего. Для описания каждого такого состояния равновесия вводится понятие температуры. Будем обозначать температуру  $T$ , не придавая ей определенного значения, о котором будет сказано ниже. Таким образом, температура определяется как величина, позволяющая описывать термическое равновесие между телами, находящимися в тепловом контакте.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ** – такое состояние термодинамической системы, при котором во всех ее частях температура одинакова.

Аналогично можно определить понятие давления  $p$ .

**ДАВЛЕНИЕ** – это величина, позволяющая описывать равновесие систем, находящихся в механическом контакте.

Ясно, что если одна система, имеющая давление  $p_1$ , находится в состоянии указанного выше механического контакта с другой системой, состояние равновесия которой описывается давлением  $p_2$ , то при термодинамическом равновесии этих систем давления будут равны  $p_1=p_2$ .

Подобным образом можно ввести понятие химического потенциала.

**ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ** ( $\mu$ ) – это величина, позволяющая описывать равновесие систем, находящихся в материальном взаимодействии.

Для двух систем, находящихся в состоянии материального взаимодействия при равновесии справедливо:  $\mu_1=\mu_2$ , где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – соответственно химические потенциалы систем.

Величины  $T$ ,  $p$  и  $\mu$  называют термодинамическими параметрами.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ** (параметры) – термодинамические величины, характеризующие состояние термодинамической системы.

Термодинамические параметры можно разделить на экстенсивные и интенсивные.

Рассмотрим пример.

Пусть имеется система с температурой  $T$ , давлением  $p$  и объемом  $V$ . Разделим ее непроницаемыми перегородками. Температура и давление каждой части остались прежними, а объем изменился, то есть указанные параметры либо зависят, либо не зависят от размеров системы. Отсюда можно ввести понятия экстенсивных и интенсивных параметров. Пример таких параметров приведен на рис. 2.1.

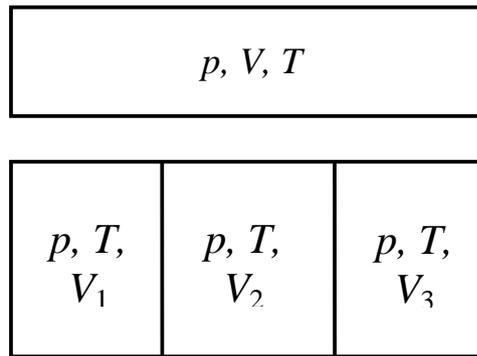


Рис. 2.1. Интенсивные и экстенсивные параметры

**ЭКСТЕНСИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ** – термодинамические параметры, пропорциональные количеству вещества или массе данной термодинамической системы ( $V$ ).

**ИНТЕНСИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ** – термодинамические параметры, не зависящие от количества вещества или от массы термодинамической системы ( $p, T$ ).

Описывая состояние какой-либо термодинамической системы, следует учитывать «окружение», т.е. те внешние тела, которые граничат с выделенной системой, поэтому их состояние связано с данной системой. Это приводит к необходимости во многих случаях разделять параметры на внешние и внутренние.

Различие между внутренними и внешними параметрами зависит от того, где мы проводим границу между системой и окружающей средой, находящейся с ней в контакте, поэтому подразделение параметров на внешние и внутренние является менее строгим, чем их разделение на экстенсивные и интенсивные.

### 2.3. Внутренняя энергия

**ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ** термодинамической системы – энергия, заключенная в самой системе.

Кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия системы во внешнем поле не включаются во внутреннюю энергию. Внутренняя энергия определяется энергией всех видов движения и взаимодействия частиц, входящих в систему. Это – кинетическая энергия отдельных молекул и энергия

взаимодействия между ними, энергия поступательного и вращательного движения молекул, внутриатомная энергия, энергия взаимодействия между атомами в молекулах, энергия заполнения электронных уровней, энергия колебательного движения атомов и другие.

В термодинамике под энергией системы понимается ее внутренняя энергия, определяемая с точностью до некоторой постоянной, которая может быть найдена через значение внутренней энергии в исходном начальном состоянии. Обозначим внутреннюю энергию через  $U$ . В связи с тем, что внутренняя энергия определяется с точностью до константы, можно говорить лишь об изменении внутренней энергии системы, измерить внутреннюю энергию системы не представляется возможным.

#### **2.4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ (ТЕРМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ)**

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ – это уравнение, связывающее любой термодинамический параметр (любое термодинамическое свойство) системы с параметрами, принятыми в качестве независимых переменных.

Уравнение состояния называют ТЕРМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ, если в него не входят внутренняя энергия и параметры, связанные с ней.

В терминологии есть и такое определение.

Уравнение состояния, связывающее для однородного тела давление, объем и температуру называется ТЕРМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ.

КАЛОРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ, ИЛИ УРАВНЕНИЕМ ЭНЕРГИИ называется уравнение вида

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n, T), \quad (2.1)$$

где  $x_i$  – внешний параметр,  $T$  – температура.

Пример. Рассмотрим простую систему (один параметр выражается через два других независимых параметра). Тогда термические уравнения состояния будут иметь вид:

$$p = f_1(V, T) \quad (2.2)$$

или

$$V = f_2(p, T), \quad (2.3)$$

или

$$T = f_3(p, V). \quad (2.4)$$

Все три уравнения будут уравнениями состояния простой системы.

Приведем некоторые уравнения состояния.

Уравнения состояния идеального газа:

$$pV = \nu RT = NkT, \quad (2.5)$$

$$pv = RT, \quad (2.6)$$

где  $V$  – объем газа;

$\nu$  – объем одного моля;

$\nu$  – число молей;

$N$  – число молекул;

$k$  – постоянная Больцмана;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение Ван-дер-Ваальса – уравнение состояния реального газа.

Запишем уравнение для одного моля вещества:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (2.7)$$

где  $b$  – поправка, учитывающая объем молекул, определяется силами отталкивания;

$\frac{a}{v^2}$  – поправка, учитывающая внутреннее давление, определяется взаимным притяжением молекул газа;

$v$  – объем одного моля.

Следует отметить, что коэффициенты  $a$  и  $b$  не зависят от давления и температуры, но зависят от рода вещества.

Существует около 150 различных уравнений состояний реального газа.

Уравнение состояния реального газа может быть записано в стандартной форме (вириальное разложение):

$$pv = RT \left( 1 + \frac{A_1}{v} + \frac{A_2}{v^2} + \dots \right) \quad (2.8)$$

или

$$pv = RT (1 + B_1 p + B_2 p^2 + \dots), \quad (2.9)$$

где  $A_i$  и  $B_i$  – вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры.

## 2.5. Функции состояния и их свойства

Одним из важных понятий в термодинамике является понятие функции состояния. Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент времени, называются **ФУНКЦИЯМИ СОСТОЯНИЯ**. Примером функции состояния является внутренняя энергия  $U$ . Для определения изменения функции состояния необходимо знать лишь значения этой функции в начале и конце процесса. Рассмотрим пример. Пусть в общем случае  $W$  – функция состояния системы (рис. 2.2).

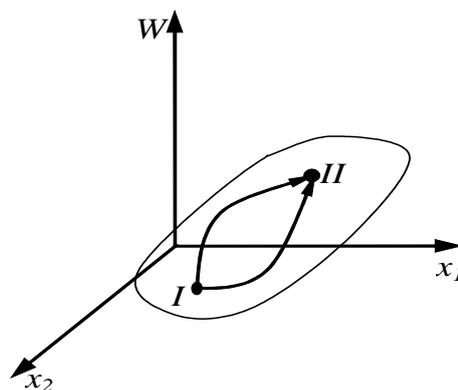


Рис. 2.2. Свойства функции состояния

Для функции состояния  $W$  справедливы три свойства.

1. Если  $W$  – функция состояния, то ее изменение зависит только от начальной и конечной точек в  $n$ -мерном пространстве параметров состояния и не зависит от пути перехода системы из состояния  $I$  в состояние  $II$  (это следует из определения функции состояния системы), т.е. не зависит от вида процесса.

2. Если  $W$  есть функция внешних параметров  $x_i$ , т.е.  $W = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , то бесконечно малое изменение функции состояния  $dW$  является полным дифференциалом при бесконечно малых изменениях параметров. Значит,

$$dW \equiv df = \frac{\partial W}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial W}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial x_n} dx_n. \quad (2.10)$$

Поскольку внутренняя энергия  $U$  есть функция состояния внешних параметров  $x_i$  и температуры (2.1), то по аналогии с (2.10) можно записать

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n + \frac{\partial U}{\partial T} dT. \quad (2.11)$$

3. Для замкнутых процессов (циклов) – таких процессов, в результате которых система вновь возвращается в исходное состояние, – функция состояния определяется равенством

$$\oint dW = 0. \quad (2.12)$$

Аналогично для внутренней энергии

$$\oint dU = 0. \quad (2.13)$$

## 2.6. ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика является дедуктивной наукой, т.е. идущей от общего к частному. Она основывается на некоторых основных положениях, носящих названия постулатов и начал.

Первый постулат термодинамики. Изолированная система с течением времени приходит в состояние равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.

Второй постулат термодинамики часто называют нулевым началом термодинамики. Приведем несколько его формулировок:

- все тела при термическом равновесии обладают температурой;
- если две системы находятся в состоянии термического равновесия с некоторой третьей системой, то они находятся в состоянии равновесия и друг с другом (принцип транзитивности);
- все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры.

### **3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ**

#### **3.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ И НЕСТАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЦИКЛЫ**

Дадим несколько определений.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС** (процесс) – изменение состояния термодинамической системы, характеризующееся изменением ее параметров. Все термодинамические процессы можно разделить на равновесные и неравновесные.

**РАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, представляющий собой непрерывную последовательность равновесных состояний.

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, представляющий последовательность состояний, среди которых не все состояния являются равновесными.

Термодинамика имеет дело с равновесными процессами, однако осуществить такой процесс реально на практике невозможно, так как любой реальный процесс является в большей или меньшей степени неравновесным. Поэтому в термодинамике вводится определение квазистатического процесса.

**КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС** – процесс, при котором изменение параметров системы происходит настолько физически медленно, что система все время находится в равновесном состоянии.

Таким образом, чем выше скорость протекания процесса, тем, как правило, большая неравномерность имеет место в системе при осуществлении этого процесса, и наоборот, чем меньше скорость осуществления процесса, тем ближе этот процесс к равновесному. Поэтому можно утверждать, что всякий квазистатический процесс является равновесным.

Однако нужно более строгое обоснование квазистатического процесса. Введем понятие времени релаксации.

**ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ** – промежуток времени, в течение которого отклонение какого-либо параметра системы от его равновесного значения уменьшается в  $e$  раз.

Пусть  $\tau$  – время релаксации, а  $x$  – изменяющийся во времени параметр, и пусть  $x$  изменился на величину  $\Delta x$  за время релаксации  $\tau$ .

Первая производная от изменяющегося параметра  $x$  по времени даст скорость изменения параметра.

Процесс считается квазистатическим (**СТАТИЧЕСКИМ**), если скорость изменения параметра  $x$  в этом процессе будет существенно меньше, чем средняя скорость установления равновесия:

$$\frac{dx}{dt} \ll \frac{\Delta x}{\tau}. \quad (3.1)$$

Если

$$\frac{dx}{dt} \geq \frac{\Delta x}{\tau}, \quad (3.2)$$

то процесс является **НЕСТАТИЧЕСКИМ**.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ** – непрерывная последовательность термодинамических процессов, в результате которых рабочее тело возвращается в исходное состояние.

### **3.2. РАБОТА И ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА, ЭНЕРГИЯ ПЕРЕНОСА МАССЫ**

Для формулировки первого закона термодинамики необходимо привести несколько определений.

Тепловое взаимодействие. Для его описания необходимо ввести теплоту процесса, т.е. энергию, которой обмениваются тела в результате теплового взаимодействия ( $Q$ ).

**ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА** (теплота,  $Q$ ) – энергия, передаваемая одним телом другому при их тепловом взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому и (или) совершением работы.

Механическое взаимодействие, для описания которого нужно ввести работу процесса или энергию, которой обмениваются тела при механическом взаимодействии ( $A$ ).

РАБОТА ПРОЦЕССА (работа,  $A$ ) – энергия, передаваемая одним телом другому при их механическом взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества или теплоты от одного тела к другому.

Материальное взаимодействие, для описания которого необходимо ввести энергию материального взаимодействия (энергию переноса массы  $Z$ ).

ЭНЕРГИЯ ПЕРЕНОСА МАССЫ ( $Z$ ) – энергия, передаваемая от одного тела к другому при их материальном взаимодействии.

Эти три типа взаимодействия и понятие внутренней энергии позволяют сформулировать ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

### **3.3. ФОРМУЛИРОВКИ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ. ИНТЕГРАЛЬНАЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ФОРМА ЗАПИСИ ПЕРВОГО ЗАКОНА. ОБОБЩЕННЫЕ СИЛЫ И ОБОБЩЕННЫЕ КООРДИНАТЫ**

ПЕРВЫЙ ЗАКОН (НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ устанавливает количественную эквивалентность между теплотой и работой, является выражением закона сохранения энергии и устанавливает связь между внутренней энергией  $U$ , теплотой  $Q$ , работой  $A$  и энергией переноса массы  $Z$ .

Открытие первого закона термодинамики исторически связано с именами Майера, Гельмгольца, Джоуля.

Первый закон термодинамики был интуитивно сформулирован в 1775 г., после чего Французская Академия наук «раз и навсегда» объявила, что не будет больше принимать каких-либо проектов вечного двигателя первого рода (т.е. таких машин, которые совершают циклический процесс и которые производили бы работу в большем количестве, чем потребляли бы энергии). Но потребовалось еще семьдесят лет, прежде чем появилась точная, окончательная

формулировка первого закона, чему способствовало введение понятия внутренней энергии.

#### Первая формулировка

Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  при переходе из начального 1 в конечное состояние 2 определяется теплотой процесса  $Q$ , работой процесса  $A$ , энергией переноса массы  $Z$  и не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2, т.е. не зависит от вида процесса.

В интегральной форме первый закон записывается следующим образом:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A + Z, \quad (3.3)$$

где  $U_2 - U_1$  – изменение внутренней энергии системы;

$Q$  – теплота процесса;

$Z$  – энергия переноса массы;

$A$  – работа процесса.

Эта формулировка первого закона термодинамики дана для открытой системы. Для закрытой системы можно записать

$$U_2 - U_1 = Q - A. \quad (3.4)$$

В термодинамике принято считать теплоту и энергию переноса массы положительными, если они получены системой, и отрицательными, если система их отдает. Работу – положительной, если она совершается системой над внешними телами, и отрицательной, если работа совершается внешними телами над системой.

#### Вторая формулировка

Невозможно построить периодически действующую машину, которая давала бы работу без затраты энергии извне, или невозможен вечный двигатель первого рода.

Это положение легко можно доказать из соотношения (3.3). Если машина совершает цикл, то через определенное время она возвращается в исходное состояние, следовательно, внутренние энергии начального и конечного состояний совпадают (рис. 3.1).

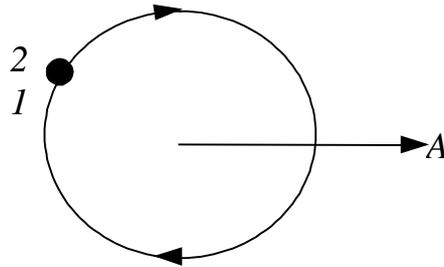


Рис. 3.1. Вечный двигатель первого рода

Если обозначить начальное состояние через 1, а конечное – 2, то можно записать, что  $U_1=U_2$ . Тогда из соотношения (3.3) следует, что  $A=Q+Z$ , т.е. работа может быть совершена только тогда, когда система получает тепло или энергию переноса массы.

#### Третья формулировка

Невозможно возникновение или уничтожение полной энергии.

#### Четвертая формулировка

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния.

Таким образом, существом первого закона термодинамики является утверждение о существовании функции состояния – внутренней энергии, которая может изменяться только в результате внешних воздействий.

Дифференциальная форма записи первого закона для открытых систем

$$dU = \delta Q - \delta A + \delta Z \quad (3.5)$$

и для закрытых систем

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (3.6)$$

Знак  $\delta$  означает, что выражения  $\delta Q$ ,  $\delta A$  и  $\delta Z$  не являются полными дифференциалами, т.е.  $Q$ ,  $A$  и  $Z$  не являются функциями состояния. Можно сказать, что если есть процесс, то есть и теплота  $Q$ , работа  $A$ , энергия переноса массы  $Z$ . Нет процесса, нет ни  $Q$ , ни  $A$ , ни  $Z$ . Однако внутренняя энергия есть всегда.

Существуют ли процессы, когда  $A$  и  $Q$  определяются только изменением внутренней энергии, то есть изменением функции состояния? При процессе, в котором  $\delta A = 0$ , для закрытой системы из уравнения (3.6) получаем

$$dU = \delta Q, \quad (3.7)$$

т.е. в данном случае  $\delta Q$  определяется только изменением внутренней энергии.

При адиабатном процессе ( $Q=0$ )  $\delta Q=0$ , тогда

$$dU = \delta A . \quad (3.8)$$

Конкретизируем запись уравнения (3.5). Элемент работы можем представить в виде

$$\delta A = X dx , \quad (3.9)$$

где  $X$  называется обобщенной силой, а  $x$  – обобщенной координатой.

**ОБОБЩЕННАЯ КООРДИНАТА** – независимый параметр, который однозначно определяет состояние системы.

**ОБОБЩЕННАЯ СИЛА** – величина, произведение которой на элементарные приращения обобщенной координаты системы дает выражение элементарной работы сил, действующих на систему

Если в системе действует  $n$  обобщенных сил, то

$$\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i . \quad (3.10)$$

Рассмотрим примеры и определим элемент работы для различных процессов.

1. Обобщенной силой является давление  $p$ , обобщенной координатой – объем  $V$ . Для элемента работы по изменению объема имеем

$$\delta A = p dV . \quad (3.11)$$

2. Обобщенная сила – поверхностное натяжение  $\sigma$ , обобщенная координата – поверхность  $\Pi$ . Элемент работы по изменению поверхности будет

$$\delta A = \sigma d\Pi . \quad (3.12)$$

3. Обобщенная сила – напряженность магнитного поля  $H$ , намагниченность  $M$  – обобщенная координата. Тогда элемент работы по намагничиванию есть

$$\delta A = H dM . \quad (3.13)$$

4. Обобщенная сила – сила  $F$ , обобщенная координата – расстояние  $l$ , тогда для элемента работы по перемещению тела запишем

$$\delta A = Fdl . \quad (3.14)$$

5. Обобщенная сила – потенциал  $\varphi$ , обобщенная координата – заряд  $e$ . Для элемента работы по перемещению заряда получим

$$\delta A = \varphi de . \quad (3.15)$$

Приращение энергии материального взаимодействия (энергии переноса массы)  $\delta Z$  для однокомпонентной системы может быть записано:

$$\delta Z = \mu dN , \quad (3.16)$$

где  $dN$  – изменение числа частиц при взаимодействии системы с окружением;  $\mu$  – изменение энергии системы при изменении в ней числа частиц на единицу.

Для многокомпонентной системы (сложной) в соответствие с (3.16) находим:

$$\delta Z = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j . \quad (3.17)$$

Следовательно, для открытой многокомпонентной системы первый закон с учетом материального взаимодействия имеет вид

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j . \quad (3.18)$$

### 3.4. ПОНЯТИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ называется отношение количества теплоты  $\delta Q$ , полученное или отданное веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры  $dT$  вещества.

Очевидно, что теплоемкость зависит от процесса, так как количество теплоты  $\delta Q$  является функцией процесса.

Обозначим индексом  $\alpha$  какой-либо процесс, тогда теплоемкость вещества в этом процессе

$$c_\alpha = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_\alpha . \quad (3.19)$$

Теплоемкость единицы массы вещества называется **УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ**, а теплоемкость одного моля вещества – **МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ**.

Теплоемкость единицы объема вещества называют **ОБЪЕМНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ**.

### **3.5. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЯМИ. ФОРМУЛА МАЙЕРА. СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА**

Рассмотрим простую закрытую систему с обобщенной силой  $X$  и обобщенной координатой  $x$ . Воспользуемся записью первого закона термодинамики в виде

$$dU = \delta Q - X dx. \quad (3.20)$$

Из второго постулата следует, что внутренняя энергия  $U$  является функцией внешнего параметра  $x$  и температуры  $T$ , т.е.  $U=U(x, T)$ . Тогда

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T dx. \quad (3.21)$$

Подставим соотношение (3.21) в уравнение (3.20) и запишем выражение для количества теплоты:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] dx. \quad (3.22)$$

Выражение (3.22) представляет собой первый закон термодинамики в дифференциальной форме, записанный через обобщенные координаты и силы.

Воспользовавшись соотношением (3.19) с учетом (3.22), получим выражение для теплоемкости при процессе  $\alpha$ :

$$c_\alpha = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_\alpha = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_\alpha. \quad (3.23)$$

Рассмотрим процесс при постоянном значении обобщенной силы  $X$ . Тогда в соответствии с (3.23)

$$c_x = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_x. \quad (3.24)$$

Из соотношения (3.20) при  $x = \text{const}$  следует, что  $dU = \delta Q$ , и с учетом (3.23) находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_x = c_x. \quad (3.25)$$

Перепишем соотношение (3.24) с учетом (3.25):

$$c_x = c_x + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + X \right] \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x. \quad (3.26)$$

Из (3.22) имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + X = \left(\frac{\delta Q}{\partial x}\right)_T,$$

тогда

$$c_x - c_x = \left(\frac{\delta Q}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = L_x \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x. \quad (3.27)$$

Величина  $L_x$  называется скрытой теплотой изменения какого-либо внешнего параметра  $x$  системы.

**СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА** изменения какого-либо параметра  $x_i$  системы – количество теплоты, необходимое для изменения этого параметра на единицу при постоянных температуре и других внешних параметрах.

В общем случае

$$L_{x_i} = \left(\frac{\delta Q}{\partial x_i}\right)_{T, x_{j \neq i}}, \quad (3.28)$$

или

$$L_{x_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{T, x_{j \neq i}} + X_i. \quad (3.29)$$

Подставляя в соотношение (3.20) в качестве обобщенной силы давление  $p$ , а в качестве обобщенной координаты объем  $V$  и рассматривая изохорный процесс, получим выражение для **ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ** – теплоемкости при изохорном процессе

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (3.30)$$

Если за обобщенную координату взять объем  $V$ , а за обобщенную силу – давление  $p$ , то уравнение (3.26) можно переписать в виде

$$c_p = c_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (3.31)$$

где  $c_p$  – ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ – теплоемкость при изобарном процессе.

Рассмотрим идеальный газ. Уравнение состояния (уравнение Менделеева – Клапейрона) для  $\nu$  молей имеет вид  $pV = \nu RT$ .

Из опыта Томсона известно, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не изменяется:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (3.32)$$

Поэтому формула (3.31) приобретает вид

$$c_p - c_v = p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.33)$$

Воспользуемся уравнением состояния, выразим из него объем  $V$  и продифференцируем по температуре  $T$ . Получим

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{p} \nu R. \quad (3.34)$$

Сравнивая соотношения (3.33) и (3.34), находим связь между изохорной и изобарной теплоемкостями:

$$c_p - c_v = \nu R. \quad (3.35)$$

Соотношение (3.35) называют формулой Майера, которую обычно записывают для мольной теплоемкости:

$$c_p - c_v = R. \quad (3.36)$$

Проанализируем полученные выражения. Рассмотрим газ, твердое тело и жидкость. Для газов, как известно, величина  $c_p - c_v$ , приходящаяся на один моль, согласно (3.36) равна универсальной газовой постоянной. Покажем, что для твердых тел и жидкостей, которые очень слабо расширяются при нагревании, эта

разность очень мала. Воспользуемся соотношением (3.22), где  $X=p$  и  $x=V$ . Для изотермического процесса уравнение (3.22) будет выглядеть так:

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3.37)$$

Выразим из (3.37) производную  $\left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T$ , обозначим ее через  $L_V$  и назовем скрытой теплотой расширения.

**СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА РАСШИРЕНИЯ** – количество тепла, необходимое для изотермического увеличения объема тела на единицу.

Тогда

$$L_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (3.38)$$

Возвратимся к записи (3.31). Это выражение с учетом скрытой теплоты расширения имеет вид

$$c_p - c_v = L_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.39)$$

Для твердых тел и жидкостей скрытая теплота расширения  $L_V$  мала, изменение объема при изменении температуры также незначительно. Из соотношения (3.39) можно записать

$$c_p \approx c_v. \quad (3.40)$$

Изобарные и изохорные теплоемкости для твердых тел и жидкостей примерно равны.

Мы полагали, что теплоемкость не зависит от температуры. Из опытов следует, что имеется слабая зависимость  $c = c(T)$  в области средних и высоких температур. При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость, согласно закону Дебая, пропорциональна третьей степени абсолютной температуры. Объяснение этой закономерности дает квантовая статистика. Отметим, что молярная теплоемкость  $c_v$  при обычных температурах для атомарных газов постоянна и равна  $3R/2$ , а для газов из двухатомных молекул она равна  $5R/2$ . Эти результаты связаны с числом молекулярных степеней свободы.

### 3.6. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В простой и сложной системах возможны три основных процесса.

**ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре системы ( $T = \text{const}$ ).

**АДИАБАТНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, в котором система не обменивается теплотой с окружающей средой ( $\delta Q = 0$ ).

**ПОЛИТРОПНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, происходящий при постоянной теплоемкости ( $c = \text{const}$ ).

В простой системе (если принять за обобщенную силу давление  $p$ , за обобщенную координату – объем  $V$ ) возможны также:

– **ИЗОХОРНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, происходящий при постоянном объеме системы;

– **ИЗОБАРНЫЙ ПРОЦЕСС** – термодинамический процесс, происходящий при постоянном давлении системы.

**УРАВНЕНИЕМ ПРОЦЕССА** называется функциональная связь, возникающая между параметрами (обычно  $p$ ,  $V$  и  $T$ ) при том или ином процессе.

Уравнения некоторых процессов можно получить непосредственно из термического уравнения состояния. Для получения уравнений адиабатного и политропного процессов необходимо воспользоваться еще и калорическим уравнением состояния. В случае, если термическое уравнение является функцией переменных  $p$ ,  $V$  и  $T$ , из него можно получить уравнения изотермического, изобарного и изохорного процессов.

Рассмотрим уравнение состояния идеального газа

$$pV = \nu RT . \quad (3.41)$$

В этом случае уравнения состояния данных процессов будут иметь вид:  
изотермический процесс ( $T = \text{const}$ )

$$pV = \text{const} , \quad (3.42)$$

изохорный процесс ( $V = \text{const}$ )

$$p = aT, \quad (3.43)$$

где

$$a = \frac{\nu R}{V}, \quad (3.44)$$

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

$$V = a'T, \quad (3.45)$$

где

$$a' = \frac{\nu R}{p}. \quad (3.46)$$

### 3.7. УРАВНЕНИЯ ПОЛИТРОПНОГО И АДИАБАТНОГО ПРОЦЕССОВ

Известно, что политропный процесс происходит при постоянной теплоемкости  $c = \text{const}$ .

Запишем уравнение (3.23) для политропного процесса:

$$c = c_x + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \frac{dx}{dT}. \quad (3.47)$$

Воспользуемся соотношением

$$c_x - c_x = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_x, \quad (3.48)$$

выразим из него множитель в квадратных скобках и подставим в уравнение (3.47):

$$c - c_x = \frac{c_x - c_x}{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_x} \frac{dx}{dT}. \quad (3.49)$$

Используя (3.49), запишем выражение для полного дифференциала температуры:

$$dT = \frac{c_x - c_x}{c - c_x} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dx, \quad (3.50)$$

или

$$dT + \frac{c_x - c_x}{c_x - c} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dx = 0. \quad (3.51)$$

Соотношение (3.51) – дифференциальное уравнение политропы в координатах  $T, x$ .

Запишем уравнение политропы в координатах  $X, x$ . Пусть температура  $T=T(X, x)$ , тогда ее полный дифференциал имеет вид

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx. \quad (3.52)$$

Подставляем последнее равенство в уравнение (3.51) и получаем

$$\left( \frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \frac{c_x - c}{c_x - c} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx = 0. \quad (3.53)$$

Выражение (3.53) является дифференциальным уравнением политропы в координатах  $X, x$ .

Пример. Рассмотрим идеальный газ. Найдем уравнение политропы для идеального газа.

Полагая  $X=p, x=V$  в соотношении (3.53) и обозначив показатель политропы  $n$  в виде

$$n = \frac{c_p - c}{c_v - c}, \quad (3.54)$$

будем иметь

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + n \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0. \quad (3.55)$$

Из термического уравнения состояния  $pV = \nu RT$  найдем необходимые производные:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{\nu R}, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{\nu R}. \quad (3.56)$$

Подставляя (3.56) в соотношение (3.55), получим дифференциальное уравнение первого порядка

$$Vdp + npdV = 0, \quad (3.57)$$

решая которое путем разделения переменных, находим

$$\ln p = -n \ln V + \text{const}. \quad (3.58)$$

Отсюда уравнение политропы для идеального газа в координатах  $p$  и  $V$  имеет вид

$$pV^n = \text{const} . \quad (3.59)$$

Подставим в (3.59) выражение для давления  $p = \frac{\nu RT}{V}$ , получим

$$TV^{n-1} = \text{const} . \quad (3.60)$$

Равенство (3.60) – уравнение политропы идеального газа в координатах  $T$  и  $V$ .

Получим уравнения адиабатного процесса. Вспомним, что адиабатным называется такой процесс, при котором отсутствует теплообмен между системами, т.е.  $\delta Q = 0$ .

Из определения теплоемкости получаем, что при адиабатном процессе теплоемкость равна нулю ( $c_{\text{ад}} = 0$ ). Поэтому уравнение адиабатного процесса можно получить из соотношений (3.51) и (3.53).

Введем следующее обозначение:

$$\gamma = \frac{c_x}{c_p} , \quad (3.61)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты.

Подставляя (3.61) в выражение (3.51), получим уравнение адиабаты в координатах  $T$ ,  $x$ :

$$dT + (\gamma - 1) \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dx = 0 . \quad (3.62)$$

Аналогично из соотношения (3.53) найдем уравнение адиабаты в координатах  $X$  и  $x$ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \gamma \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dx = 0 . \quad (3.63)$$

Пример. Рассмотрим идеальный газ. Поскольку уравнение (3.63) аналогично уравнению (3.55), то легко находим уравнения адиабаты:

$$pV^\gamma = \text{const} , TV^{\gamma-1} = \text{const} , \quad (3.64)$$

где  $\gamma$  равна

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \quad (3.65)$$

Для реальных газов значения  $\gamma$  известны: для одноатомных газов  $\gamma=5/3$ , для двухатомных  $\gamma=7/5$  и для многоатомных  $\gamma=1,33$ .

### 3.8. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ПОЛИТРОПНОГО ПРОЦЕССА

Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ). Для идеального газа уравнение изотермического процесса выглядит так:

$$pV = \text{const}. \quad (3.66)$$

При этом процессе любое количество тепла, сообщенное системе, не изменяет ее температуру. Тогда из определения теплоемкости при постоянной температуре ( $dT=0$ ) можно записать:

$$c_T = \frac{\delta Q}{dT} = \infty, \quad (3.67)$$

при этом  $\lim_{c \rightarrow \infty} n = 1$ , и соотношение (3.59) преобразуется в уравнение состояния идеального газа при изотермическом процессе. Поэтому изотермический процесс можно рассматривать как политропный при теплоемкости  $c \rightarrow \infty$ .

Изохорный процесс происходит при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ). Его уравнение для идеального газа

$$p = aT. \quad (3.68)$$

В этом случае вводят теплоемкость при изохорном процессе  $c_v$ . Очевидно, что показатель политропы для данного процесса стремится к бесконечности ( $c = c_v = \text{const}$ ). Удобно записать уравнение политропы идеального газа в виде

$$p^{\frac{1}{n}}V = \text{const}. \quad (3.69)$$

Так как  $n \rightarrow \infty$ , то из уравнения (3.69) получаем уравнение изохоры

$$V = \text{const}. \quad (3.70)$$

Следовательно, изохорный процесс является частным случаем политропного процесса.

Изобарный процесс происходит при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ). Здесь  $c = c_p = \text{const}$ . Показатель политропы для данного процесса равен нулю ( $n = 0$ ). Из соотношения (3.59) для идеального газа получаем уравнение изобары  $p = \text{const}$ . Изобарный процесс также является частным случаем политропного.

Важно отметить, что изохорный и изобарный процессы не являются политропными, так как в этих случаях теплоемкости процессов соответственно  $c_V$  и  $c_p$  не всегда оказываются постоянными, как этого требует политропный процесс. Они постоянны и не зависят от температуры только для одноатомного идеального газа, поэтому только для него изобарный и изохорный процессы являются политропными.

Для двух- и многоатомных идеальных газов наблюдается сильный рост теплоемкостей с увеличением температуры за счет «размораживания» атомарных степеней свободы: вращательных и колебательных. Данный факт изучает общая теория теплоемкостей, которая рассматривается в статистической физике. В обычной термодинамике теплоемкость является опытной величиной.

### 3.9. ДИАГРАММНОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Графически вид изображения каждого из уравнений квазистатических процессов зависит от того, в каких координатах представляется этот процесс.

Рассмотрим координаты  $p$  и  $V$  (рис. 3.2).

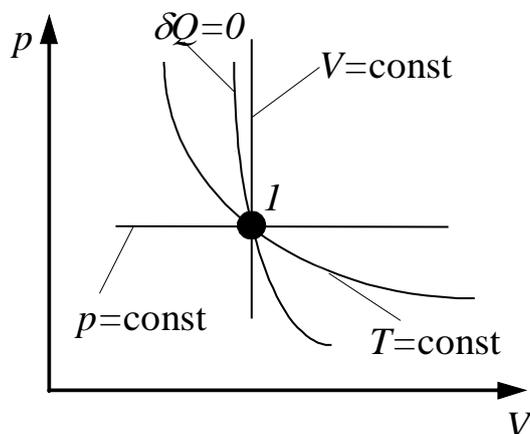


Рис. 3.2. Изображение ряда процессов в координатах  $p$  и  $V$

Пусть начальное состояние при всех процессах выбрано одинаковым (на графике – точка 1). Тогда для идеального газа изобара будет изображаться прямой, параллельной оси  $V$  и проходящей через точку 1; изохора – прямой, параллельной оси  $p$  и проходящей через точку 1; адиабата и изотерма будут изображаться кривыми, тоже проходящими через точку 1.

Нетрудно показать, что адиабата идет круче, чем изотерма. Найдем дифференциал уравнения для изотермического процесса идеального газа ( $pV = \text{const}$ ):

$$pdV + Vdp = 0, \quad (3.71)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}. \quad (3.72)$$

Аналогично (3.71) из уравнения адиабатного процесса ( $pV^\gamma = \text{const}$ ):

$$\gamma pdV + Vdp = 0. \quad (3.73)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = -\gamma \frac{p}{V}. \quad (3.74)$$

Так как  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$  и  $\gamma > 1$ , то адиабата идет круче изотермы.

### 3.10. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФИЦИЕНТЫ

В термодинамике широко применяются следующие термические коэффициенты.

#### 3.10.1. Термический коэффициент объемного расширения

Известно, что объем тел при постоянном давлении  $p$  зависит от температуры  $T$ . Найдем эту зависимость. Разложим в ряд Тейлора выражение для объема  $V$  некоторого тела по температуре вблизи  $T=T_0$  ( $T_0$  – температура, при которой  $V=V_0$ ) и ограничимся линейным членом разложения

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T - T_0). \quad (3.75)$$

Представим (3.75) в виде

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (T - T_0) \right]. \quad (3.76)$$

Величина  $\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  называется ТЕРМИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ

ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ, или ИЗОБАРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ РАСШИРЕНИЯ, который характеризует относительное изменение объема в системе с постоянным давлением при изменении температуры.

Пример. Рассмотрим идеальный газ. Его уравнение состояния

$$pV = \nu RT, \quad (3.77)$$

при температуре  $T = T_0$  и постоянном давлении из соотношения (3.77) следует

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}. \quad (3.78)$$

Найдем производную  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  из уравнения состояния (3.77):

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p} = \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}. \quad (3.79)$$

Следовательно, термический коэффициент объемного расширения для идеального газа

$$\alpha_0 = \frac{1}{T_0}. \quad (3.80)$$

Если  $T_0 = 273\text{К}$  (или  $t = 0^\circ\text{C}$  по стоградусной шкале),

$$\alpha_0 = \frac{1}{273} \text{град}^{-1} \text{ и } V = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right). \quad (3.81)$$

Для воды при  $0^\circ\text{C}$   $\alpha_0 = 2,38 \times 10^{-4} \text{град}^{-1}$ .

В общем случае термический коэффициент объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.82)$$

### 3.10.2. Термический коэффициент давления

Давление в системе, находящейся при постоянном объеме, зависит от температуры. Аналогично предыдущему случаю разложим давление в некотором теле в ряд Тейлора по температуре вблизи  $T=T_0$  и ограничимся линейным членом

$$p = p_0 + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (T - T_0). \quad (3.83)$$

Перепишем (3.83) в форме:

$$p = p_0 \left[ 1 + \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (T - T_0) \right], \quad (3.84)$$

где  $p_0$  – давление в системе при  $T=T_0$ .

Величина  $\beta_0 = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  называется ТЕРМИЧЕСКИМ

КОЭФФИЦИЕНТОМ ДАВЛЕНИЯ, или ИЗОХОРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ДАВЛЕНИЯ. Он показывает относительное изменение давления в системе с постоянным объемом при изменении температуры. Так же, как и термический коэффициент объемного расширения  $\alpha_0$ , эта величина рассчитывается при температуре  $T_0$ .

Пример 1. Идеальный газ.

Из уравнения состояния  $p = \frac{\nu RT}{V}$  находим

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\nu R}{V} = \frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}. \quad (3.85)$$

Следовательно,

$$\beta_0 = \frac{1}{T_0}. \quad (3.86)$$

Если  $T_0=273\text{К}$ , то  $\beta_0 = \frac{1}{273}\text{град}^{-1}$ .

Учитывая выражение для  $\beta_0$ , из (3.84) получим окончательно

$$p = p_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right), \quad (3.87)$$

где  $t$  – температура по стоградусной шкале, °С.

В общем случае термический коэффициент давления определяется соотношением

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (3.88)$$

Пример 2. Газ Ван-дер-Ваальса.

Запишем уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (3.89)$$

Отсюда находим

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{p(v-b)}. \quad (3.90)$$

### 3.10.3. Коэффициент изотермической сжимаемости

Объем и сжимаемость тел при постоянной температуре зависят от давления. Подобно предыдущим случаям, разложим объем  $V$  некоторого тела в ряд Тейлора по давлению вблизи некоторого давления  $p=p_0$ , при котором  $V=V_0$  и ограничимся линейным членом

$$V = V_0 + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T (p - p_0). \quad (3.91)$$

Аналогично (3.76) имеем

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T (p - p_0) \right], \quad (3.92)$$

где  $V_0$  – объем системы при некотором давлении  $p_0$ .

Величина  $\chi_0 = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  называется КОЭФФИЦИЕНТОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ, или ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ СЖИМАЕМОСТИ.

Пример. Рассмотрим идеальный газ. При  $p=p_0$  и  $V=V_0$  производная

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{vRT}{p^2} = -\frac{V}{p} = -\frac{V_0}{p_0}. \quad (3.93)$$

Подставляя (3.93) в соотношение для  $\chi_0$ , находим

$$\chi_0 = \frac{1}{p_0}. \quad (3.94)$$

Для идеального газа величина  $\chi_0$  обратно пропорциональна давлению. Если  $p_0 \approx 1$ бар, то  $\chi_0 = 1$ бар<sup>-1</sup>. Это справедливо для газа. Для воды эта величина существенно отличается от полученной нами (при  $T=273$ К  $\chi_0 = 5,2 \times 10^{-5}$ бар<sup>-1</sup>). Коэффициент изотермической сжимаемости в общем случае

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.95)$$

### 3.11. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

Пусть температура  $T$  является функцией объема  $V$  и давления  $p$ :

$$T = T(p, V). \quad (3.96)$$

Тогда для полного дифференциала температуры  $dT$  можно записать

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (3.97)$$

Рассмотрим изотермический процесс ( $dT=0$ ). Соотношение (3.97) можно записать в форме

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (3.98)$$

или

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -1. \quad (3.99)$$

Соотношение (3.99) преобразуем, вспомнив выражения для термических коэффициентов:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{1}{\beta p}; \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V; \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\chi V}. \quad (3.100)$$

Подставим (3.100) в соотношение (3.99), получим связь между термическими коэффициентами

$$\alpha = p\beta\chi. \quad (3.101)$$

### 3.12. КОЭФФИЦИЕНТ АДИАБАТНОЙ СЖИМАЕМОСТИ. СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ И АДИАБАТНОЙ СЖИМАЕМОСТИ

По аналогии с изотермической сжимаемостью можно ввести адиабатную сжимаемость, т.е. сжимаемость вещества, при которой не происходит обмен теплом с окружением:

$$\chi_{\text{ад}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\text{ад}}. \quad (3.102)$$

Вспомним коэффициент изотермической сжимаемости

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.103)$$

Для того чтобы найти связь между этими коэффициентами, воспользуемся уравнением адиабаты (3.63) для простой системы, где давление  $p$  является обобщенной силой  $X$ , а объем  $V$  – обобщенной координатой  $x$ :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \gamma \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0. \quad (3.104)$$

Выразим из соотношения (3.104) производную по давлению:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -\gamma \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\text{ад}}. \quad (3.105)$$

С другой стороны, вспомним соотношение (3.98):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3.106)$$

Теперь, сравнивая выражение (3.105) и (3.106), получаем

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \gamma \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\text{ад}}. \quad (3.107)$$

Или, записав через коэффициенты сжимаемости, имеем

$$\chi = \gamma \chi_{\text{ад}}. \quad (3.108)$$

Получили, что коэффициент изотермической сжимаемости в  $\gamma$  раз больше коэффициента адиабатной сжимаемости.

Из соотношения (3.107) легко показать, что адиабата идет круче изотермы в координатах  $p$  и  $V$  (что было отмечено выше).

## 4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### 4.1. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЦИКЛЫ

Прежде, чем переходить к изучению второго закона, необходимо остановиться на подразделении процессов на обратимые и необратимые.

**ОБРАТИМЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС** – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние без возникновения в системе или среде остаточных изменений.

**НЕОБРАТИМЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС** – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние без возникновения остаточных изменений в системе или окружающей среде. Схематично изобразим изменение состояния системы и окружающей среды на рис. 4.1.

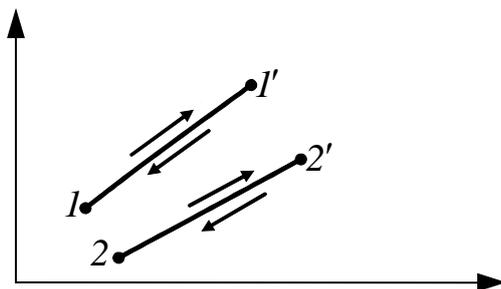


Рис. 4.1. Изменение состояния системы и окружения

Пусть имеется некоторая изучаемая система и ее окружение. Предположим, что при переходе рассматриваемой системы из состояния 1 в состояние 1' окружение переходит из состояния 2 в состояние 2'. Если можно вернуть одновременно систему в состояние 1, а окружение в состояние 2, то процесс называют обратимым.

Целесообразно ввести понятие обратимого и необратимого цикла.

**ЦИКЛ** (круговой процесс) – термодинамический процесс, в результате которого тело возвращается в исходное состояние. Цикл называется **ОБРАТИМЫМ**, если все части его обратимы. И цикл называется **НЕОБРАТИМЫМ**, если хотя бы одна его часть необратима.

Определение обратимости процессов, которое мы дали, является наиболее общим. Часто в литературе встречается более узкое определение. ПРОЦЕСС СЧИТАЕТСЯ ОБРАТИМЫМ, если на каждой стадии его можно обратить с помощью бесконечно малого изменения окружения. В этом смысле квазистатический процесс обратим.

Приведем примеры обратимых и необратимых процессов. К обратимым процессам относятся механические процессы без трения, незатухающие электромагнитные колебания, квазистатические термодинамические процессы; к необратимым – передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому, диффузия, механические процессы с трением.

## 4.2. ЦИКЛ КАРНО

Одним из наиболее интересных и эффективных методов исследования ряда положений, связанных со вторым законом термодинамики, является цикл Карно, использующий некий мысленный эксперимент.

ЦИКЛ КАРНО – обратимый термодинамический цикл, состоящий из двух адиабатных и двух изотермических процессов.

Цикл Карно сыграл большую роль в развитии теплотехники. Хотя в настоящее время ни одна из применяемых в технике тепловых машин не работает по циклу Карно, он и сейчас имеет большое значение: объясняет целый ряд положений, связанных со вторым законом термодинамики; имеет наибольший КПД, с которым можно сравнить КПД других циклов; позволяет ввести термодинамическую температурную шкалу (чуть позже мы введем ее иным путем).

Адиабатный и изотермический процессы, используемые в цикле Карно, с точки зрения совершения работы являются наиболее выгодными. Покажем это.

Первый закон термодинамики для простой закрытой системы можно записать в виде

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (4.1)$$

Для идеального газа, как указывалось ранее,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ . При изотермическом процессе ( $dT=0$ ), тогда

$$\delta Q = pdV, \quad (4.2)$$

т.е. все тепло переходит в работу. При адиабатном процессе ( $\delta Q = 0$ ) соответственно получаем

$$\delta A = -dU \quad (4.3)$$

или

$$\delta A = -c_v dT, \quad (4.4)$$

т.е. вся работа производится за счет убыли внутренней энергии.

Изобразим цикл Карно в координатах  $p$  и  $V$  (рис. 4.2).

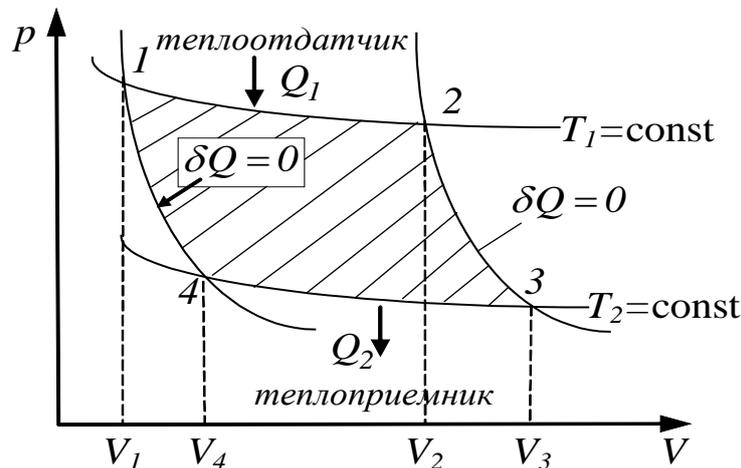


Рис. 4.2. Цикл Карно

Рассмотрим замкнутый цикл 1–2–3–4–1. В качестве рабочего вещества возьмем один моль идеального газа (ниже будет показано, что КПД цикла Карно не зависит от рабочего вещества).

Приведем несколько определений.

ТЕПЛОТДАТЧИК – система, которая сообщает рабочему телу теплоту.

ТЕПЛОПРИЕМНИК – система, которая принимает от рабочего тела теплоту.

Найдем работу газа за весь цикл Карно, будем считать, как и ранее, работу самого газа положительной, а работу, совершенную над газом, отрицательной.

Процесс 1–2 – изотермическое расширение. В соответствии с (4.2) имеем

$$Q_1 = A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.5)$$

Объем  $V_2 > V_1$ , соответственно  $\ln \frac{V_2}{V_1} > 0$  и, следовательно, работа  $A_1$  положительна, что и было отмечено.

Процесс 2–3 – адиабатное расширение. Для данного процесса справедливо:  $\delta Q = 0$ ;  $\delta A = -c_v dT$ , отсюда находим

$$A_2 = -c_v \int_{T_1}^{T_2} dT = c_v (T_1 - T_2). \quad (4.6)$$

Так как  $T_1 > T_2$ , то работа  $A_2$  положительна.

Процесс 3–4 – изотермическое сжатие. Аналогично (4.5) запишем

$$Q_2 = A_3 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{RT_2}{V} dV = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (4.7)$$

Объем  $V_4 < V_3$ , соответственно  $\ln \frac{V_4}{V_3} < 0$  и, следовательно, работа  $A_3$  отрицательна.

Процесс 4–1 – адиабатное сжатие. В соответствии с (4.6) находим

$$A_4 = -c_v \int_{T_2}^{T_1} dT = -c_v (T_1 - T_2) < 0. \quad (4.8)$$

Алгебраическая сумма (4.5) и (4.7) есть работа газа за пройденный цикл. Окончательно запишем

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (4.9)$$

Вспомним уравнение адиабатного процесса для идеального газа в координатах  $T, V$ :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (4.10)$$

Запишем (4.10) применительно к процессу 2–3:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad (4.11)$$

и к процессу 4–1:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \quad (4.12)$$

Разделив (4.11) на (4.12), получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.13)$$

Подставим соотношение (4.13) в выражение для полезной работы (4.9):

$$A = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2). \quad (4.14)$$

Работа газа (полезная работа)  $A$  равна площади криволинейной фигуры, ограниченной отрезками двух изотерм и двух адиабат.

Введем понятие термического коэффициента полезного действия.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ** – отношение работы, полученной в результате осуществления прямого обратимого цикла, к теплоте, подведенной к рабочему телу от теплоотдатчика:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.15)$$

Из соотношения (4.15) видно, что КПД определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника и не зависит от рабочего вещества. Отметим, что КПД цикла Карно меньше 100 %, так как температура теплоприемника  $T_2 > 0$ . Для практических случаев КПД будет меньше еще и по следующим причинам:

- за счет наличия необратимых процессов, при которых часть полезной работы тратится напрасно,
- из-за несовершенства цикла: всегда есть процессы, отличающиеся от выгодных (изотермического и адиабатного).

КПД цикла Карно можно записать иначе:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.16)$$

Сравнивая соотношения (4.15) и (4.16) между собой, получаем

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.17)$$

Соотношение (4.17) служит одним из возможных положений для обоснования существования абсолютной температурной шкалы.

### 4.3. ФОРМУЛИРОВКИ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ КЛАУЗИУСА И ТОМСОНА, ИХ ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ

#### Формулировка Клаузиуса

Невозможен переход тепла от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, самопроизвольно, т.е. без затраты некоторого количества работы внешними телами (без компенсации), или – процесс передачи тепла от более нагретого тела менее нагретому необратим.

#### Формулировка Томсона

Невозможно построить периодически действующую машину, которая непрерывно и полностью превращала бы тепло в работу только за счет охлаждения одного тела, чтобы в окружающих телах не произошли одновременно какие-либо изменения, или – невозможен вечный двигатель второго рода.

#### Вечный двигатель второго рода

При превращении работы в теплоту данное явление может ограничиться изменением термодинамического состояния только одного тела, получающего тепло. При преобразовании теплоты в работу наряду с охлаждением теплоотдающего тела происходит изменение термодинамического состояния других участвующих в процессе тел: рабочего тела при некруговом процессе или других тел (теплоприемников, холодильников) при циклическом процессе.

Отдача части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу называется КОМПЕНСАЦИЕЙ. Опыт показывает, что без компенсации теплоту в работу превратить нельзя.

Устройство, которое без компенсации полностью превращало бы теплоту в работу, получило название ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ ВТОРОГО РОДА.

Это означает, что в то время как теплоту нельзя превратить в работу полностью без компенсации  $Q > A$ , работу в теплоту можно превратить полностью:

$$A = Q. \quad (4.18)$$

При нарушении формулировки Клаузиуса нарушается формулировка Томсона и наоборот. Покажем их эквивалентность.

Пусть формулировка Клаузиуса не выполняется. Рассмотрим теплоотдатчик с температурой  $T_1$  и теплоприемник с температурой  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Допустим, что имеется некоторый процесс (1), который позволяет без затраты работы передать тепло  $Q_2$  от менее нагретого тела к более нагретому.

Рассмотрим далее цикл Карно (2), в результате которого от теплоотдатчика отнимается количество тепла  $Q = Q_1 + Q_2$  и передается теплоприемнику количество тепла  $Q_2$ , при этом совершается работа  $A = Q_1$ . В результате обоих циклов термодинамическое состояние теплоприемника не изменилось, т.е. получили сопряженную машину, которая всю теплоту превратила в работу. Таким образом, нарушение принципа Клаузиуса привело к нарушению принципа Томсона (рис. 4.3).

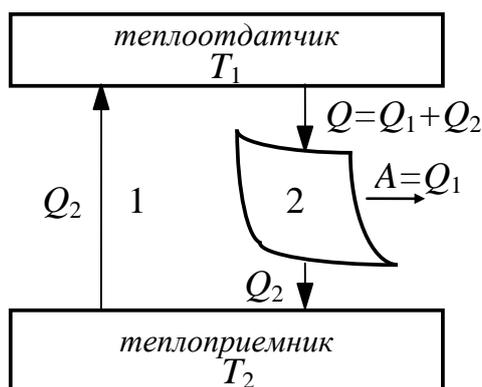


Рис. 4.3. Эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона

Пусть нарушается принцип Томсона (рис. 4.4), т.е. в результате цикла (1) вся теплота  $Q_1$  от теплоотдатчика с температурой  $T_1$  превращается в работу  $A$  без изменений в окружающих телах. Рассмотрим обратный цикл Карно (2), при котором от теплоприемника с температурой  $T_2$  отводится теплота  $Q_2$  и передается теплоприемнику теплота  $Q_1 + Q_2$ . Цикл происходит за счет работы  $A = Q_1$ . При этих процессах не происходит никаких других изменений, кроме передачи тепла  $Q_2$  от теплоприемника к теплоотдатчику, что противоречит принципу Клаузиуса.

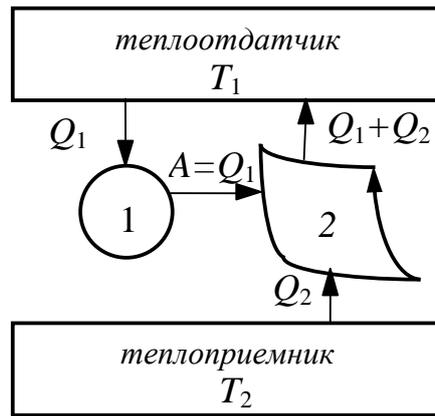


Рис. 4.4. Эквивалентность формулировок Томсона и Клаузиуса

#### 4.4. ПРИНЦИП АДИАБАТНОЙ НЕДОСТИЖИМОСТИ КАРАТЕОДОРИ

Принцип Каратеодори является одной из формулировок второго закона термодинамики.

Из невозможности создания вечного двигателя второго рода вытекает утверждение: вблизи каждого состояния термически однородной равновесной системы существуют такие состояния, которые недостижимы адиабатным путем.

**ТЕРМИЧЕСКИ ОДНОРОДНАЯ СИСТЕМА** – система, все части которой имеют одинаковую температуру.

Рассмотрим квазистатический переход системы из состояния 1 в состояние 2 (рис. 4.5).

При этом пусть система получает количество тепла  $Q$  и совершает работу  $A_1$ . Вспомним первый закон термодинамики для закрытых систем:

$$Q = U_2 - U_1 + A_1. \quad (4.19)$$

Предположим, что система переходит из состояния 2 в состояние 1 адиабатно, совершив работу  $A_2$ . Тогда

$$0 = U_1 - U_2 + A_2. \quad (4.20)$$

Складывая (4.19) и (4.20), получим

$$Q = A_1 + A_2. \quad (4.21)$$

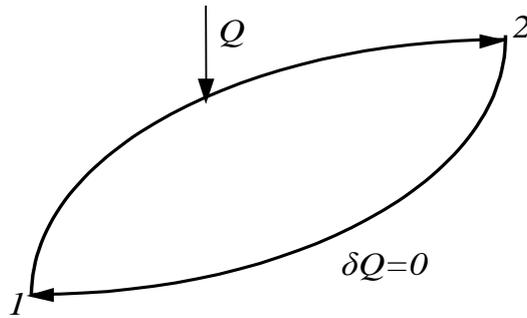


Рис. 4.5. Принцип адиабатной недостижимости

Таким образом, адиабатный переход невозможен, поскольку нарушается принцип Томсона, т.е. вся теплота перейдет в работу без компенсации.

Принцип адиабатной недостижимости также эквивалентен следующему утверждению: две адиабаты не могут пересекаться.

Покажем это. Предположим, что адиабаты могут пересекаться (рис. 4.6). Соединим адиабаты изотермой 1–2 ( $T = \text{const}$ ) и получим некоторый цикл 1–2–3–1. В этом цикле тепло подводится на участке изотермы (1–2). Работа в таком цикле равна площади криволинейной фигуры, ограниченной кривыми процессов цикла.

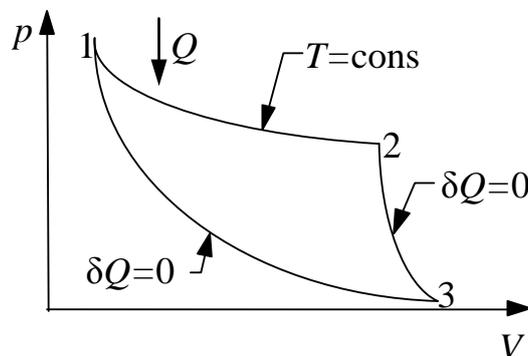


Рис. 4.6. Следствия принципа Каратеодори

Получили, что вся теплота в этом процессе полностью превращается в работу без каких-либо изменений состояния системы. Следовательно, нарушается принцип Томсона.

Физический смысл принципа адиабатной недостижимости состоит в утверждении, что у всякой равновесной системы существует некоторая новая функция состояния  $S$ , называемая ЭНТРОПИЕЙ, которая при квазистатических адиабатных процессах постоянна, т.е.  $S = \text{const}$  и  $dS=0$ . В действительности это положение аналогично следующему.

Положение о существовании у всякой равновесной системы температуры можно сформулировать в виде принципа изотермической недостижимости: вблизи каждого состояния равновесной системы существуют такие состояния, которые недостижимы изотермически. Действительно, из состояния системы с температурой  $T_1$  нельзя изотермически перевести систему в состояние с температурой  $T_2$ . Аналогично, невозможность квазистатическим адиабатным путем перевести систему из состояния 1 в состояние 2 означает, что в состоянии 1 система имеет значение некоторой функции  $S=S_1$ , а в состоянии 2 –  $S_2 \neq S_1$ , причем  $S$  не меняется при квазистатических адиабатных процессах. И подобно тому, как при изотермическом процессе  $T = \text{const}$ , при адиабатном процессе будет постоянна функция  $S$ . Поскольку при адиабатном процессе  $\delta Q=0$  и  $dS=0$ , то между этими величинами существует связь. Эта связь при квазистатических процессах выражается равенством Клаузиуса:

$$\delta Q = TdS. \quad (4.22)$$

Далее будет показано, что коэффициентом пропорциональности  $T$  является абсолютная термодинамическая температура.

#### 4.5. ПОНЯТИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР

ТЕМПЕРАТУРА – величина, которая характеризует термическое равновесие тел, находящихся в тепловом контакте. При изменении температуры используется ранее сформулированное свойство транзитивности: если две системы находятся в термическом равновесии с третьей, то эти две системы находятся в термическом равновесии между собой.

Для измерения температуры берут небольшое количество вещества (ртуть, спирт и др.) и приводят его в контакт с объектом измерения. По изменению свойства вещества можно судить об изменении температуры. Необходимо при этом, чтобы количество вещества было небольшим и не вносило возмущений в среду, в которой измеряется температура.

Вещество, одно из свойств которого используется для измерения температуры, называется ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ.

Свойство вещества, которое используется для измерения температуры, – ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЕ СВОЙСТВО.

Вообще говоря, все свойства вещества зависят от температуры, но они не все могут использоваться в качестве термометрических. К термометрическим свойствам предъявляются следующие требования:

- однозначно зависеть от температуры;
- легко и просто воспроизводиться;
- легко измеряться.

Но ни одно из существующих свойств полностью не удовлетворяет этим требованиям. Для измерения температуры используются следующие свойства:

- изменение давления с температурой ( $p=p(t)$ );
- изменение объема с температурой ( $V=V(t)$ );
- возникновение ЭДС;
- изменение электрического сопротивления;
- изменение интенсивности излучения и др.

Согласно второму постулату, все внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры:

$$X_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, t), \quad (4.23)$$

где  $t$  – температура по эмпирической шкале.

Если  $x_i$  постоянны, то внутренний параметр  $X$  будет зависеть только от температуры:

$$X = X(t) \quad (4.24)$$

или

$$t = t(X). \quad (4.25)$$

В качестве параметра  $X$  обычно используется одно из перечисленных выше свойств.

Для построения температурной шкалы необходимо найти связь между термометрическим параметром  $X$  и температурой, выбрать основные температуры (постоянные по своей природе), т.е. основной температурный интервал, и тот температурный интервал, который будет принят за единицу измерения (градус).

ГРАДУС – часть основного температурного интервала, которая устанавливается путем деления последнего на некоторое равное число частей.

Функции  $X=X(t)$  и  $t=t(X)$  могут иметь произвольный вид, но обычно

$$t = k \cdot X + a. \quad (4.26)$$

Для отыскания коэффициентов  $k$  и  $a$  определяют из опыта температуры  $t_1$  и  $t_2$ :

$$t_1 = k \cdot X_1 + a, \quad (4.27)$$

$$t_2 = k \cdot X_2 + a. \quad (4.28)$$

Температуры  $t_1$  и  $t_2$  – основные температуры, постоянные по своей физической сущности, легко воспроизводимые и фиксируемые. Тогда, решая (4.27) и (4.28) совместно, находим

$$\begin{aligned} k &= \frac{t_2 - t_1}{X_2 - X_1}, \\ a &= \frac{X_2 \cdot t_1 - X_1 \cdot t_2}{X_2 - X_1}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Согласно вышеприведенным определениям, можно построить неограниченное число шкал. Исторически были предложены следующие:

#### Шкала Цельсия

В качестве рабочего вещества при создании данной шкалы использовалась ртуть, а термометрическим параметром являлся объем  $V$ ,  $V=V(t)$ .

За основные температуры (реперные точки) были приняты точка плавления льда и точка кипения воды (при нормальном атмосферном давлении).

Им соответственно приписаны следующие значения:  $t_1=0$  °Ц,  $t_2=100$  °Ц.

Температурный интервал подразделяется на сто равных частей.

ГРАДУС ЦЕЛЬСИЯ ( °Ц) – сотая доля основного температурного интервала.

#### Шкала Фаренгейта

Основные температуры данной шкалы соответствуют точке плавления льда ( $t_1=32$  °Ф) и точке кипения воды ( $t_2=212$  °Ф). Вся шкала делится на 180 равных частей.

### Шкала Реомюра

В качестве реперных выбраны те же точки. Им приписываются температуры  $t_1=0\text{ }^\circ\text{R}$  и  $t_2=80\text{ }^\circ\text{R}$ , а вся шкала разбита на 80 равных частей.

Ранее существовало много эмпирических шкал. Одним из их недостатков являлось то, что они имели различное значение градуса. Однако главный недостаток в том, что эмпирические показания термометров (по одной шкале) зависят от рабочего вещества.

Показания термометров, имеющих разные термометрические вещества, будут совпадать только в основных точках. В остальных точках шкалы показания будут различны, так как зависимость  $V=V(t)$  является нелинейной, и термический коэффициент объемного расширения  $\alpha$  зависит от температуры (рис. 4.7), то есть предположение, что расширение различных термометрических веществ прямо пропорционально только изменению температуры.

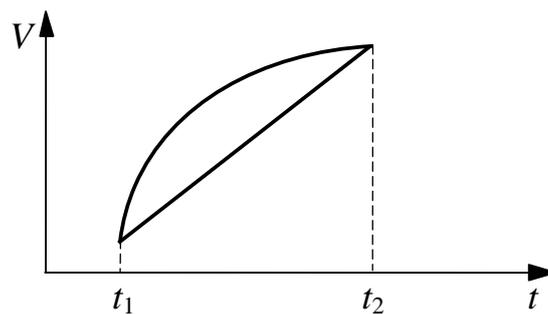


Рис. 4.7. Зависимость объема от эмпирической температуры для различных веществ

Для устранения данного неудобства необходимо ввести объективную шкалу.

### Температурная шкала идеального газа

В качестве рабочего вещества используется разреженный газ: азот, гелий. Рассуждения проводят на основании экспериментально установленного закона, что для идеального газа произведение  $pV$  зависит только от температуры. Следовательно, температуру можно было бы измерять в единицах энергии, но исторически температура измеряется в градусах. Поэтому можно записать, что

$$pV = \varphi(t) = \text{const} \cdot \tau, \quad (4.30)$$

где  $\tau$  – температура по шкале идеального газа.

Из (4.30) видно, что при  $V = \text{const}$ ,  $p=p(\tau)$ ; при  $p = \text{const}$ ,  $V=V(\tau)$ .

Рассмотрим случай  $V = \text{const}$ .

В качестве основных температур выбираем точку плавления льда ( $\tau_1$ ) и точку кипения воды ( $\tau_2$ ) при нормальном давлении. Помещая поочередно термобаллон в среду с соответствующими температурами, манометром измеряем давления  $p_1$  и  $p_2$ . Из опыта найдено, что

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = 1,3661. \quad (4.31)$$

Выбирая  $\tau_2 - \tau_1 = 100^\circ$ , получим два уравнения, решая которые совместно, находим  $\tau_1 = 273,15^\circ$  и  $\tau_2 = 373,15^\circ$ .

Особых достоинств этого термометра пока не видно (неудобен для практического применения, рабочим веществом может быть использован только газ). Ниже мы покажем, что с учетом неидеальности газа шкала такого термометра совпадает с абсолютной термодинамической шкалой.

## 4.6. ОБОСНОВАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ

### 4.6.1. Голономность и свойства форм Пфаффа

В феноменологической термодинамике получили широкое применение методы теории дифференциальных уравнений в частных производных, что обуславливается необходимостью введения в задачи нескольких переменных параметров состояния, между которыми может быть функциональная зависимость. Данная связь между переменными выражается дифференциальными соотношениями. Наибольшее распространение в данной области имеют дифференциальные линейные формы в полных дифференциалах независимых переменных:

$$\delta\Pi = X_1 dx_1 + \dots + X_n dx_n, \quad (4.32)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – независимые переменные;  $X_1, X_2, \dots, X_n$  – функции этих переменных.

Выражения вида (4.32) называют ФОРМАМИ ПФАФФА.

Все Пфаффовы формы разделяются на два вида: голономные и неголономные.

**ГОЛОНОМНЫЕ ПФАФФОВЫ ФОРМЫ** – Пфаффовы формы, которые являются полными дифференциалами некоторых функций, или пропорциональны какому-либо полному дифференциалу, т.е. имеют интегрирующий множитель, или делитель  $\mu(x_1, x_2, \dots, x_n)$  такой, что умножение (4.32) на этот множитель приводит (4.32) к полному дифференциалу некоторой функции  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ :

$$\begin{aligned} d\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \mu(x_1, x_2, \dots, x_n) \delta\Pi = \\ &= \mu(x_1, x_2, \dots, x_n) (X_1 dx_1 + \dots + X_n dx_n). \end{aligned} \quad (4.33)$$

**НЕГОЛОНОМНЫЕ ПФАФФОВЫ ФОРМЫ** не являются полными дифференциалами и не имеют интегрирующего множителя.

#### *Свойства Пфаффовых форм*

1. Если Пфаффова форма имеет хотя бы один интегрирующий множитель, то она имеет бесконечное множество интегрирующих множителей.
2. Если Пфаффова форма имеет хотя бы один интегрирующий множитель или делитель, то произведение его на произвольную функцию также будет интегрирующим множителем или делителем.
3. Если Пфаффова форма имеет интегрирующий множитель, т.е. она голономна, то в окрестности точки  $p_0(x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n})$  имеются сколь угодно близко расположенные точки  $p_1(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n})$ , которых из точки  $p_0$  нельзя достичь путем  $\delta\Pi=0$ .

#### **4.6.2. Определение энтропии термодинамической системы**

Запишем выражение для элементов количества тепла в виде

$$\delta Q = dU + \sum_i X_i dx_i. \quad (4.34)$$

Очевидно, что соотношение (4.34) является формой Пфаффа. Из принципа Каратеодори и третьего свойства форм Пфаффа следует, что  $\delta Q$  имеет интегрирующий множитель (делитель). В монографии Базарова показано, что из всех интегрирующих делителей можно выбрать такой,

который будет зависеть только от температуры  $t$ . Обозначим его через  $\varphi(t)$ , где  $t$  – температура, измеряемая по любой эмпирической температурной шкале. Тогда  $\frac{\delta Q}{\varphi(t)}$  дает полный дифференциал некоторой функции. Ясно, что эта функция сохраняется в адиабатных квазистатических процессах. Такая функция известна. Она называется энтропией  $S$ . Следовательно, можем записать

$$dS = \frac{\delta Q}{\varphi(t)}. \quad (4.35)$$

#### 4.7. СУЩЕСТВОВАНИЕ АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ СВЯЗЬ С ЭМПИРИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Как уже отмечалось, термометры с различным термометрическим веществом показывают различную температуру во всех точках шкалы за исключением точек основных температур  $t_1$  и  $t_2$ , т.е. показания по эмпирическим шкалам зависят от термометрического вещества.

Покажем, что функция  $\varphi(t)$  может являться объективной мерой температуры. Вид этой функции зависит от эмпирической температуры. Покажем, что численное значение функции  $\varphi(t)$  не зависит от того, по какой шкале определяется температура.

Осуществим квазистатический переход системы из состояния 1 в состояние 2 по изотерме (рис. 4.8). В результате этого перехода система получает некоторое количество тепла  $\delta Q$ .

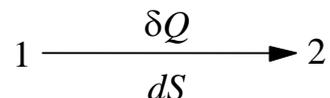


Рис. 4.8. Изменение энтропии в изотермическом процессе

Пусть энтропия системы в состоянии 1 будет  $S_1$ , а в состоянии 2 –  $S_2$ . Изменение энтропии можно записать в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{\varphi(t)}, \quad (4.36)$$

где  $t$  – температура по любой эмпирической шкале,  $S$  – функция состояния.

Для различных эмпирических шкал должно выполняться условие:  $\delta Q = \text{const}$ , а функции могут принимать значения  $\varphi(t_1)$ ,  $\varphi(t_2)$ ,  $\varphi(t_3)$  и т.д. (температуре  $t$  можно приписать разные значения, но состояние не должно изменяться). Поскольку  $dS = \text{const}$ , то в соответствии с (4.36) все значения  $\varphi(t_1)$  должны быть равны, т.е. неважно, по какой эмпирической шкале ведется отсчет температуры.

Учитывая вышесказанное, перепишем (4.36) в форме:

$$dS = \frac{\delta Q}{\varphi(t_1)} = \frac{\delta Q}{\varphi(t_2)} = \frac{\delta Q}{\varphi(t_3)}, \quad (4.37)$$

т.е.  $\varphi(t_1) = \varphi(t_2) = \varphi(t_3)$ .

Следовательно, функция  $\varphi(t)$  может служить объективной характеристикой температуры, и ее значение можно принять в качестве меры температуры. Эту величину обозначают через  $T$  и называют АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ, соответствующую шкалу – АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ШКАЛОЙ.

Получим связь между абсолютной и эмпирической температурами. Запишем для квазистатических процессов элемент количества тепла:

$$\delta Q = TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] dx \quad (4.38)$$

или для дифференциала энтропии:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] dx. \quad (4.39)$$

Поскольку  $dS$  является полным дифференциалом, то для него справедливо условие равенства перекрестных производных.

Действительно, пусть  $dW$  является полным дифференциалом, который можно представить в виде дифференциальной линейной формы  $dW = X_1 dx_1 + X_2 dx_2$ . В данном случае  $\left( \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_1}$  и  $\left( \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}$  – перекрестные производные.

Покажем, что  $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$ . Для этого найдем первые частные производные от  $W$  по  $x_1$  и  $x_2$ :  $\left(\frac{\partial W}{\partial x_1}\right)_{x_2} = X_1$ ,  $\left(\frac{\partial W}{\partial x_2}\right)_{x_1} = X_2$ . Процесс отыскания второй частной смешанной производной от  $W$  по  $x_1, x_2$ , с другой стороны, можно заменить нахождение первой частной производной от  $X_1$  по  $x_2$  или от  $X_2$  по  $x_1$ , полагая, что порядок дифференцирования для функции  $W$  значения не имеет, т.е.  $\frac{\partial^2 W}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 W}{\partial x_2 \partial x_1}$ , можем записать  $\frac{\partial^2 W}{\partial x_1 \partial x_2} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}$ ,  $\frac{\partial^2 W}{\partial x_1 \partial x_2} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$ , отсюда очевидно, что  $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$ .

Запишем условие равенства перекрестных производных, используя соотношение (4.39):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \right)_x. \quad (4.40)$$

Из (4.40) следует

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial x} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} + \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x \right], \quad (4.41)$$

или

$$T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X. \quad (4.42)$$

Учтем, что температура  $T$  является функцией эмпирической температуры:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_x \frac{dt}{dT}. \quad (4.43)$$

Подставим выражение (4.43) в соотношение (4.42):

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_x}{\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_t + X} dt. \quad (4.44)$$

Получили дифференциальное уравнение, интегрируя которое, имеем

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_x}{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t + X} dt, \quad (4.45)$$

$$T = T_0 \exp \left[ \int_{t_0}^t \alpha(t) dt \right], \quad (4.46)$$

где

$$\alpha(t) = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_x}{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t + X}. \quad (4.47)$$

Обозначив интеграл  $\int_{t_0}^t \alpha(t) dt = I$ , получим связь между абсолютной

термодинамической и эмпирической шкалами температур:

$$T = T_0 \cdot e^I, \quad (4.48)$$

где  $T$  и  $T_0$  – значения температуры по абсолютной термодинамической шкале, соответствующие эмпирическим температурам  $t$  и  $t_0$  соответственно.

Из выражения (4.48) видно, что при квазистатическом переходе системы из одного состояния в другое температура  $T$  не меняет знак: она либо положительна, либо отрицательна. Доказать положительность или отрицательность абсолютной температуры нельзя. Знак определяется дополнительным условием. Принято считать, что при получении телом тепла при постоянных внешних параметрах температура повышается, т.е.

$c_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x > 0$ . Для обычных систем температура не может быть отрицательной.

#### **4.8. СВЯЗЬ АБСОЛЮТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР СО ШКАЛОЙ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА**

Так как абсолютная температура не зависит от рода термометрического вещества, то можно рассмотреть идеальный газ. Задача практического построения абсолютной термодинамической шкалы будет решена, поскольку абсолютная температура совпадает с температурой по шкале термометра с идеальным газом. Покажем это.

Рассмотрим идеальный газ, находящийся под давлением. В качестве обобщенной координаты  $x$  возьмем объем  $V$ , а в качестве обобщенной силы  $X$  – давление  $p$ . Для такой системы из (4.44) можно записать

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p} d\tau, \quad (4.49)$$

где  $\tau$  – температура по шкале идеального газа.

Производная  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = 0$ , так как внутренняя энергия идеального газа при изотермическом расширении не изменяется. В этом и состоит удобство применения модели идеального газа. Для других веществ внутренняя энергия зависит от изменения объема.

Используя уравнение (4.30), для идеального газа, находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V = \frac{p}{\tau} = \frac{\text{const}}{V}. \quad (4.50)$$

Подставляя выражение (4.50) в соотношение (4.49), получим линейное дифференциальное уравнение

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\tau}{\tau}, \quad (4.51)$$

решая которое, находим связь между температурой по абсолютной термодинамической шкале и температурой по шкале идеального газа:

$$T = T_0 \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (4.52)$$

где  $\tau_0$  и  $T_0$  – начальные температуры по шкале идеального газа и абсолютной термодинамической шкале соответственно.

Если принять  $\tau_0 = T_0$ , т.е. приписать в одной из точек одинаковые значения температуры, и, следовательно, считать величину градуса по шкале идеального газа и абсолютной термометрической шкале одинаковой, то температура по абсолютной термодинамической шкале будет равна температуре по шкале термометра идеального газа.

Взяв в качестве термометрического вещества сильно разреженный газ, можно практически построить абсолютную термодинамическую шкалу.

#### 4.9. ТЕОРЕМЫ КАРНО

**Первая теорема Карно.** КПД обратимого цикла Карно определяется только температурами теплоотдатчика (нагревателя) и теплоприемника (холодильника) и не зависит от рабочего вещества.

Рассмотрим диаграмму обратимого цикла Карно в координатах  $T, S$  (рис. 4.9).

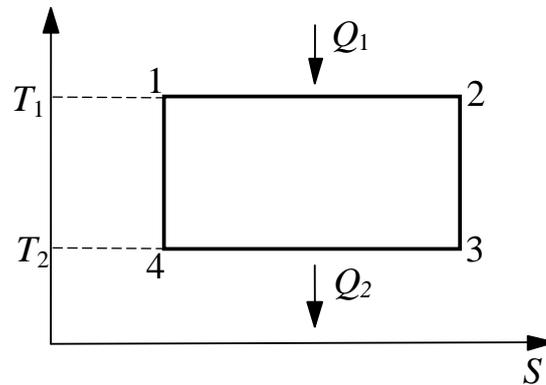


Рис. 4.9. Цикл Карно в координатах  $T, S$

Согласно первому свойству энтропии, для любого квазистатического процесса с любым телом можно записать

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.53)$$

Распишем энтропию на каждом участке цикла:

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (4.54)$$

Для адиабатного процесса энтропия  $S = \text{const}$ , т.е.

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0. \quad (4.55)$$

Изменение энтропии на других участках можно вычислить следующим образом:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (4.56)$$

и

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T_2} = -\frac{Q_2}{T_2}. \quad (4.57)$$

Для изменения энтропии во всем цикле можно записать

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (4.58)$$

Работа, производимая системой:

$$A = Q_1 - Q_2, \quad (4.59)$$

тогда выражение для КПД принимает вид

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.60)$$

**Вторая теорема Карно.** КПД любого необратимого цикла меньше КПД обратимого цикла, осуществляемых между одними и теми же термостатами. Покажем это на примере обратимого и необратимого циклов Карно.

Рассмотрим два термостата с температурами  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 4.10).

Осуществим между ними два цикла: обратимый цикл Карно –  $C$  и необратимый –  $C'$ . Если бы обратимый цикл  $C$  работал в обратном направлении, то его КПД определялся соотношением:

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.61)$$

КПД необратимого цикла можно записать так:

$$\eta_{\text{необр}} = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}. \quad (4.62)$$

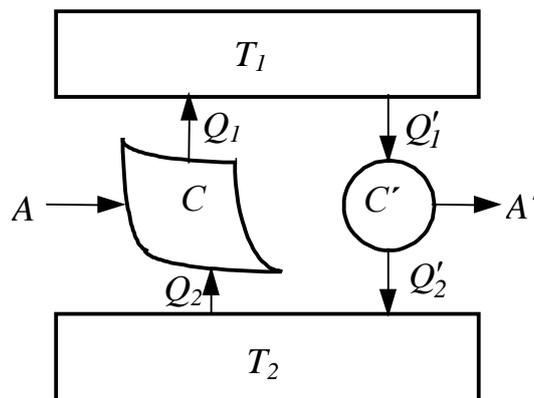


Рис. 4.10. Обратимый и необратимый циклы Карно

Осуществим оба цикла таким образом, чтобы  $Q'_2 = Q_2$ . В результате совместного действия двух циклов от термостата с температурой  $T_1$  отводится

количество тепла  $Q_1'$  и сообщается ему количество тепла  $Q_1$ , т.е. в результате действия обоих циклов совершается работа, выражаемая соотношением

$$A' - A = Q_1' - Q_1. \quad (4.63)$$

С другой стороны, в результате этого процесса к термостату с температурой  $T_2$  подводится количество тепла  $Q_2'$  и отводится количество тепла  $Q_2$  так, что никаких изменений в термостате не происходит. Но если это так, то нарушается принцип Томсона. Чтобы принцип не нарушался, необходимо сделать предположение, что

$$Q_1' - Q_1 < 0, \quad (4.64)$$

отсюда

$$Q_1' < Q_1, \quad (4.65)$$

тогда из равенства количеств теплоты  $Q_2'$  и  $Q_2$  имеем

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}. \quad (4.66)$$

Знак равенства в соотношении (4.66) будет иметь место тогда, когда оба цикла обратимы.

Стоит отметить, что любой цикл можно представить в виде совокупности циклов Карно (рис. 4.11). Изобразим это графически.

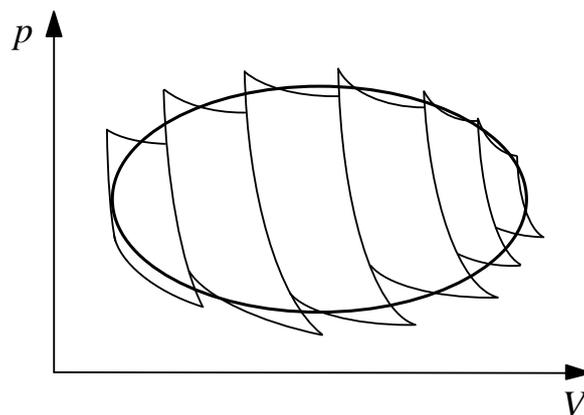


Рис. 4.11. Представление любого цикла через циклы Карно

Рассмотрим произвольный цикл в координатах  $p, V$ . Разобьем его на совокупность циклов Карно. Путем уменьшения размеров ячейки цикла Карно можно добиться хорошего соответствия совокупности ячеек реальному циклу.

Работа вдоль каждой линии, являющейся общей для смежных циклов Карно, равна нулю, так как она осуществляется в прямом и обратном направлениях.

Из первой теоремы Карно следует, что для увеличения КПД любого цикла надо увеличивать температуру нагревателя и уменьшать температуру холодильника. Данное положение имеет и практическое подтверждение, например, КПД тепловых электростанций в зимний период существенно выше, чем в летний, так как температура холодильника определяется у них температурой воды в водоеме, которая используется для охлаждения, а зимой температура в водоемах ниже, чем летом.

В связи с увеличением КПД возникла проблема создания МГД генераторов. КПД реальных тепловых электростанций не превышает 4 %, т.е. больше половины тепла, получаемого от сжигания топлива, не используется для получения работы. Для увеличения КПД необходимо увеличить верхнюю температуру рабочего тела. Если предположить, что в тепловой машине верхняя температура рабочего тела составит 500 °С, а нижняя равна 20 °С, то

$$\eta = 1 - \frac{293}{773} = 1 - 0,39 = 0,61, \quad (4.67)$$

КПД идеального цикла Карно при этом будет 6 %. Если увеличить верхнюю температуру до 2930 °С, то КПД увеличится примерно до 9 %. Одним из путей решения этой проблемы в настоящее время является создание МГД генераторов, в которых температура рабочего тела должна достигать нескольких тысяч градусов.

#### 4.10. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА

Если система совершает цикл и поглощает теплоту  $Q_i$  ( $i=1,2,\dots$ ) из теплового резервуара с температурой  $T_i$ , то имеет место соотношение

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (4.68)$$

Для доказательства (4.68) рассмотрим произвольный цикл – процесс  $C$ , действующий между термостатами с температурами  $T_i$ .

Рассмотрим дополнительно  $n$  обратимых циклов Карно, действующих между термостатами с температурами  $T_i$  и  $T_0$ , которые компенсируют изменение количества тепла в термостатах с температурами  $T_i$ . Проиллюстрируем доказательство неравенства Клаузиуса (рис. 4.12).

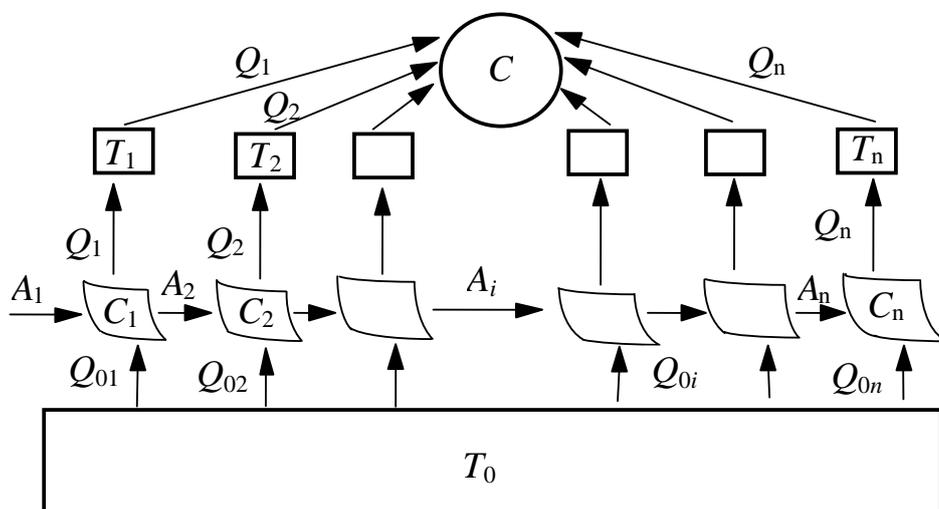


Рис. 4.12. К неравенству Клаузиуса

Согласно первой теореме Карно, количество тепла, поглощенное в цикле  $C_i$  от термостата с температурой  $T_0$ , можно вычислить из соотношения

$$\frac{Q_{0i}}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}, \quad (4.69)$$

отсюда

$$Q_{0i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}. \quad (4.70)$$

Просуммируем соотношение (4.70) по всем термостатам и по всем циклам:

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (4.71)$$

В результате совершения циклов от термостата с температурой  $T_0$  отводится количество тепла  $Q_0$  и превращается в работу без изменений в состоянии термостатов с температурой  $T_i$ , т.е. нарушается принцип Томсона. Для устранения противоречия необходимо, чтобы  $Q_0 \leq 0$ , т.е. в результате выполнения цикла  $C$  его рабочее тело должно отдать теплоту  $Q_i$  термостатам  $T_i$ , а те, в свою очередь, термостату  $T_0$ . Можем записать

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (4.72)$$

отсюда

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (4.73)$$

Если цикл  $C$  обратимый, то поскольку циклы  $C_i$  по условию также обратимы, можно осуществить обратный процесс. Тогда все  $Q_i$  изменят знак, поэтому соотношение (4.73) переписывается в виде

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0. \quad (4.74)$$

Сравнивая неравенства (4.73) и (4.74), приходим к выводу, что для обратимого цикла возможно только

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (4.75)$$

В случае непрерывного ряда термостатов  $T_i$  сумма в (4.73) заменяется интегралом

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (4.76)$$

#### 4.11. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Рассмотрим переход системы из состояния 1 в состояние 2 и обратно. Пусть процесс 1–2 является необратимым, а 2–1 обратимым (рис. 4.13).

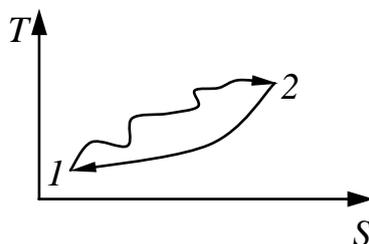


Рис. 4.13. Изменение энтропии в произвольных процессах

В целом весь замкнутый процесс будет необратимым, поэтому для него можно записать неравенство Клаузиуса в соответствии с (4.76):

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} < 0. \quad (4.77)$$

Перепишем неравенство (4.77) в виде

$$\int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} < \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} . \quad (4.78)$$

С другой стороны, для обратимого процесса:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS . \quad (4.79)$$

С учетом (4.79) неравенство (4.77) представимо в форме:

$$\int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (4.80)$$

или, учитывая свойства интегралов, имеем

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (4.81)$$

для необратимого процесса. Соотношение (4.81) можно записать с учетом обратимых процессов:

$$TdS \geq \delta Q , \quad (4.82)$$

где знак «больше» соответствует необратимым процессам, а знак равенства – обратимым. Соотношение (4.82) является полной математической записью второго закона в дифференциальной форме.

Для адиабатных процессов  $dS \geq 0$ , следовательно, энтропия изолированной системы не убывает. Она может либо сохраняться при адиабатных квазистатических процессах, либо возрастать при нестатических процессах.

Этот вывод в начале XX века привел к появлению теории о тепловой смерти Вселенной, сформулированной Клаузиусом. Действительно, если рассматривать Вселенную как изолированную систему, то  $\delta Q = 0$ , тогда из соотношения (4.82) ввиду необратимости процессов во Вселенной имеем

$$dS > 0 . \quad (4.83)$$

Клаузиус писал: «Энергия мира остается постоянной, энтропия мира стремится к максимуму». Это означает, что Вселенная рано или поздно придет в состояние термодинамического равновесия; тогда все процессы прекратятся,

и мир погрузится в состояние «тепловой смерти»: температура во всех местах Вселенной будет одной и той же, все другие интенсивные факторы выравниваются, и больше уже не будет причин, способных вызвать возникновение каких-либо процессов. Это – теория конца Вселенной.

Другие передовые физики XX века выступили против концепции Клаузиуса. Среди них стоит отметить Больцмана. Он выдвинул гипотезу, что Вселенная, как термодинамическая система, находится в состоянии равновесия, и процессы происходят в ней за счет флуктуаций. Такой огромной флуктуацией является та часть Вселенной, в которой мы находимся. Всякая флуктуация может исчезнуть, однако она с неизбежностью возникает в другой части Вселенной.

В действительности же теория «тепловой смерти» появилась из-за неприменимости термодинамики к системам с бесконечным числом степеней свободы.

#### 4.12. СВОЙСТВА ЭНТРОПИИ

Отметим свойства энтропии.

1. Энтропия является функцией состояния, поэтому элемент энтропии  $dS$  есть полный дифференциал. Для квазистатического процесса

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.84)$$

поскольку  $dS$  – полный дифференциал, то

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.85)$$

2. При квазистатических адиабатных процессах энтропия не изменяется, так как при квазистатических процессах  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ , а при адиабатных  $\delta Q=0$ , поэтому и  $dS=0$ , т.е. энтропия  $S$  является постоянной величиной.

3. Энтропия определяется с точностью до некоторой постоянной. Действительно, изменение энтропии можно записать в виде

$$S - S_0 = \int dS = \int \frac{dU + \sum_i X_i dx_i}{T}, \quad (4.86)$$

где  $S_0$  – энтропия начального состояния. По этой формуле рассчитывается лишь изменение энтропии, а не абсолютное значение энтропии.

4. Энтропия является экстенсивным параметром.

5. Энтропия системы при нестатических, адиабатных процессах возрастает, т.е.  $dS > 0$ , следовательно, для любых адиабатных процессов  $dS \geq 0$ .

6. Энтропия системы при любых процессах изменяется в соответствии с соотношением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.87)$$

#### 4.13. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ И НЕРАВЕНСТВО ТЕРМОДИНАМИКИ

Объединяя математические записи первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + \sum_i^n X_i dx_i - \sum_j^m \mu_j dN_j \quad (4.88)$$

и второго

$$TdS \geq \delta Q, \quad (4.89)$$

получаем основное уравнение и неравенство термодинамики

$$TdS \geq dU + \sum_i^n X_i dx_i - \sum_j^m \mu_j dN_j, \quad (4.90)$$

которые позволяют анализировать процессы, происходящие в термодинамических системах.

#### 4.14. ПРИМЕРЫ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ В АДИАБАТНЫХ СИСТЕМАХ

Любой необратимый процесс нельзя представить в виде графика или диаграммы. Следовательно, с позиции равновесной термодинамики нельзя рассматривать процесс изменения функции состояния (и энтропии, в частности) при необратимых процессах. Однако если система до начала неравновесного процесса и после него находится в состоянии термодинамического равновесия,

то изменение энтропии можно вычислить как разность энтропии этих состояний, считая, что система перешла из одного состояния в другое квазистатическим путем. Неравновесный адиабатный процесс заменяется квазистатическим не адиабатным так, чтобы изменение энтропии было одним и тем же.

Пример 1. Рассмотрим теплообмен в изолированной системе при конечной разности температур обменивающихся телом. Для определенности будем считать, что  $T_1 > T_2$ . Эти два тела обмениваются между собой теплом. Попробуем ответить на вопрос: будет ли возрастать энтропия этой системы?

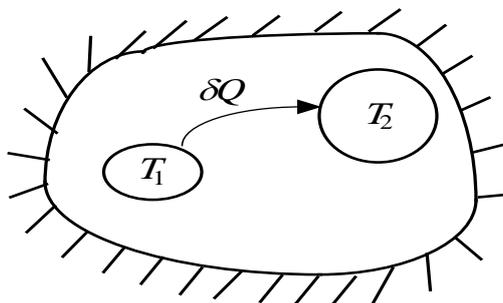


Рис. 4.14. Теплообмен двух тел

Рассмотрим элементарный акт теплообмена, в результате которого тело 1 отдает элементарное количество теплоты  $\delta Q$ , а тело 2 получает его (рис. 4.14).

Тогда изменение энтропии тела 1 можем записать в виде

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1}, \quad (4.91)$$

а изменение энтропии второго тела

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2}. \quad (4.92)$$

Общее изменение энтропии системы

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta Q. \quad (4.93)$$

Поскольку  $T_1 > T_2$ , то  $\frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_1}$  и, следовательно,  $dS > 0$ . Это говорит о том, что энтропия  $S$  такой системы при элементарном акте теплообмена возрастает.

Пример 2. Мы знаем, что все механические процессы с трением являются необратимыми. Рассмотрим опыт Джоуля для определения механического

эквивалента теплоты. В этом опыте применялась следующая установка: ванна 3 заполнена жидкостью, температура жидкости измерялась термометром 4, в ванну помещалась мешалка 5, соединенная через блок с грузом 6 (рис. 4.15).

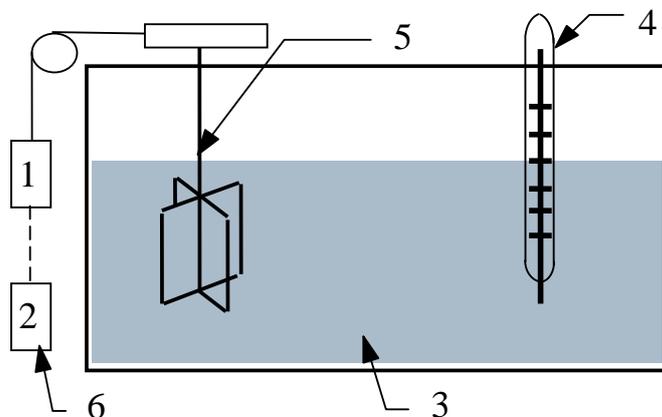


Рис. 4.15. Опыт Джоуля

В положении груза 1 система находилась в термодинамическом равновесии. Что будет происходить с энтропией  $S$ , если груз опустить из положения 1 в положение 2? Запишем выражение для изменения энтропии системы

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.94)$$

Если принять, что объем  $V$  системы в результате вращения мешалки не изменяется, т.е. процесс изохорный, то для количества тепла можно записать

$$\delta Q = c_v dT. \quad (4.95)$$

Следовательно, соотношение (4.94) с учетом условия (4.95) удобно записать в виде

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.96)$$

Так как из опыта известно, что температура в конечном состоянии  $T_2$  больше температуры в начальном состоянии  $T_1$ , то  $\Delta S > 0$ . В результате такого необратимого процесса энтропия  $S$  системы возрастает.

Пример 3. Рассмотрим адиабатное расширение идеального газа в вакуум. Пусть до расширения в состоянии 1 газ занимает объем  $V_1$ , а после расширения в состоянии 2 – объем  $V_2$ .

При расширении идеального газа его внутренняя энергия в таком процессе остается постоянной. Тогда для элемента количества теплоты можно записать, используя первый закон термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV = pdV . \quad (4.97)$$

По определению энтропии имеем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{p}{T} dV . \quad (4.98)$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим отношение  $p/T$ :

$$\frac{p}{T} = \frac{\nu R}{V} . \quad (4.99)$$

Для изменения энтропии с учетом (4.99) можем записать

$$dS = \frac{\nu R}{V} dV . \quad (4.100)$$

Полное изменение энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (4.101)$$

Поскольку  $V_2 > V_1$ , то  $\Delta S > 0$ , энтропия в этом процессе возрастает.

Рассмотренные опыты подтверждают, что энтропия систем при необратимых процессах возрастает. Поэтому говорят, что второй закон термодинамики дает направленность всех процессов в природе.

#### 4.15. ЭНТРОПИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Рассмотрим простую систему идеального газа в координатах  $p, V$ . Для вычисления энтропии воспользуемся уравнением

$$\delta Q = TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV . \quad (4.102)$$

Для идеального газа  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ . Учитывая  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_v$ , подставим обе

производные в соотношение (4.102), тогда

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV . \quad (4.103)$$

Из уравнения состояния для одного моля идеального газа выразим отношение  $p/T$  и подставим результат в уравнение (4.103):

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (4.104)$$

Решая дифференциальное уравнение (4.104), считая  $c_v = \text{const}$ , получим

$$S = c_v \ln T + R \ln V + S_0, \quad (4.105)$$

энтропия  $S$  увеличивается с увеличением температуры  $T$  и объема  $V$ . Соотношение (4.105) представляет собой энтропию идеального газа в координатах  $T$  и  $V$ .

Представим выражение для энтропии  $S$  в координатах  $T$  и  $p$ . Для этого находим из уравнения Менделеева-Клапейрона объем  $V=RT/p$  и подставляем его в соотношение (4.105):

$$S = c_v \ln T + R \ln T - R \ln p + S'_0. \quad (4.106)$$

В соответствии с формулой Майера

$$c_v \ln T + R \ln T = c_p \ln T, \quad (4.107)$$

окончательно получаем выражение для энтропии  $S$  в координатах  $T$  и  $p$ :

$$S = c_p \ln T - R \ln p + S'_0. \quad (4.108)$$

## 5. МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 5.1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМ И КАЛОРИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМИ СОСТОЯНИЯ

При вычислении многих величин необходимо знание как термического, так и калорического уравнений состояния. Второй закон термодинамики позволяет установить связь между этими уравнениями. Эта связь в некоторых случаях дает возможность обойтись без знания калорического уравнения состояния, которое в общем случае составить достаточно сложно. Найдем ее. Основное уравнение термодинамики можно записать в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + Xdx}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] dx. \quad (5.1)$$

Запишем равенство перекрестных производных применительно к правой части соотношения (5.1):

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial x} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial x} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x, \quad (5.2)$$

упрощая, окончательно имеем (см. также (4.42)):

$$T \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X. \quad (5.3)$$

Полученное уравнение представляет собой связь термического и калорического уравнений состояния. Если в системе действуют несколько обобщенных сил, то для каждой из них можно соотношение (5.3) переписать в виде

$$T \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{x_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} + X_i. \quad (5.4)$$

В качестве примера применения связи (5.3) рассмотрим идеальный газ. В этом случае будем иметь одно уравнение

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (5.5)$$

Учитывая, что  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} = \frac{p}{T}$ , из соотношения (5.5) следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (5.6)$$

т.е. внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. Это условие ранее принималось нами без доказательства. Пользуясь этим, получим выражение для внутренней энергии идеального газа:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{c_v} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (5.7)$$

Вспоминая выражение для теплоемкости при изохорном процессе, а также учитывая условие (5.6), имеем

$$dU = c_v dT. \quad (5.8)$$

Решая дифференциальное уравнение (5.8), находим искомое выражение:

$$U = c_v T + U_0. \quad (5.9)$$

## 5.2. МЕТОД ЦИКЛОВ

Идея метода циклов состоит в том, что для установления закономерности того или иного явления мысленно рассматривается подходящим образом подобранный обратимый цикл, к которому применяются уравнения первого закона:

$$\oint \delta Q = A \quad (5.10)$$

и второго закона:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (5.11)$$

Если изучаемую систему заставить совершить цикл Карно, то вместо соотношения (5.11) можно применять выражение для КПД цикла Карно.

Рассмотрим с помощью этого метода зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры. Для этого совершим с жидкой пленкой в проволочной рамке обратный цикл Карно, который изображен в координатах  $\sigma$ – $\Pi$  на рис. 5.1 ( $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\Pi$  – величина поверхностной пленки).

Из состояния 1 в состояние 2 переводим поверхность путем ее изотермического растяжения. Перевод системы из состояния 2 в состояние 3

осуществляем адиабатным растяжением. Опыт показывает, что температура при адиабатном растяжении уменьшается. Из состояния 3 в состояние 4 поверхность переводим путем изотермического сжатия и, наконец, из состояния 4 в состояние 1 осуществляем адиабатное сжатие. Температура при этом увеличивается.

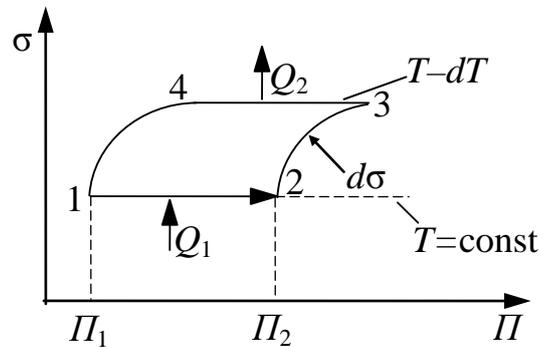


Рис. 5.1. Обратный цикл Карно с поверхностью жидкой пленки

Легко увидеть, что это обратный цикл Карно, так как при его совершении затрачивается работа. Работа, производимая над поверхностью за весь цикл:

$$A = Q_1 - Q_2 = -(\Pi_2 - \Pi_1)d\sigma, \quad (5.12)$$

здесь знак «минус» указывает на то, что совершается обратный цикл Карно.

Запишем КПД рассматриваемого цикла:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = -\frac{(\Pi_2 - \Pi_1)d\sigma}{Q_1} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T}. \quad (5.13)$$

Из выражения (5.13) следует

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Pi = -\frac{Q_1}{\Pi_2 - \Pi_1} \frac{1}{T}. \quad (5.14)$$

Величина  $\frac{Q_1}{\Pi_2 - \Pi_1} = r$  получила название скрытой теплоты образования

единицы поверхности, тогда

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Pi = -\frac{r}{T}. \quad (5.15)$$

Как уже отмечалось, метод циклов основан на построении искусственных обратимых циклов и нахождении обходных путей при решении поставленных задач. Несмотря на то, что данный метод во всех случаях приводит к верному

решению задачи, он не является совершенным. В результате развития термодинамики был найден другой метод, основанный на применении термодинамических функций и получивший широкое распространение в настоящее время.

### 5.3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Необходимость введения термодинамических функций была предложена и обоснована Гиббсом. Данный метод является аналитическим и основывается на использовании основного уравнения термодинамики (см. также (4.90)):

$$dU = TdS - \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (5.16)$$

В случае простой закрытой системы при независимых переменных  $S$  и  $V$  имеем

$$dU = TdS - pdV. \quad (5.17)$$

В уравнение (5.17) входят значения пяти величин:  $U$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $p$  и  $V$ . Две из них (в данном случае  $S$  и  $V$ ) являются независимыми переменными. Следовательно, остаются еще три величины  $U$ ,  $T$  и  $p$ , являющиеся зависимыми. Для их определения в общем случае нужно еще два уравнения (число уравнений должно быть равно числу неизвестных). Такими уравнениями могут быть термическое и калорическое уравнения состояния:

$$U = U(T, V) \text{ и } p = p(T, V). \quad (5.18)$$

Однако если внутренняя энергия является функцией  $S$  и  $V$ , то достаточно только одного из уравнений состояния. Покажем это. Найдем первые производные от внутренней энергии  $U$  по энтропии  $S$  и объему  $V$ :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad (5.19)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (5.20)$$

Далее рассмотрим вторые производные от внутренней энергии  $U(S, V)$  и установим зависимости между ними:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T \left(\frac{\partial T}{T \partial S}\right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{c_V}. \quad (5.21)$$

Вторая производная от внутренней энергии по энтропии связана с калорическими свойствами системы.

Рассмотрим вторую производную от  $U$  по объему  $V$ :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{\frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{1}{V \chi_S}, \quad (5.22)$$

где  $\chi_S$  – коэффициент адиабатной сжимаемости.

Находя и приравнивая смешанные производные от внутренней энергии

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad (5.23)$$

получаем уравнение Максвелла, найденное им путем геометрических построений:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (5.24)$$

Аналогичным образом из (5.16) могут быть определены химические потенциалы соответствующих компонентов:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_{i \neq j}}. \quad (5.25)$$

Внутренняя энергия в координатах  $S, V$  и подобные ей функции называются характеристическими функциями. Их отличительной особенностью является то, что первые производные от них дают значения некоторых параметров, являющихся функциями независимых параметров. Среди характеристических функций выделяют термодинамические потенциалы, изменение которых при квазистатических процессах связано с изменением энергии системы и совершением работы системой.

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ** – функция состояния термодинамической системы, выраженная через соответствующие независимые термодинамические параметры, характеризующаяся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ** – характеристическая функция, убыль которой в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

В общем случае дифференциал термодинамического потенциала внутренней энергии может быть записан в следующем виде:

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j . \quad (5.26)$$

#### 5.4. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛЕЖАНДРА

При рассмотрении внутренней энергии мы выяснили, что величины  $T$  и  $p$  могут быть выражены в виде производных от термодинамического потенциала (внутренняя энергия) в переменных  $S$  и  $V$ . Можно задать вопрос, существуют ли термодинамические потенциалы, производные от которых дадут значения  $S$  и  $V$ ? Такие потенциалы существуют и их можно найти с помощью преобразования Лежандра.

В общем случае дифференциал термодинамического потенциала представляет собой Пфаффову форму вида

$$d\varphi = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n . \quad (5.27)$$

Преобразованием Лежандра называется преобразование функции  $\varphi$  в функцию  $\bar{\varphi} = \varphi - X_1 x_1$ , а независимых переменных  $x_1, \dots, x_n$  в переменные  $X_1, x_2, \dots, x_n$ , осуществляемое по закону:

$$d\bar{\varphi} = d(\varphi - X_1 x_1) = -x_1 dX_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n . \quad (5.28)$$

Другие термодинамические потенциалы могут быть получены с помощью соответствующих преобразований Лежандра из функции  $U$ .

## 5.5. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпией называется термодинамический потенциал с независимыми переменными  $S$  и  $p$ , который удобно представить в виде

$$H = U + pV . \quad (5.29)$$

Тогда полный дифференциал от (5.29):

$$dH = d(U + pV) = TdS + Vdp . \quad (5.30)$$

Отсюда

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{и} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S . \quad (5.31)$$

Находя и приравнявая смешанные производные от (5.29), получим уравнение Максвелла:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p . \quad (5.32)$$

Энтальпию называют также **ТЕПЛОВОЙ ФУНКЦИЕЙ**, или теплосодержанием, так как при изобарных процессах увеличение энтальпии равно поглощенному количеству тепла в системе, и, наоборот, выделяющаяся теплота при постоянном давлении соответствует убыли энтальпии.

Найдем вторые производные от выражения (5.29):

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = T \left[ \frac{1}{\left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p} \right] = \frac{T}{c_p} , \quad (5.33)$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{V}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -V\chi_S , \quad (5.34)$$

где  $\chi_S = \chi_{ад}$  – коэффициент адиабатной сжимаемости.

Для открытой однокомпонентной системы соотношение (5.30) записывается в виде

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN . \quad (5.35)$$

Тогда для химического потенциала имеем

$$\mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} . \quad (5.36)$$

Для сложной системы выражение (5.35) перепишем в форме

$$dH = TdS + \sum_i^n x_i dX_i + \sum_j^m \mu_j dN_j$$

и тогда

$$\mu_j = \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S, X_i, N_{i \neq j}} \quad (5.37)$$

## 5.6. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамический потенциал с независимыми переменными  $T$  и  $V$  в виде

$$F = U - TS \quad (5.38)$$

называется ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА, или СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИЕЙ. Полный дифференциал от (5.38) имеет вид

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (5.39)$$

Отсюда находим первые производные от энергии Гельмгольца:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p. \quad (5.40)$$

Так как  $F=F(V,T)$ , то из (5.40) следует термическое уравнение состояния. Вторая производная от свободной энергии по объему позволяет определить коэффициент изотермической сжимаемости, а вторая производная по температуре – теплоемкость при изохорном процессе

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{1}{V \chi_T}, \quad (5.41)$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = - \frac{c_V}{T}. \quad (5.42)$$

Из равенства смешанных производных получим уравнение Максвелла:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (5.43)$$

Аналогично (5.37) для сложной системы можем записать

$$dF = -SdT - \sum_i^n X_i dx_i + \sum_j^m \mu_j dN_j. \quad (5.44)$$

Из (5.44) находим

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{x_i, N_j}, \quad X_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{T, x_{j \neq i}, N_j}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, x_i, N_{k \neq j}}. \quad (5.45)$$

Потенциал  $F$  назван Гельмгольцем свободной энергией (потенциал Гельмгольца), потому что при обратимых изотермических процессах работа совершается не за счет изменения внутренней энергии, как при адиабатных процессах, а за счет убыли свободной энергии, которую можно считать некоторым запасом энергии, составляющим часть внутренней энергии системы.

### 5.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамический потенциал с независимыми переменными  $T$  и  $p$ , представимый в виде

$$G = U - TS + pV = F + pV = H - TS, \quad (5.46)$$

называется энергией Гиббса. Тогда

$$dG = d(F + pV) = -SdT - pdV + pdV + Vdp = -SdT + Vdp. \quad (5.47)$$

Таким образом, первые производные от энергии Гиббса:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (5.48)$$

Находя вторые производные, получим теплоемкость при изобарном процессе и коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \quad (5.49)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\chi_T. \quad (5.50)$$

Приравнявая смешанные производные, запишем уравнение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.51)$$

Целесообразность введения энергии Гиббса состоит в том, что она является функцией переменных  $p$  и  $T$ , которые одинаковы во всех частях системы.

В случае сложной системы имеем

$$dG = -SdT + \sum_i x_i dX_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (5.52)$$

Из (5.52) можно выразить химический потенциал:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, X_i, N_{i \neq j}}. \quad (5.53)$$

Полученные четыре пары соотношений (5.19) и (5.20), (5.31), (5.40), (5.48) для удобства запоминания можно представить мнемоническим кругом (диаграммой) (рис. 5.2).

Правило было предложено в 1929 г. М. Борном. При построении диаграммы проводятся две перпендикулярные стрелки: одна – сверху вниз от  $S$  к  $T$ , другая – слева направо от  $p$  к  $V$ , как показано на рис. 5.2. При изображении стрелок пользуются правилами, что солнце (Sun) посылает лучи вниз на деревья (Trees), а ручей течет с вершины (peak) в долину (Valley). Диаграмма дополняется названиями четвертей круга в алфавитном порядке по часовой стрелке:  $E=U, F, G, H$ .

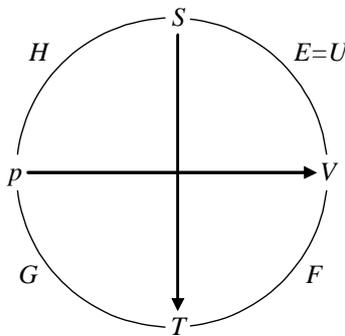


Рис. 5.2. Систематика характеристических функций

К примеру, частная производная характеристической функции  $F$ , взятая по параметру  $T$  при постоянном значении параметра  $V$ , равна параметру  $S$ , лежащему на стрелке, проведенной от  $T$ . Значение  $S$  отрицательно, поскольку движение не совпадает с направлением стрелки:  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ .

Для нахождения дифференциала  $dG$  необходимо взять алгебраическую сумму дифференциалов  $dp$  и  $dT$ , лежащих на концах дуги  $G$ , умноженных на соответствующую переменную, расположенную на противоположном конце

стрелки. Знак переменной принимается положительным, если она расположена около острия стрелки, и отрицательным, если – на противоположном конце:

$$dG = -SdT + Vdp .$$

### 5.8. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОТ ЧИСЛА ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ

Термодинамические потенциалы являются аддитивными функциями, и их значения для совокупностей нескольких тел равны сумме значений для каждого тела в отдельности. В случае системы, состоящей из одинаковых частиц, это означает, что при изменении числа частиц в несколько раз, термодинамические потенциалы меняются во столько же раз.

Аддитивность термодинамических потенциалов имеет место лишь тогда, когда можно пренебречь взаимодействием отдельных частей тела.

Рассмотрим однокомпонентную термодинамическую систему и разделим ее на равные по числу частиц подсистемы  $\alpha$ , экстенсивные характеристики подсистем будем помечать нижним индексом  $\alpha$  (рис. 5.3). Число частиц каждой подсистемы  $N_\alpha$ , общее число частиц в системе  $N = \alpha N_\alpha$ .

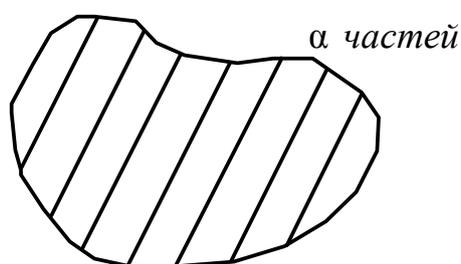


Рис. 5.3. Аддитивность термодинамических потенциалов

Можно записать:

$$\begin{aligned} U(S, V) &= \alpha U_\alpha(S_\alpha, V_\alpha), \\ H(S, p) &= \alpha H_\alpha(S_\alpha, p), \\ F(T, V) &= \alpha F_\alpha(T, V_\alpha), \\ G(T, p) &= \alpha G_\alpha(T, p). \end{aligned} \tag{5.54}$$

Во все термодинамические потенциалы в (5.54) за исключением  $G$  входят экстенсивные величины, зависящие от  $\alpha$ . Отсюда следует, что в случае энергии Гиббса можем записать

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \alpha}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial \alpha N_\alpha}\right)_{T,p} \frac{\partial \alpha N_\alpha}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} N_\alpha = G_\alpha(T,p) = \frac{G(T,p)}{\alpha}. \quad (5.55)$$

Из соотношения (5.55) следует, что

$$G(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \alpha N_\alpha = \mu N. \quad (5.56)$$

Следовательно, химический потенциал  $\mu$  определяется термодинамическим потенциалом Гиббса, приходящимся на одну частицу или на единицу массы системы.

Рассмотрим случай многокомпонентной системы (рис. 5.4).

Разобьем ее на  $\alpha$  равных частей. Обозначим через  $N_{\alpha_1}, \dots, N_{\alpha_n}$  число частиц каждого сорта в одной подсистеме. Очевидно, что

$$G(T,p, \alpha N_{\alpha_1}, \dots, \alpha N_{\alpha_n}) = \alpha G_\alpha(T,p, N_{\alpha_1}, \dots, N_{\alpha_n}). \quad (5.57)$$

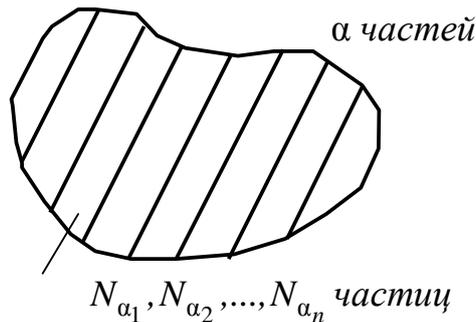


Рис. 5.4. Многокомпонентная система

Дифференцируя выражение (5.57) по  $\alpha$  и полагая  $\alpha N_{\alpha_i} = N_i$ , т.е. рассматривая всю систему, получим

$$\begin{aligned} G_\alpha(T,p, N_{\alpha_1}, \dots, N_{\alpha_n}) &= \frac{\partial G(T,p, \alpha N_{\alpha_1}, \dots, \alpha N_{\alpha_n})}{\partial \alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial \alpha N_{\alpha_i}} \frac{\partial \alpha N_{\alpha_i}}{\partial \alpha} = \\ &= \frac{G(T,p, N_1, \dots, N_n)}{\alpha} \end{aligned} \quad (5.58)$$

или

$$G = \sum_i \mu_i N_{\alpha_i} \alpha = \sum_i \mu_i N_i. \quad (5.59)$$

Из (5.59) очевидно, что для многокомпонентной смеси веществ термодинамические потенциалы не аддитивны по компонентам. Например, в (5.59) величина  $\mu_i$  является химическим потенциалом  $i$ -го компонента в смеси, который не равен химическому потенциалу чистого вещества.

## 5.9. БОЛЬШОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Соотношения для большого термодинамического потенциала можно получить, используя преобразования Лежандра. Напомним, что дифференциал свободной энергии имеет вид

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (5.60)$$

т.е. свободная энергия является функцией температуры, объема и числа частиц компонентов:

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_n). \quad (5.61)$$

С помощью преобразования Лежандра перейдем к функции  $\Omega$ , называемой большим термодинамическим потенциалом:

$$\Omega = F - G = F - \sum_i \mu_i N_i, \quad (5.62)$$

или

$$\Omega = F - G = U - TS - U + TS - pV = -pV. \quad (5.63)$$

Соотношение (5.63) есть интегральная форма записи выражения для большого термодинамического потенциала. Приведем также дифференциальную форму записи для большого термодинамического потенциала:

$$d\Omega = dF - d\left(\sum_i \mu_i N_i\right), \quad (5.64)$$

или

$$\begin{aligned} d\Omega &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i - \sum_i \mu_i dN_i - \sum_i N_i d\mu_i = \\ &= -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Очевидно, что данный потенциал удобен для описания системы с переменным числом частиц, так как позволяет найти число частиц каждого сорта в системе:

$$N_i = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_{j \neq i}}. \quad (5.66)$$

## 5.10. УРАВНЕНИЕ ГИББСА – ДЮГЕМА

Вспомним, что для многокомпонентной системы энергия Гиббса

$$G = \sum_i \mu_i N_i . \quad (5.67)$$

Из (5.67) находим полный дифференциал  $dG$ :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i . \quad (5.68)$$

С другой стороны, известно, что

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i . \quad (5.69)$$

Приравнявая (5.68) и (5.69), получим уравнение Гиббса – Дюгема:

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp , \quad (5.70)$$

или

$$\sum_i N_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0 . \quad (5.71)$$

При  $T = \text{const}$  ,  $p = \text{const}$  имеем

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 . \quad (5.72)$$

Разделив почленно (5.72) на общее число частиц, получим соотношение, широко используемое в химической термодинамике:

$$\sum_i C_i d\mu_i = 0 , \quad (5.73)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента.

## 5.11. УРАВНЕНИЯ ГИББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Все термодинамические потенциалы являются аддитивными и однозначными функциями состояния. Они связаны между собой. Если известен хотя бы один из термодинамических потенциалов, то можно найти значение всех других.

Покажем, как можно найти внутреннюю энергию  $U$ , если известна свободная энергия  $F$ . Запишем выражение для свободной энергии:

$$F = U - TS \text{ или } U = F + TS . \quad (5.74)$$

Из соотношения (5.39) получим

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (5.75)$$

Подставляя (5.75) в (5.74), имеем искомое соотношение

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (5.76)$$

Аналогично, зная термодинамический потенциал  $G$ , можно найти энтальпию  $H$ . Запишем выражение для энергии Гиббса:

$$G = U - TS + pV = H - TS, \quad (5.77)$$

откуда энтальпия

$$H = G + TS. \quad (5.78)$$

Учитывая первое соотношение в (5.48), находим окончательно

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (5.79)$$

Полученные уравнения (5.76) и (5.79) называют уравнениями Гиббса – Гельмгольца. Эти соотношения используются при описании процессов, когда на систему оказывают влияние какие-либо немеханические силы (химические, магнитные) при постоянных температуре и объеме или постоянных температуре и давлении.

Пусть система из состояния 1 переходит в состояние 2 изотермическим путем при  $p = \text{const}$ , тогда, согласно (5.79), для соответствующих состояний можно записать:

$$\begin{cases} G_1 = H_1 + T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p \\ G_2 = H_2 + T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p \end{cases}. \quad (5.80)$$

Разность между вторым и первым уравнениями системы удобно представить в виде

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T\left[\frac{\partial}{\partial T}(G_2 - G_1)\right]_p. \quad (5.81)$$

При изотермическом процессе разность  $G_2 - G_1$  есть работа немеханических сил  $A_p$ . Таким образом, при изобарно-изотермическом процессе убыль энергии Гиббса равна работе системы против действующих на нее немеханических сил:

$$A_p = \Delta H + T \left( \frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \quad (5.82)$$

Величина  $\Delta H$  может быть определена из процесса при постоянном давлении. Если процесс изобарный, то  $\Delta H = Q_p$  – количество теплоты, получаемое системой при ее переходе из состояния 1 в состояние 2. Учитывая данное условие, представим (5.82) в форме

$$A_p = Q_p + T \left( \frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \quad (5.83)$$

Аналогично, для изохорного процесса, используя (5.76) и учитывая, что  $U_2 - U_1 = Q_v$ ,  $F_2 - F_1 = A_v$ , можем записать

$$A_v = Q_v + T \left( \frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v, \quad (5.84)$$

где  $A_p$  и  $A_v$  – работы немеханических сил в соответствующем процессе.

## 5.12. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ. МАГНИТОСТРИКЦИЯ, ЭЛЕКТРОСТРИКЦИЯ, ПЬЕЗОЭФФЕКТ

Термодинамические потенциалы позволяют установить связь между различными свойствами веществ. Рассмотрим связь между механическими и магнитными характеристиками магнетика:

$$dG = -SdT + Vdp - MdH, \quad (5.85)$$

где  $M$  и  $H$  – намагниченность магнетика и напряженность магнитного поля соответственно. С помощью соответствующего соотношения Максвелла находим связь между объемной магнитострикцией и пьезомагнитным эффектом:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} = - \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,H}. \quad (5.86)$$

Здесь величина  $\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}$  – изменение объема магнетика, вызванное магнитным полем, называемая **ОБЪЕМНОЙ МАГНИТОСТРИКЦИЕЙ**. Величина  $\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H}$  – изменение намагничивания с изменением давления, называемая **ПЬЕЗОМАГНИТНЫМ ЭФФЕКТОМ**. Если  $H \neq 0$ , то это магнитоупругий эффект, при  $H = 0$  – это пьезомагнитный эффект.

Полученные соотношения связывают два магнитотермических явления.

Аналогично рассмотрим связь между механическими и электрическими характеристиками диэлектрика. В этом случае

$$dG = -SdT + Vdp - PdE, \quad (5.87)$$

где  $P$  и  $E$  – поляризация диэлектрика и напряженность электрического поля соответственно. Связь между электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом находим из соотношения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}. \quad (5.88)$$

Первая производная в (5.88) характеризует явление **объемной ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ** (изменение объема с изменением электрического поля), вторая – **ПЬЕЗОЭФФЕКТ** (изменение поляризуемости с изменением давления).

Формулы (5.86) и (5.88) описывают объемные эффекты, хотя обычно пьезоэффекты наблюдаются в кристаллах в определенных кристаллографических направлениях.

Более подробное рассмотрение данных явлений требует учета зависимости свойств твердых тел от кристаллических направлений тензорного характера, упругих свойств, что выходит за рамки нашего курса.

### **5.13. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА. ОБРАТИМОЕ И НЕОБРАТИМОЕ АДИАБАТНОЕ ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗА**

Опыт Джоуля по расширению газа в пустоту был видоизменен Томсоном, который пропускал газ через плотную пробку в цилиндре. При этом он установил, что температура газа при таком дросселировании может изменяться.

Явление связано с практически важной задачей – сжижением газов. Чтобы получить сжиженный газ, нужно уменьшить скорость молекул и сблизить их. С этой целью газ сжимают и охлаждают, затем производят адиабатное расширение. Его можно производить различными путями, в частности, заставляя газ совершать работу над внешними телами при адиабатном расширении. В этом случае процесс считается обратимым. Либо без совершения работы при необратимом адиабатном расширении. Рассмотрим охлаждение газа в обоих случаях.

### 5.13.1. Необратимое расширение газа

Явление изменения температуры газа при необратимом адиабатном расширении называется эффектом Джоуля – Томсона и связано с неидеальностью свойств реального газа. Обратимся к рис. 5.5.

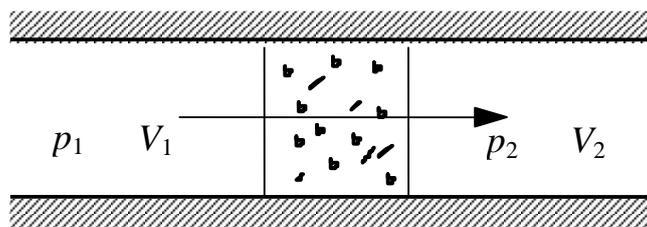


Рис. 5.5. Необратимое адиабатное расширение газа

Пусть в адиабатно изолированном цилиндре газ из области с большим давлением  $p_1 = \text{const}$  пропускается в область с меньшим давлением  $p_2 = \text{const}$  через пористую перегородку. При этом происходит изменение температуры газа, которое и называется эффектом Джоуля – Томсона. При небольшом перепаде давления  $\frac{\Delta p}{p} \ll 1$  явление изменения температуры называется **ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА**, величину которого удобно характеризовать коэффициентом Джоуля – Томсона:

$$\nu = \frac{\Delta T}{\Delta p} \text{ или } \nu = \frac{dT}{dp}, \quad (5.89)$$

где  $\Delta p$  и  $dp$  – разность давлений по обе стороны перегородки,  $\Delta T$  и  $dT$  – соответствующая разность температур.

Рассмотрим некоторый объем газа. При необратимом расширении объем газа слева от перегородки изменяется от  $V_1$  до нуля, а справа от нуля до  $V_2$ . Из первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV, \quad (5.90)$$

интегрируя по соответствующим пределам и учитывая, что процесс адиабатный ( $\delta Q = 0$ ), получаем

$$Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 pdV = 0. \quad (5.91)$$

Находя первый интеграл в (5.91) и расписывая второй интеграл на два, имеем

$$U_2 - U_1 + \int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV = 0. \quad (5.92)$$

Интегрируя (5.92), получим

$$U_2 - U_1 - p_1 V_1 + p_2 V_2 = 0 \text{ или } U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1. \quad (5.93)$$

Используя соотношение для энтальпии, окончательно имеем  $H_1 = H_2$ . Процесс адиабатного необратимого дросселирования газа является изоэнтальпическим, т.е.  $H = \text{const}$ .

Рассмотрим энтальпию  $H$  как функцию температуры  $T$  и давления  $p$  и найдем коэффициент Джоуля – Томсона. В этом случае

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (5.94)$$

Из (5.94) коэффициент Джоуля – Томсона

$$v = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (5.95)$$

Но из уравнения

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.96)$$

следует, что

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \text{ и } \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = c_p. \quad (5.97)$$

В то же время из соотношения для дифференциала энергии Гиббса

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.98)$$

следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.99)$$

Первое выражение из (5.97) с учетом (5.99) перепишем в виде

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (5.100)$$

Учитывая (5.100) и второе соотношение из (5.97), согласно (5.95) коэффициент Джоуля – Томсона

$$\nu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p}. \quad (5.101)$$

Производную  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  можно легко вычислить из термического уравнения состояния.

Рассмотрим примеры.

Пример 1. Идеальный газ. Из уравнения состояния выразим объем  $V$  и найдем частную производную по температуре:

$$V = \frac{RT}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}. \quad (5.102)$$

С учетом (5.102) соотношение (5.101) принимает вид

$$\nu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0, \quad dT = 0, \quad (5.103)$$

что выражает закон Джоуля.

Пример 2. Газ Ван-дер-Ваальса. Запишем уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (5.104)$$

Возьмем от (5.104) производную по температуре  $T$  при  $p = \text{const}$ :

$$-\frac{2a}{V^3}(V - b)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R. \quad (5.105)$$

Выразим из (5.105) частную производную

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}. \quad (5.106)$$

Предполагая, что газ не очень плотный, и поэтому пренебрегая в уравнении (5.106) членами второго порядка относительно  $a$  и  $b$ , получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &\approx \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V}} = \frac{V-b}{T\left(1 - \frac{2a}{RTV}\right)} \approx \\ &\approx \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V}\right)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \end{aligned} \quad (5.107)$$

Подставив производную  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  из (5.107) в (5.101), окончательно для коэффициента Джоуля – Томсона имеем

$$\nu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}. \quad (5.108)$$

Из (5.108) видно, что изменение температуры газа обусловлено его неидеальностью ( $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ ) и коэффициент Джоуля – Томсона зависит от температуры. Причем существует такая температура, при которой  $\nu=0$ , и газ ведет себя подобно идеальному газу. Эта температура называется **ТЕМПЕРАТУРОЙ ИНВЕРСИИ**. В рассмотренном примере для газа Ван-дер-Ваальса в принятом приближении

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (5.109)$$

При температурах газа, меньших температуры инверсии,  $\nu > 0$  и происходит охлаждение газа.

При температурах газа выше температуры инверсии  $\nu < 0$ , и газ будет нагреваться, так как  $dp < 0$ .

У водорода и инертных газов температуры инверсии низки. У водорода, например,  $T_i = -57$  °С, а самая низкая температура инверсии у гелия  $T_{i\text{He}} = -239$  °С.

Чтобы произвести сжижение газа по методу Джоуля – Томсона, необходимо понизить его температуру ниже температуры инверсии. В общем случае  $v$  и  $T_i$  зависят от давления.

### 5.13.2. Обратимое адиабатное расширение

Рассмотрим обратимое адиабатное расширение с отдачей внешней работы. Устройство в холодильных машинах, где отдается эта работа, называется ДЕТАНДЕРОМ. Его главная часть – поршень или турбина – приводится в движение охлаждаемым газом. Академик П.Л. Капица с сотрудниками впервые преодолели технические трудности и создали ТУРБОДЕТАНДЕР оригинальной конструкции с КПД более 85 %. В турбодетандере удастся сжижать газы при низком давлении (6–8 атм.) вместо нескольких сот атмосфер в поршневых машинах.

При обратимых адиабатных расширениях коэффициент Джоуля – Томсона равен  $v_{\text{обр}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$ . Найдем его. Из дифференциала энтальпии

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.110)$$

выразим  $TdS$  и учтем, что процесс адиабатный:

$$TdS = dH - Vdp = 0. \quad (5.111)$$

Полагая  $H=H(T,p)$ ,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp = 0, \quad (5.112)$$

преобразуем (5.111). В соответствии с определением (5.89), учитывая (5.112), находим

$$v_{\text{обр}} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (5.113)$$

С учетом (5.100) и (5.97) для (5.113) окончательно запишем

$$v_{\text{обр}} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{c_p}. \quad (5.114)$$

Поскольку всегда  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$ , то при обратимом адиабатном расширении

независимо от температуры и давления всегда будет иметь место охлаждение газа. В этом состоит преимущество обратимого расширения перед необратимым.

#### 5.14. ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Законы термодинамики применимы к тепловому излучению. Не следует путать тепловое равновесное излучение с различного рода неравновесными видами излучений, например люминесценцией, которые непосредственно не связаны с температурой источника света.

ТЕПЛОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ называется излучение, находящееся в термодинамическом равновесии с окружающими телами. Спектр данного лучеиспускания является сложным, т.е. энергия сложным образом распределена по длинам волн. Тепловое излучение характеризуется температурой  $T$ , давлением  $p$  и объемом  $V$ .

Если два тела находятся в тепловом контакте, то в тепловом равновесии их температуры одинаковы. Поскольку излучение – это вид материи, то, находясь в тепловом равновесии с окружающими телами, оно имеет ту же температуру.

ИСПУСКАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ  $E_\lambda$  тела называется энергия, испускаемая с единицы площади поверхности в единицу времени в интервале длин волн единичной ширины. Она характеризует распределение энергии излучения по длинам волн и является функцией длины волны и температуры:

$$E_\lambda = E_\lambda(\lambda, T). \quad (5.115)$$

Величина  $E_\lambda(\lambda, T)$  имеет физический смысл удельной мощности лучистого потока.

ИНТЕГРАЛЬНЫМ ПОТОКОМ, или ПЛОТНОСТЬЮ ПОТОКА ИЗЛУЧЕНИЯ называется полное количество энергии, испускаемое с единицы площади поверхности в единицу времени во всем диапазоне длин волн:

$$\int_0^\infty E_\lambda d\lambda = I. \quad (5.116)$$

Световая энергия, падающая на поверхность тела, может частично поглощаться и отражаться этим телом.

ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ  $A_\lambda = A_\lambda(\lambda, T)$  тела называется отношение количества поглощенной энергии к падающей на поверхность тела за одно и то же время. Опытным путем установлено, что  $A_\lambda$  является функцией температуры и длины волны.

Для теплового излучения справедливы законы Кирхгофа и Стефана – Больцмана, которые мы рассмотрим в следующих параграфах.

### 5.14.1. Закон Кирхгофа

Закон Кирхгофа: при тепловом равновесии отношение испускательной способности тел к их поглотительной способности есть величина постоянная для данной длины волны, не зависящая от природы тел, а зависящая только от температуры.

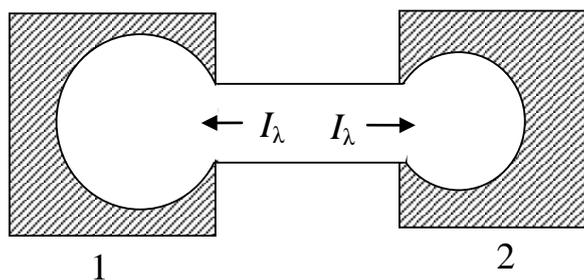


Рис. 5.6. Закон Кирхгофа

Этот закон можно вывести из простейших термодинамических соображений. Пусть имеются два тела из различных материалов с небольшими полостями. Соединим эти полости трубкой, так чтобы они и, соответственно, тела могли обмениваться излучением (рис. 5.6)

Если первоначально температуры обоих тел были разными, то обмен излучением приведет их в состояние теплового равновесия, так что температуры тел и поток излучения с длиной волны от  $\lambda$  до  $\lambda + \Delta\lambda$  будут одинаковыми. Для количества энергии, излучаемой и поглощенной телами 1 и 2, можно соответственно записать:

$$\begin{aligned} E_{1\lambda} \Delta\lambda &= A_{1\lambda} I_\lambda, \\ E_{2\lambda} \Delta\lambda &= A_{2\lambda} I_\lambda. \end{aligned} \tag{5.117}$$

В (5.117)  $E_\lambda$  – количество энергии, испускаемое с единицы поверхности твердого тела в единицу времени в интервале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda+\Delta\lambda$ .  $I_\lambda$  – количество энергии, падающей на единицу площади поверхности тела в единицу времени в интервале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda+\Delta\lambda$ .

Разделив первое равенство в (5.117) на второе и воспользовавшись основным свойством пропорции, получим

$$\frac{E_{\lambda 1}}{A_{\lambda 1}} = \frac{E_{\lambda 2}}{A_{\lambda 2}}. \quad (5.118)$$

Аналогично можно рассмотреть сколько угодно большое количество тел, поэтому справедливо:

$$\frac{E_{\lambda 1}}{A_{\lambda 1}} = \frac{E_{\lambda 2}}{A_{\lambda 2}} = \dots = \frac{E_{\lambda n}}{A_{\lambda n}} = \varepsilon(\lambda, T). \quad (5.119)$$

Физический смысл функции  $\varepsilon(\lambda, T)$  нетрудно выяснить. Известно, что абсолютно черным телом называется тело, способное поглощать лучи всевозможных длин волн, для него  $A=1$ . Но абсолютно черное тело также обладает возможностью испускать лучи волн разной длины. Поэтому, согласно (5.119),  $\varepsilon(\lambda, T)$  будет испускательной способностью абсолютно черного тела.

### 5.14.2. Существование светового давления

Экспериментально существование светового давления было доказано П.И. Лебедевым в 1901 году. В 1876 году А. Бартоли доказал существование светового давления следующим мысленным экспериментом. Рассмотрим два абсолютно черных тела  $A$  и  $B$  с постоянными температурами  $T_a$  и  $T_b$  соответственно, причем  $T_a > T_b$  (рис. 5.7).

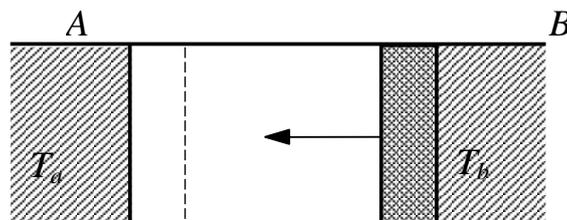


Рис. 5.7. Доказательство светового давления

Пусть оба эти тела являются доньшками цилиндра с зеркальными адиабатными стенками. Также имеются два зеркальных поршня, которые мы

можем вставлять в цилиндр, не изменяя состояния системы. Вставим вначале один поршень вблизи тела  $B$  и переместим его к телу  $A$ . В результате весь объем цилиндра заполнится излучением от тела  $B$ . Затем вставим второй поршень вплотную к телу  $B$ , первый поршень извлечем из цилиндра и второй поршень переместим к телу  $A$ . В результате излучение от тела  $B$  полностью поглотится телом  $A$ . Эту операцию можно повторить несколько раз, при этом можно перевести любое количество энергии от менее нагретого тела к более нагретому, вследствие чего тело  $A$  будет нагреваться, а тело  $B$  охлаждаться.

Поскольку, согласно принципу Клаузиуса, это можно осуществить только в процессе работы, то передвижение поршня должно сопровождаться затратой работы против сил давления. Отсюда видно, что излучение производит давление на поршень, причем, чем больше температура излучения, тем это давление больше.

### 5.14.3. Закон Стефана – Больцмана

Вычислить величину светового давления, основываясь на принципах термодинамики, невозможно. Однако из курса электродинамики известно соотношение для светового давления:

$$p = \frac{\bar{U}}{3}, \quad (5.120)$$

где  $\bar{U} = \frac{U}{V}$  – плотность внутренней энергии излучения, или внутренняя энергия, приходящаяся на единицу объема излучения.

Найдем явный вид зависимости  $\bar{U} = \bar{U}(T)$ , которая представляет собой закон Стефана – Больцмана. Применим к равновесному излучению связь между термическим и калорическим уравнениями состояния:

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (5.121)$$

Подставляя в (5.121) соотношения (5.120) и  $U = \bar{U}V$ , получаем дифференциальное уравнение для плотности внутренней энергии:

$$\frac{T}{3} \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V = \bar{U} + \frac{\bar{U}}{3} \quad (5.122)$$

или

$$T \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V = 4\bar{U}. \quad (5.123)$$

Разделив переменные в дифференциальном уравнении (5.123), получим

$$\frac{d\bar{U}}{\bar{U}} = 4 \frac{dT}{T}. \quad (5.124)$$

Интегрируя (5.124), обозначив константу интегрирования  $\sigma$  и применяя свойства логарифмов, получим закон Стефана – Больцмана: плотность внутренней энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры.

$$\bar{U} = \sigma T^4. \quad (5.125)$$

Величину постоянной  $\sigma$  термодинамическим путем определить не удастся. В статистической физике данная константа определена:

$$\sigma = 7,64 \cdot 10^{-16} \frac{\text{Дж}}{\text{град}^4 \cdot \text{м}^3}. \quad (5.126)$$

Напомним, что константа, определяющая количество равновесного излучения, испускаемого в единицу времени с единицы поверхности абсолютно черного тела

$$\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}. \quad (5.127)$$

#### 5.14.4. Термодинамические функции излучения

Введем ряд термодинамических функций излучения.

1. Термическое уравнение состояния получается после подстановки соотношения (5.125) в выражение (5.120):

$$p = \frac{\sigma T^4}{3}. \quad (5.128)$$

2. Калорическое уравнение состояния получается аналогично:

$$U = \bar{U}V = \sigma VT^4. \quad (5.129)$$

### 3. Энтропия равновесного излучения.

Подставляя в соотношение (5.17) для дифференциала внутренней энергии выражение (5.129) и термическое уравнение состояния (5.128), получим

$$\sigma T^4 dV + 4\sigma T^3 V dT = T dS - \frac{\sigma T^4}{3} dV, \quad (5.130)$$

откуда

$$dS = \frac{4}{3} \sigma T^3 dV + 4\sigma T^2 V dT = \frac{4\sigma}{3} d(T^3 V). \quad (5.131)$$

Из (5.131) находим энтропию равновесного излучения

$$S = \frac{4}{3} \sigma T^3 V. \quad (5.132)$$

4. Уравнение адиабаты равновесного излучения  $S = \text{const}$ . Учитывая (5.132), можно записать

$$T^3 V = \text{const}. \quad (5.133)$$

### 5. Термодинамические потенциалы равновесного излучения:

$$\begin{cases} H = U + pV = \sigma T^4 V + \frac{1}{3} \sigma T^4 V = \frac{4}{3} \sigma T^4 V, \\ F = U - TS = \sigma T^4 V - \frac{4}{3} \sigma T^4 V = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V, \\ G = F + pV = -\frac{1}{3} \sigma T^4 V + \frac{1}{3} \sigma T^4 V = 0. \end{cases} \quad (5.134)$$

Поскольку  $G = \sum_i \mu_i N_i = 0$ , а  $N_i \neq 0$ , то для фотонов химический потенциал равен нулю:

$$\mu_i = 0. \quad (5.135)$$

## 6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### 6.1. ЗАДАЧА О ХИМИЧЕСКОМ СРОДСТВЕ. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕМЫ НЕРНСТА. ПОСТУЛАТ ПЛАНКА

В 1906 году к двум законам термодинамики добавился еще один, получивший название тепловой теоремы Нернста (немецкий физик и химик). Эта теорема не вытекает из первого и второго законов термодинамики, а выражает новый закон природы. В настоящее время она выводится с помощью методов квантовой статистики, однако исторически теорема Нернста появилась до создания квантовой механики из термодинамических исследований.

Теорема Нернста была установлена при решении проблемы химического сродства, однако потом она приобрела более общее значение. Под химическим сродством понимают способность веществ химически реагировать друг с другом. С развитием физической химии возникла задача нахождения количественной меры химического сродства.

Томсен (датский химик) и Бертло (французский химик) предложили считать мерой химического сродства количество теплоты, выделяющейся при реакции: чем больше выделяется теплоты при реакции веществ, тем больше их химическое сродство. Несмотря на кажущуюся правдоподобность принципа Томсена – Бертло, его нельзя принять как решение проблемы химического сродства. Это становится особенно очевидным, если учесть, что наряду с экзотермическими реакциями, при которых выделяется тепло, существуют эндотермические, при которых теплота поглощается.

По теории Томсена – Бертло это соответствовало отрицательному химическому сродству, что бессмысленно. Правильно решил эту проблему Вант Гофф (нидерландский ученый). Он показал, что химическое сродство следует измерять не по тепловому эффекту, а по уменьшению энергии Гельмгольца  $\Delta F$ , если процесс идет при постоянных температуре и объеме, и по уменьшению энергии Гиббса  $\Delta G$ , если процесс идет при постоянных давлении и температуре. Вспомним, что для случая постоянства температуры и давления получено уравнение Гиббса – Гельмгольца:

$$A_p = Q_p + T \left( \frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p, \quad (6.1)$$

где  $A_p$  – работа немеханических сил при постоянном давлении;  $Q_p$  – теплота процесса при  $p = \text{const}$ .

При постоянных температуре и объеме соответственно имеем

$$A_v = Q_v + T \left( \frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v, \quad (6.2)$$

где  $A_v = F_2 - F_1$  – работа немеханических сил при  $V = \text{const}$ ;  $Q_v = U_2 - U_1$  – теплота процесса при  $V = \text{const}$ .

В качестве меры химического сродства по Вант Гоффу принимают работу  $A_p$  или  $A_v$ . Однако при интегрировании соотношений (6.1) и (6.2) в  $A_p$  или  $A_v$  соответственно появляется константа интегрирования, определить которую в рамках термодинамики не удастся. Продемонстрируем это наглядно: проинтегрируем (6.2), предварительно разделив его на  $T^2$  и переписав в форме

$$\frac{Q_v}{T^2} = \frac{A_v}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A_v}{T} \right)_v. \quad (6.3)$$

Учитывая, что интеграл от дифференциала равен подынтегральной функции, из (6.3) имеем

$$\frac{A_v}{T} = - \int \frac{Q_v}{T^2} dT + I(V), \quad (6.4)$$

где  $I(V)$  – константа интегрирования, нахождением которой мы сейчас займемся.

Теоретическое вычисление констант стало возможным после нахождения Нернстом разностной зависимости между  $\Delta F$  и  $\Delta U$  для изотермического:

$$\Delta F - \Delta U = A_v - Q_v = T \left( \frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v, \quad (6.5)$$

а затем и для произвольного процессов:

$$\Delta F - \Delta U = T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v. \quad (6.6)$$

Установлено, что разность  $\Delta F - \Delta U$  мала и с приближением температуры к абсолютному нулю уменьшается быстрее, чем по линейному закону в зависимости от  $T$ , это означает, что произведение  $T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$  обращается в нуль за счет обращения в нуль обоих сомножителей. Поэтому следует принять, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (6.7)$$

Из (6.6) с учетом (6.7) следует, что  $\Delta F_V = \Delta U$  при  $T=0$  или

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (6.8)$$

Выражение (6.8) есть математическая запись третьего закона термодинамики, называемого **тепловой теоремой Нернста**:

при квазистатических процессах изменение свободной энергии  $F_2 - F_1$  перестает зависеть от температуры при стремлении ее к абсолютному нулю.

Из последнего утверждения следуют два вывода:

– при стремлении температуры к абсолютному нулю справедлив принцип Томсена – Бергло. В самом деле

$$A_V = Q_V + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right) \approx Q_V, \quad (6.9)$$

– теорему Нернста можно сформулировать в несколько другом виде.

Поскольку

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (6.10)$$

то из теоремы Нернста следует, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = - \left[ \frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial T} \right] = 0, \quad (6.11)$$

т.е. при стремлении температуры к абсолютному нулю термодинамические процессы протекают со все уменьшающимся изменением энтропии, и при абсолютном нуле изменение энтропии отсутствует, она остается постоянной. Это означает, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия приближается к постоянной величине, не зависящей от параметров состояния:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = 0. \quad (6.12)$$

### Постулат Планка

Планк в 1912 г. сузил теорему Нернста, наложив дополнительные условия на энтропию. Он предположил, что при  $T \rightarrow 0$  не только изменение энтропии  $\Delta S \rightarrow 0$ , но и сама энтропия  $S \rightarrow 0$  для всех систем независимо от агрегатного состояния и различных других свойств вещества.

Поэтому третий закон термодинамики можно сформулировать в форме постулата Планка: нулевая изотерма совпадает с нулевой адиабатой.

Такое определение энтропии находит свое подтверждение также в рамках статистической физики.

## 6.2. СЛЕДСТВИЯ ТЕОРЕМЫ НЕРНСТА

### 6.2.1. Поведение термических коэффициентов при стремлении абсолютной температуры к нулю

Вспомним определения термических коэффициентов:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (6.13)$$

Используя выражения для дифференциалов термодинамического потенциала Гиббса и свободной энергии:

$$dG = -SdT + Vdp, \quad dF = -SdT - pdV, \quad (6.14)$$

получим

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (6.15)$$

С учетом (6.15) соотношения в (6.13) можно переписать в виде

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (6.16)$$

По теореме Нернста при  $T \rightarrow 0$  энтропия не изменяется, поэтому из (6.16) следует, что при  $T \rightarrow 0$   $\alpha \rightarrow 0$  и  $\beta \rightarrow 0$ .

### 6.2.2. Поведение теплоемкостей $c_V$ и $c_p$ при стремлении абсолютной температуры к нулю. Вычисление энтропии. Вырождение идеального газа

Появление теоремы Нернста чрезвычайно упростило вычисление всех термодинамических функций. До установления теоремы для вычисления энтропии необходимо было знать температурную зависимость теплоемкости и термическое уравнение состояния.

Согласно теореме Нернста энтропию можно находить, зная лишь зависимость теплоемкости от температуры, не располагая термическим уравнением состояния. Выражения для теплоемкостей можно записать в виде

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (6.17)$$

Из (6.17) путем интегрирования можно найти выражения для энтропии:

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT = S - S_0, \quad (6.18)$$
$$S(p, T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = S' - S'_0.$$

Согласно постулату Планка при  $T \rightarrow 0$  на нижнем пределе величины  $S_0$  и  $S'_0$  дают нуль. В итоге

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT, \quad (6.19)$$
$$S(p, T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

дают искомые значения энтропии. Из соотношений (6.19) следует, что при  $T \rightarrow 0$  теплоемкости  $c_V$  и  $c_p$  должны стремиться к нулю, в противном случае (если бы  $c_V$  и  $c_p$  стремились к некоторой постоянной величине) интегралы в (6.19) оказались бы расходящимися на нижнем пределе интегрирования  $T=0$ . В самом деле, вспомним соотношения для энтропии идеального газа:

$$S(V, T) = c_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (6.20)$$
$$S(p, T) = c_p \ln T - R \ln p + S'_0.$$

Из (6.20) следует, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия  $S \rightarrow -\infty$ . Поскольку для идеального газа теплоемкости  $c_V$  и  $c_p$  постоянны, так как  $c_p - c_V = R$ , то для идеального газа имеет место такая расходимость. Говорят, что идеальный газ вырождается при низких температурах, т.е. не может существовать.

### 6.2.3. Недостижимость абсолютного нуля температуры

Теорема Нернста приводит к выводу о недостижимости абсолютного нуля температуры. Предположим, что абсолютный нуль температуры достижим. Рассмотрим в координатах  $T$ - $S$  цикл Карно с температурой холодильника  $T_2 = 0$  (рис. 6.1).

По второму закону термодинамики для обратимого цикла Карно имеем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = 0. \quad (6.21)$$

Из (6.21) следует, что суммарное изменение энтропии

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (6.22)$$

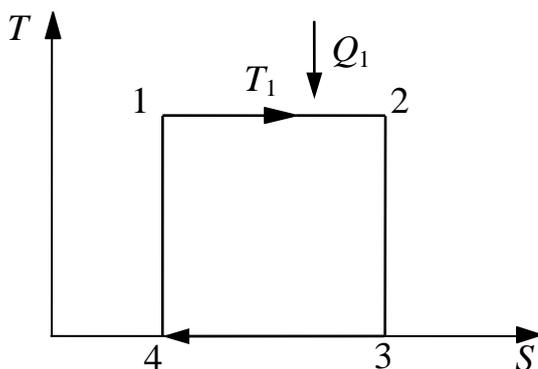


Рис. 6.1. Цикл Карно для теплоприемника с нулевой температурой

Рассмотрим все слагаемые из (6.22).

Для изотермического процесса 1–2 изменение энтропии

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (6.23)$$

Для адиабатных процессов 2–3 и 4–1 имеем

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0. \quad (6.24)$$

Процесс 3–4 происходит при абсолютном нуле температур, поэтому согласно постулату Планка изменение энтропии

$$\Delta S_{34} = 0. \quad (6.25)$$

Подставляя (6.23), (6.24), (6.25) в (6.22), получаем

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (6.26)$$

при  $Q_1 \neq 0$ .

Из этого противоречия можно сделать вывод, что такой цикл невозможен. Поскольку все части рассматриваемого цикла, кроме нулевой изотермы, возможны, то приходим к выводу, что невозможно осуществить изотермический процесс при нулевой температуре: абсолютный нуль температуры недостижим.

### **6.3. СВЕРХНИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ. ПРИНЦИП НЕДОСТИЖИМОСТИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ**

В настоящее время наиболее низкие температуры, лежащие в непосредственной близости к абсолютному нулю, достигаются двумя методами: испарением жидкого гелия  $^3\text{He}$  из его растворов в  $^4\text{He}$  и применением магнитокалорического эффекта.

Изотоп  $^3\text{He}$  содержится в гелии, извлеченном из атмосферы, в малых количествах  $\approx 10^{-4}\%$  и поэтому практически использован быть не может. Однако после того, как в атомных реакторах научились получать в больших количествах тритий, который после  $\beta$ -распада переходит в  $^3\text{He}$ , эксперименты с последним дали возможность получать весьма низкие температуры. Испарением  $^3\text{He}$  из растворов в  $^4\text{He}$  удастся понизить температуру до величины  $\approx 0,006$  К и поддерживать ее в устройствах в течение времени, достаточном для выполнения различных опытов.

Магнитокалорический эффект был открыт Дебаем (1926 г.) и Джиоком (1927 г.). Сущность его состоит в том, что намагничивание и размагничивание некоторых парамагнитных веществ при низких температурах и определенных условиях приводит к значительному охлаждению системы (рис. 6.2)

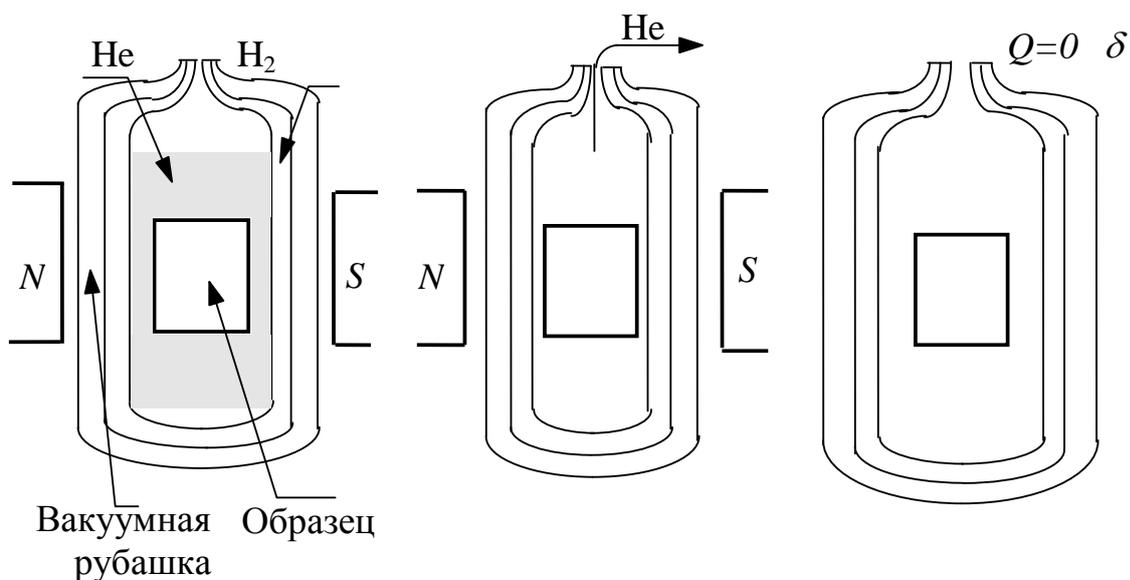


Рис. 6.2. Магнитокалорический эффект

В опытах небольшое количество парамагнитной соли помещается в специальную вакуумную рубашку, находящуюся в двойном сосуде Дьюара, причем в наружном сосуде находится жидкий водород, а во внутреннем – жидкий гелий. В качестве парамагнитной соли в первых опытах применялся сульфат гадолиния, в настоящее время успешно применяются железоаммониевые или хромокалиевые квасцы. Весь прибор помещается между полюсами сильного электромагнита, способного создавать поле (7–10 кэ). Заполняя первоначально рубашку с солью жидким гелием, можно обеспечить за счет хорошего контакта изотермические условия, при которых соль поддерживается при температуре гелиевого термостата равной (1–1,3)К. После этого через обмотки электромагнита пропускается постоянный ток, создающий магнитное поле в пространстве образца соли. Система выдерживается некоторое время для установления теплового равновесия. Находясь в сильном магнитном поле, соль намагничивается, причем практически все ее частицы, представляющие элементарные магнитики, ориентируются соответственно направлению линий магнитного поля. После установления равновесия (спустя 5–10 мин) в системе создают адиабатные условия, удаляя жидкий гелий из рубашки и создавая там высокий вакуум. После этого отключают магнитное поле. Соль размагничивается в адиабатных условиях и при этом охлаждается столь значительно, что ее температура падает

до тысячных долей градуса абсолютной шкалы. Наименьшее охлаждение 0,0012 К было впервые получено в опытах де-Гааза. Таким образом, охлаждение получается в процессе адиабатного размагничивания предварительно сильно охлажденной и намагниченной соли. Для выяснения причины охлаждения соли в этом методе рассмотрим изменение энтропии в описанном процессе, пользуясь энтропийной диаграммой.

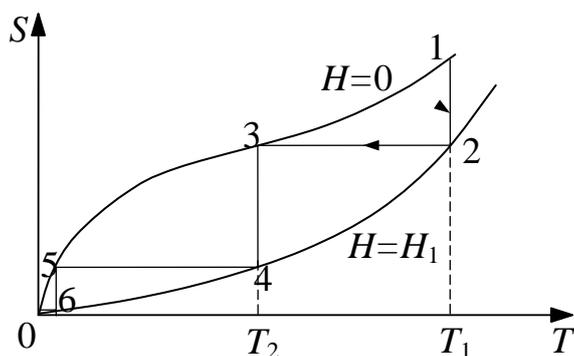


Рис. 6.3. Энтропийная диаграмма магнитокалорического эффекта

На (рис. 6.3) показан процесс изменения энтропии в отсутствии поля ( $H=0$ ) и при постоянном магнитном поле с напряженностью  $H=H_1$ .

Сложность хода процесса изменения энтропии в отсутствии поля объясняется тем, что при низких температурах парамагнитные вещества обладают способностью проявлять некоторое самопроизвольное (спонтанное) намагничивание, при котором имеет место частичная ориентация элементарных магнетиков подобно тому, как это наблюдается у ферромагнетиков.

В присутствии магнитного поля энтропия уменьшается, так как в соли повышается степень упорядоченности структуры, а нам известно, что энтропия является мерой беспорядка или мерой недостатка информации о системе, связанной с молекулярным хаосом, т.е. упорядоченность в структуре равноценна снижению энтропии. В отсутствие поля энтропия при всех температурах выше, так как нет фактора, упорядочивающего структуру, и с понижением температуры энтропия убывает. В соответствии с постулатом Планка обе кривые проходят через начало координат. Начальные состояния соли, находящейся в контакте с гелиевой ванной, характеризуются точкой 1. При включении поля и после выравнивания температуры система переходит в

состояние 2 по изотерме 1–2 при температуре  $T_1$ . Когда создают адиабатные условия и выключают поле, соль переходит в состояние 3 по адиабате 2–3, и температура понижается до  $T_2$ , т.е.  $T_2 < T_1$  и так далее. Установлено, что магнитокалорический эффект может быть большим, например, достаточно всего одного грамма парамагнитной соли, чтобы охладить несколько килограммов какого-либо вещества от 1К до сверхнизких температур порядка 0,001К. Одно из видоизменений этого метода основано на эффекте адиабатного размагничивания атомных ядер. Первые эксперименты по охлаждению этим методом привели к температуре  $10^{-5}$ К (1956 г.). Применение смеси  $^3\text{He}$  с порошками различных металлов позволило понизить температуру еще ниже. Самая низкая температура, достигнутая этим методом в 1963 г.,  $1,2 \cdot 10^{-6}$ К.

Все эти соображения и ряд других, на которых мы не останавливаемся, позволили Нернсту дать общую формулировку третьего закона термодинамики: никаким конечным процессом нельзя охладить тело до температуры абсолютного нуля.

Это утверждение и является принципом недостижимости абсолютного нуля температуры.

#### **6.4. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ АБСОЛЮТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ**

В 1951 году Парселл и Паунд открыли состояния вещества с отрицательными абсолютными температурами. Хотя этот эффект относится к ядерным спинам (необычным системам), тем не менее необходимо связать его с основными положениями термодинамики.

Опыты показали, что атомные ядра обладают СПИНОМ – собственным вращательным магнитным моментом. В обычных условиях в твердом теле эти спины расположены беспорядочно. В сильных внешних магнитных полях происходит частичная ориентация спинов в направлении поля, при исчезновении которого спустя некоторое время спины вновь располагаются хаотически. Данное время получило название ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ.

Различают спин-спиновую релаксацию за счет взаимодействия спинов друг с другом и спин-решеточную релаксацию, происходящую из-за взаимодействия спинов с решеткой кристалла. Установлено, что время первой релаксации значительно меньше второй. Если кристалл поместить в сильное магнитное поле, то спины частично ориентируются вдоль поля, однако с повышением температуры эта ориентация слабеет и, наконец, при достаточно высокой температуре (в пределе  $T \rightarrow \infty$ ) ориентация исчезает несмотря на сильное поле. В этих условиях система будет иметь большой, но конечный запас энергии. Допуская возможность состояния, когда все спины повернуты против поля, мы переходим к области отрицательных абсолютных температур.

Опыты Парселла и Паунда проводились с очень чистыми кристаллами фтористого лития LiF. Сначала кристалл вносили в очень сильное магнитное поле (6376 эрстед), в котором происходила заметная ориентация ядерных спинов вдоль поля. Затем кристалл быстро перемещали внутрь маленького соленоида, напряженность поля в котором  $\approx 100$  эрстед, а первоначальное направление совпадало с направлением напряженности в сильном магнитном поле. Поле в соленоиде очень быстро (0,2 мкс) изменялось с +100 на -100 эрстед. После этого кристалл мгновенно возвращали в сильное магнитное поле и там измеряли поляризацию атомных ядер методом ядерного парамагнитного резонанса. В результате было установлено, что спины в течение некоторого времени были направлены против поля и это состояние соответствует состоянию с отрицательной абсолютной температурой. Для LiF время спин-решеточной релаксации оказалось около 5 мин, тогда как время спин-спиновой релаксации составило всего  $10^{-5}$  с. Пока кристалл находился в сильном магнитном поле, спины были ориентированы в основном вдоль поля. Перенос кристалла из сильного магнитного поля в соленоид и обратно совершался примерно 2–3 с, и в это время кристалл находился в очень слабом магнитном поле Земли.

В соленоиде первоначально спины были ориентированы по полю, при обращении которого в течение 1 мкс, т.е. много больше спин-спиновой

релаксации, спины успевали изменить ориентацию на противоположную и в таком состоянии опять вносились в сильное магнитное поле. Поскольку время переносов кристалла составляло 2–3 с, что много меньше времени спин-решеточной релаксации, то перевернутая ориентация держалась несколько минут, которых достаточно для изменения поляризации, и это состояние соответствовало отрицательной температуре. Спустя  $\approx 5$  мин, благодаря спин-решеточному взаимодействию, это состояние исчезало и уступало состоянию, соответствующему  $T > 0$  (рис. 6.4).

Рамсеем в 1956 г. доказано, что основные положения термодинамики можно использовать для описания таких систем, если принять условие, что при  $T < 0$  более нагретое тело обладает меньшим по модулю численным значением отрицательной температуры, чем более холодное, причем все отрицательные температуры принято считать выше положительных. Учитывая принцип недостижимости абсолютного нуля и считая его верным как при  $(+0 \text{ K})$ , так и при  $(-0 \text{ K})$ , мы определяем эти температуры как крайние точки, между которыми располагаются все остальные температуры.

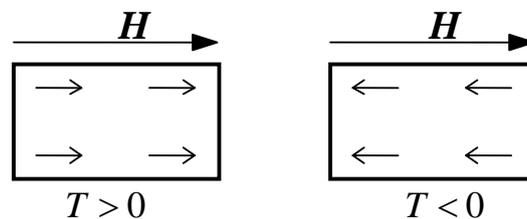


Рис. 6.4. Система с отрицательной температурой

Тогда шкалу температур можно изобразить так:

$$+0K, +1K, +2K, \dots, +\infty, -\infty, \dots, -2K, -1K, -0K,$$

$$\rightarrow$$

где стрелка указывает направление роста температуры. Это построение связано с зависимостью внутренней энергии от энтропии.

## 6.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Перечислим основные термодинамические свойства систем с отрицательной абсолютной температурой.

- Первый закон полностью применим к необычным системам. Понятия «работа», «теплота», «теплоемкость» сохраняются для этих систем.
- Формулировку Клаузиуса для второго закона можно сохранить, если условиться, что при  $T < 0$  из двух тел более нагретое обладает меньшим по модулю численным значением температуры.
- Второй закон в форме принципа существования и роста энтропии изолированной системы остается без изменения.
- При сообщении количества теплоты  $\delta Q > 0$  телу с  $T < 0$  энтропия его не увеличивается, а уменьшается, так как система переходит в более упорядоченное состояние.
- При контактировании тел, обладающих абсолютными температурами разных знаков, теплота самопроизвольно переходит от тела с  $T < 0$  к телу при  $T > 0$ , т.е. от более нагретого к менее нагретому. Если оба тела имеют разные отрицательные температуры, то теплота самопроизвольно переходит от тела с меньшей по абсолютной величине температуре к телу с температурой большей по абсолютной величине.
- Для необычных систем возможны циклические процессы. Цикл Карно между телами при  $T_1 < 0$  и  $T_2 < 0$  в обратимом процессе возможен, но при этом  $\eta < 0$ . Это значит, что при работе машины Карно приходится затрачивать работу, а не получать ее. Обратимый цикл Карно между телами с температурами разных знаков осуществить нельзя, так как квазистатически нельзя перейти из области  $T > 0$  в область  $T < 0$ .
- Системы с  $T < 0$  могут быть термодинамически устойчивыми.
- Третий закон сохраняется, если ввести положение о различии температур  $+0$  К и  $-0$  К.
- Теплоемкость при  $T = -0$ К равна нулю так же, как и при  $T = +0$  К.
- Адиабатное размагничивание системы при  $T < 0$  приводит к ее нагреванию, а не к охлаждению.

## 7. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### 7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Термодинамические системы подразделяют на два больших класса – гетерогенные и гомогенные системы.

**ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМОЙ** называется термодинамическая система, состоящая из отдельных частей, разграниченных поверхностями раздела. При переходе через поверхность раздела скачком изменяется одно или несколько свойств (состав, теплоемкость, плотность, диэлектрическая проницаемость и др.). Приведем несколько примеров гетерогенных систем:

1. Сосуществующие различные агрегатные состояния одного и того же вещества (лед – вода, вода и находящийся над ней пар, и т.д.).
2. Различные продукты взаимного растворения (раствор соли – твердая соль).
3. Различные кристаллические модификации одного химического вещества (алмаз – графит, белое олово – серое олово).
4. Две несмешивающиеся жидкости (масло и вода).

**ГОМОГЕННОЙ** называется термодинамическая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих макроскопические части системы, различные по своим свойствам и составу. Примерами гомогенных систем могут быть:

- однородная смесь газов;
- химически однородная среда, находящаяся в каком-либо одном агрегатном состоянии;
- твердый или жидкий раствор.

**ФАЗА** – гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, ограниченная поверхностью раздела. Она характеризуется при отсутствии внешнего силового поля одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Однако нельзя отождествлять фазы (их неограниченное количество) и агрегатные состояния вещества, которых всего три: газообразное, жидкое, твердое. Например, могут быть различные жидкие фазы (система, состоящая из воды и масла).

**КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМЫ** называют вещества, наименьшее количество которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз (составных частей) данной системы, находящейся в равновесном состоянии.

**СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ СИСТЕМЫ** – различные фазы, образующие эту систему.

Рассмотрим в качестве примера сосуд, частично заполненный водой, в которой плавает лед и азот. Содержимое сосуда состоит из трех фаз: твердой фазы – льда, жидкой фазы – воды и газообразной фазы –  $N_2$ . Если бы в описанной выше системе было несколько кусков льда, то они образовали бы не несколько фаз, а одну – фазу льда. Компонентами рассмотренной системы можно считать либо азот и воду, либо азот и лед, поскольку водную фазу и фазу льда можно образовать из одного и того же вещества – воды (или льда). В данном случае число компонентов меньше, чем число фаз. Наоборот, система, представляющая собой, например, раствор сахара в воде, состоит из одной фазы – раствора, но имеет два компонента (сахар и воду).

## 7.2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Условия равновесия термодинамических систем подобны условиям равновесия механических систем. Поэтому можно рассмотреть простую механическую систему, представляющую собой шарик на поверхностях различной формы (рис. 7.1).

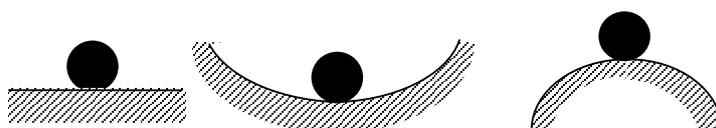


Рис. 7.1. Равновесие механических систем

Во всех трех случаях шарик находится в равновесии, однако все эти состояния качественно отличаются друг от друга. Для того чтобы изучить каждое состояние равновесия, произведем малое перемещение шарика (допустимое связями), называемое виртуальным. Если система при этом будет удаляться от положения равновесия, то последнее считают неустойчивым, если шарик возвращается в положение равновесия, то устойчивым, а если шарик после смещения переходит в новое положение равновесия, то это состояние равновесия называют безразличным.

Будем называть вариацией переменной величины  $x$  произвольное сколь угодно малое ее изменение  $\delta x$ . От дифференциала  $dx$  величина  $\delta x$  отличается тем, что  $dx$  – РЕАЛЬНОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ СИСТЕМЫ – перемещение, которое определяется уравнениями движения, а  $\delta x$  – ВИРТУАЛЬНОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ – отклонения, которые допускаются связями, наложенными на систему. Операция варьирования во многом связана с операцией дифференцирования. Если  $y=f(x)$  функция  $x$ , то первую вариацию  $\delta y$  можно записать

$$\delta y = \frac{df}{dx} \delta x, \quad (7.1)$$

а для вариации второго порядка имеем

$$\delta^2 y = \frac{d^2 f}{dx^2} (\delta x)^2. \quad (7.2)$$

Согласно принципу виртуальных перемещений, для того, чтобы некоторое (совместимое со связями) положение системы было положением равновесия, необходимо и достаточно, чтобы в этом положении сумма работ активных сил на любых виртуальных перемещениях системы равнялась нулю:

$$\delta A = \sum_{i=1}^N X_i \delta x_i = 0. \quad (7.3)$$

Очевидно, что условию (7.3) соответствует экстремум потенциальной энергии. При этом устойчивому равновесию соответствует  $\delta^2 A > 0$ , неустойчивому –  $\delta^2 A < 0$ , так как устойчивому равновесию соответствует минимальное значение энергии, а неустойчивому – максимальное.

### 7.3. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

#### 7.3.1. Равновесие изолированной системы

Если изолированная система первоначально не находится в состоянии термодинамического равновесия, то, согласно второму закону термодинамики,  $dS > \frac{\delta Q}{T}$  и  $dS > 0$ . Следовательно, при приближении к равновесию ее энтропия будет увеличиваться, и в состоянии равновесия достигнет максимума. Вблизи состояния термодинамического равновесия энтропию можно изобразить в виде графика (рис. 7.2), где  $\alpha$  – параметр, характеризующий отклонение от равновесия.

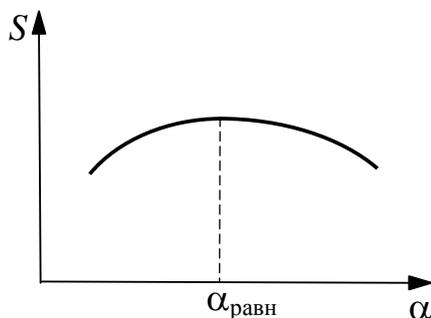


Рис. 7.2. Зависимость энтропии от параметра  $\alpha$

Если взять первую вариацию энтропии системы, находящейся в равновесном состоянии, то она будет иметь вид  $\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_{\text{равн}}} \delta \alpha$ . В силу того, что

$\left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_{\text{равн}}} = 0$ , то  $\delta S = 0$ . Вторая вариация от энтропии  $\delta^2 S = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha_{\text{равн}}} (\delta \alpha)^2$ , однако

$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha_{\text{равн}}} < 0$ , а  $(\delta \alpha)^2 > 0$ , поэтому  $\delta^2 S < 0$ . Более общим является условие  $\Delta S < 0$ ,

которое объединяет первое и второе условия. Таким образом, в состоянии равновесия для энтропии имеем

$$\begin{aligned} \delta S &= 0, \\ \delta^2 S &< 0, \\ \Delta S &< 0. \end{aligned} \tag{7.4}$$

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из подсистем  $A$  и  $B$ . Поскольку система  $A+B$  является изолированной, то имеем дополнительные условия:

$$\begin{aligned}
U &= U_A + U_B = \text{const}, \\
V &= V_A + V_B = \text{const}, \\
N_j &= N_{jA} + N_{jB} = \text{const}.
\end{aligned}
\tag{7.5}$$

Находя первые вариации от (7.5) и учитывая, что вариация постоянной величины равна нулю, можно записать:

$$\begin{aligned}
\delta U &= \delta U_A + \delta U_B = 0, \\
\delta V &= \delta V_A + \delta V_B = 0, \\
\delta N_j &= \delta N_{jA} + \delta N_{jB} = 0.
\end{aligned}
\tag{7.6}$$

Запишем в форме вариаций основное уравнение термодинамики:

$$T\delta S = \delta U + p\delta V - \sum_j \mu_j \delta N_j. \tag{7.7}$$

Применительно к подсистемам  $A$  и  $B$  соответственно запишем (7.7):

$$\begin{aligned}
T_A \delta S_A &= \delta U_A + p_A \delta V_A - \sum_j \mu_{jA} \delta N_{jA}, \\
T_B \delta S_B &= \delta U_B + p_B \delta V_B - \sum_j \mu_{jB} \delta N_{jB}.
\end{aligned}
\tag{7.8}$$

Выражая из (7.8)  $\delta S_A$  и  $\delta S_B$  и подставляя результаты в  $\delta S = \delta S_A + \delta S_B$ , имеем

$$\delta S = \frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A \delta V_A}{T_A} - \sum_j \frac{\mu_{jA}}{T_A} \delta N_{jA} + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B \delta V_B}{T_B} - \sum_j \frac{\mu_{jB}}{T_B} \delta N_{jB} = 0. \tag{7.9}$$

Используя условия (7.6) и группируя слагаемые при одинаковых вариациях в (7.9), получим

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U_A + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V_A - \sum_j \left( \frac{\mu_{jA}}{T_A} - \frac{\mu_{jB}}{T_B} \right) \delta N_{jA} = 0. \tag{7.10}$$

Так как все вариации в выражении (7.10) независимы и не равны нулю, то для его выполнения необходимо, чтобы все скобки одновременно равнялись нулю, откуда следует

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_{jA} = \mu_{jB}. \tag{7.11}$$

### 7.3.2. Равновесие системы в термостате с постоянным объемом.

#### Принцип максимальной работы

Если система первоначально находилась в неравновесном состоянии, то для нее можно записать, исходя из второго закона термодинамики:  $TdS > \delta Q$ , с

учетом выражения для  $\delta Q$  имеем  $TdS > dU + pdV$  или  $0 > dU - TdS + pdV$ .

Создадим под дифференциалом выражение для энергии Гельмгольца:

$$0 > d \underbrace{(U - TS)}_F + SdT + pdV, \quad (7.12)$$

или

$$dF < -SdT - pdV. \quad (7.13)$$

При  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  соответственно имеем

$$dF < 0. \quad (7.14)$$

Получили, что в системе, находящейся при постоянной температуре и объеме, согласно (7.14), в неравновесном состоянии свободная энергия убывает и имеет минимум при достижении состояния равновесия (рис. 7.3).

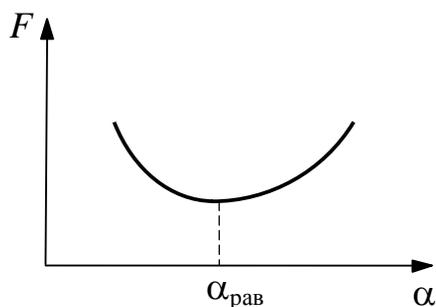


Рис. 7.3. Зависимость  $F$  от  $\alpha$

Условия равновесия в такой системе можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta F &> 0, \\ \delta F &= 0, \\ \delta^2 F &> 0. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Перейдем к рассмотрению принципа максимума работы. Для изотермического процесса дифференциал энергии Гельмгольца имеет вид

$$dF < -pdV, \quad (7.16)$$

где  $pdV$  – работа механических сил, следовательно,

$$dF < -\delta A. \quad (7.17)$$

Если система совершает работу, то она положительна, и для нестатического процесса из (7.17) имеем

$$\delta A < -dF. \quad (7.18)$$

Для квазистатического равновесного процесса

$$\delta A = -dF, \quad (7.19)$$

где  $-dF$  – убыль свободной энергии системы. Работа, совершаемая системой при нестатическом процессе, меньше, чем при равновесном процессе, т.е. работа системы максимальна при квазистатическом процессе. Это утверждение является принципом максимальной работы.

Работа, совершаемая над системой, отрицательна. Для нестатического процесса

$$|\delta A| > dF, \quad (7.20)$$

соответственно для квазистатического процесса

$$|\delta A| = dF, \quad (7.21)$$

где  $dF$  – увеличение свободной энергии системы. Следовательно, работа, совершаемая над системой при нестатическом процессе, больше, чем при квазистатическом процессе, т.е. работа над системой минимальна при квазистатическом процессе. Это положение является принципом минимальной работы.

### 7.3.3. Система в термостате с постоянным внешним давлением

Если эта система первоначально находится в неравновесном состоянии, то для нее можно записать

$$dU - TdS + pdV < 0. \quad (7.22)$$

Известно, что термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - TS + pV. \quad (7.23)$$

Из (7.23) при постоянных  $T$  и  $p$  имеем

$$dG = dU - TdS + pdV. \quad (7.24)$$

Сопоставляя (7.24) с (7.22), находим, что  $dG < 0$ , т.е. при постоянных  $T$  и  $p$  в неравновесном состоянии термодинамический потенциал Гиббса уменьшается и достигает минимума в равновесном состоянии. Поэтому общее условие равновесия для системы в термостате с постоянным внешним давлением можно записать аналогично (7.15):

$$\begin{aligned}\Delta G &> 0, \\ \delta G &= 0, \\ \delta^2 G &> 0.\end{aligned}\tag{7.25}$$

#### 7.3.4. Равновесие в системе с постоянной энтропией и давлением, с постоянной энтропией и объемом

Рассмотрим систему с постоянными энтропией и давлением. В этом случае, очевидно, при стремлении систем к равновесию можно записать

$$TdS > \delta Q,\tag{7.26}$$

где  $\delta Q = dH - Vdp$ , тогда

$$dH < TdS + Vdp.\tag{7.27}$$

При  $S = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  из (7.27) следует, что

$$dH < 0,\tag{7.28}$$

т.е. энтальпия при нестатических процессах уменьшается, а в состоянии равновесия системы она минимальна, поэтому условия равновесия будут

$$\begin{aligned}\Delta H &> 0, \\ \delta H &= 0, \\ \delta^2 H &> 0.\end{aligned}\tag{7.29}$$

Далее, рассмотрим процесс, происходящий при постоянных энтропии и объеме. В этом случае при стремлении системы к равновесию аналогично предыдущему случаю можем записать

$$TdS > \delta Q,\tag{7.30}$$

где  $\delta Q = dU + pdV$ , откуда

$$dU < TdS - pdV.\tag{7.31}$$

При  $S = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  из (7.31) следует, что

$$dU < 0,\tag{7.32}$$

т.е. внутренняя энергия системы уменьшается при стремлении к состоянию равновесия, в котором система имеет минимум внутренней энергии, поэтому имеем следующие условия равновесия:

$$\begin{aligned}\Delta U &> 0, \\ \delta U &= 0, \\ \delta^2 U &> 0.\end{aligned}\tag{7.33}$$

### 7.3.5. Равновесие в системе с переменным числом частиц при постоянном объеме, температуре и химических потенциалах

В данном случае

$$TdS > dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i . \quad (7.34)$$

Представим (7.34) через дифференциал энергии Гельмгольца:

$$dF < -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i . \quad (7.35)$$

Используя соотношение (5.64) для большого термодинамического потенциала, перепишем (7.35) в виде

$$d\left(F - \sum_i \mu_i N_i\right) + \sum_i N_i d\mu_i < -SdT - pdV , \quad (7.36)$$

или

$$d\Omega + \sum_i N_i d\mu_i < -SdT - pdV . \quad (7.37)$$

При  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $\mu = \text{const}$   $d\Omega < 0$ . В состоянии термодинамического равновесия большой термодинамический потенциал достигает минимума, поэтому общие условия равновесия записываются в виде

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &> 0, \\ \delta\Omega &= 0, \\ \delta^2\Omega &> 0. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Подводя итог, составим таблицу условий равновесия.

Таблица 7.1

Условия равновесия

№	Постоянные параметры	Условия равновесия
1	$U, V$	$\delta S = 0, \delta^2 S < 0$
2	$T, V$	$\delta F = 0, \delta^2 F > 0$
3	$T, p$	$\delta G = 0, \delta^2 G > 0$
4	$S, V$	$\delta U = 0, \delta^2 U > 0$
5	$S, p$	$\delta H = 0, \delta^2 H > 0$
6	$T, V, \mu_i, dN_i$	$\delta\Omega = 0, \delta^2\Omega > 0$

#### 7.4. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим случай, когда свободная энергия имеет более одного минимума при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  (рис. 7.4).

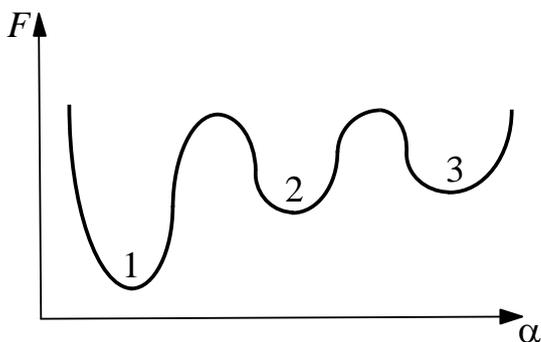


Рис. 7.4. Метастабильные состояния

В этом случае наиболее устойчивым будет состояние, соответствующее наименьшему значению свободной энергии. Остальные минимумы свободной энергии соответствуют метастабильным состояниям, из которых система тем или иным способом может перейти в наиболее устойчивое стабильное состояние. В метастабильном состоянии система находится в состоянии равновесия.

**МЕТАСТАБИЛЬНЫМ СОСТОЯНИЕМ** называется состояние термодинамической системы, при котором бесконечно малые воздействия вызывают бесконечно малые изменения состояния системы, а некоторые малые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий.

В метастабильном состоянии находятся, например, перегретая жидкость, переохлажденный (пересыщенный) пар, пересыщенный раствор.

#### 7.5. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ, ВЫРАЖЕННЫЕ ЧЕРЕЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА

Мы получили общие условия равновесия термодинамических систем. Найдем теперь конкретные условия устойчивости, выразив их через термодинамические параметры. В качестве примера воспользуемся условиями устойчивости для изохорно-адиабатной системы, т.е. системы с  $V = \text{const}$  и  $S = \text{const}$ . Для нее известно, что  $\delta^2 U > 0$ , и необходимое условие экстремума  $\delta U = 0$ . О характере равновесия можно судить по знаку второй вариации. Для

простоты рассмотрим систему с постоянным числом частиц (закрытая система). Запишем первую и вторую вариации внутренней энергии соответственно, считая, что  $U=U(S,V)$ :

$$\begin{aligned}\delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V, \\ \delta^2 U &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 > 0.\end{aligned}\quad (7.39)$$

Соотношения (7.39) представляют собой действительную симметрическую квадратичную форму. Для того чтобы она была положительно определена, необходимо и достаточно, чтобы детерминант

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{vmatrix}\quad (7.40)$$

и  $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$  были положительны, т.е.  $D > 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0$ . Детерминант  $D$  называют детерминантом устойчивости. Преобразуем вторые частные производные в выражении (7.40):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{c_V} > 0, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S &= \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{V \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{1}{\chi_S V}.\end{aligned}\quad (7.41)$$

Из первого соотношения в (7.41) следует знак абсолютной температуры, т.е. если  $c_V > 0$ , то и  $T$  больше нуля.

Используя (7.41), (7.39), перепишем (7.40) в форме

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V > 0.\quad (7.42)$$

С учетом первого неравенства в (7.41) из (7.42) получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (7.43)$$

Можно также показать из (7.42), что  $D = -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ , следовательно,

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

Таким образом, в устойчивых состояниях однородной системы изотермическое сжатие приводит к росту давления и наоборот. Смысл неравенства (7.43) очевиден: в устойчивом состоянии система должна «пружинить» – уменьшение объема некоторой массы вещества должно сопровождаться увеличением давления внутри этой массы и наоборот. При этом небольшие флуктуации плотности будут рассасываться. При  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$  они бы катастрофически нарастали, и такие состояния являлись бы абсолютно неустойчивыми.

## 7.6. РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

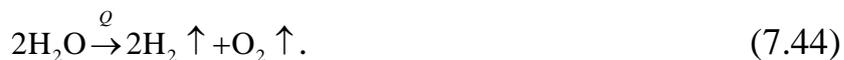
В гомогенной системе возможны различные процессы, примерами которых могут служить:

- химические реакции;
- диссоциация;
- ионизация и т.д.

### 7.6.1. Условия химического равновесия

Согласно принципу Ле Шателье, если первоначальные условия, при которых система находится в состоянии равновесия, изменяются, то равновесие смещается в направлении, способствующем восстановлению первоначальных условий, если такое смещение возможно. Наряду с прямой химической реакцией в системе всегда протекает обратная реакция. До наступления состояния равновесия одна из этих реакций преобладает над другой. В состоянии термодинамического равновесия противоположные реакции

уравновешивают друг друга, и концентрации конечных и исходных продуктов реакции становятся постоянными. В качестве примера рассмотрим реакцию разложения водяного пара:



Стехиометрические коэффициенты (числа перед химическими символами в уравнении)  $\nu_i$  в уравнении реакции показывают количество молей веществ, вступающих в реакцию. В общем виде химическую реакцию можно записать в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (7.45)$$

где  $A_i$  – химические символы веществ. Стехиометрические коэффициенты  $\nu_i$  имеют разные знаки для веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции.

Рассмотрим химическую систему, описываемую реакцией (7.45), находящуюся в состоянии термодинамического равновесия при постоянной температуре и давлении.

В этом случае  $\delta G = 0$ , т.е.  $G$  имеет минимум в условиях термодинамического равновесия  $dG = 0$ , следовательно,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (7.46)$$

При  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  из (7.46):

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (7.47)$$

Число молекул  $dN_i$ , участвующих в химической реакции, пропорционально количеству молей  $\nu_i$ ,

$$dN_i \propto \nu_i. \quad (7.48)$$

Поэтому, заменив в уравнении (7.47)  $dN_i$  на  $\nu_i$ , получим условие химического равновесия

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (7.49)$$

Сравнивая соотношения (7.45) и (7.49), видим, что для получения условия химического равновесия нужно в уравнении химической реакции соответствующие химические символы веществ  $A_i$  заменить химическими потенциалами  $\mu_i$ . Для применения уравнения (7.49) к конкретным химическим системам необходимо иметь выражения для химических потенциалов всех веществ, входящих в систему.

### 7.6.2. Закон действующих масс

Найдем химический потенциал идеального газа исходя из соотношения  $G = \mu \cdot N$ . При  $N=1$  (один моль)  $G = \mu$ , тогда

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= G = U - TS + pV = \\ &= \underbrace{c_v T + U_0}_U - T \underbrace{(c_p \ln T - R \ln p + S_0)}_S + RT = \\ &= \underbrace{c_v T + U_0 - T c_p \ln T + RT - S_0 T}_{\mu_0(T)} + RT \ln p = \mu_0(T) + RT \ln p. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Для смеси газов химический потенциал  $i$ -го компонента смеси есть  $\mu_i(T, p) = \mu_{0i}(T) + RT \ln p_i$ , где  $p_i$  – парциальное давление. Поскольку  $p_i = p C_i$ , а  $C_i$  – концентрация соответствующего компонента в смеси, то

$$\mu_i(T, p) = \mu_{0i}(T) + RT \ln p + RT \ln C_i = \mu_{0i}(T, p) + RT \ln C_i, \quad (7.51)$$

где  $\mu_{0i}(T, p)$  – химический потенциал чистого компонента,  $C_i=1$ .

Используя выражение для химического потенциала одного моля (7.51), запишем условие равновесия химической системы (7.49):

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_{0i}(T, p) + RT \ln C_i] = 0, \quad (7.52)$$

откуда, используя свойства логарифмов:

$$-\sum_i \nu_i \mu_{0i} = RT \sum_i \ln C_i^{\nu_i}. \quad (7.53)$$

Из (7.53) следует, что

$$\prod_i C_i^{\nu_i} \equiv e^{-\frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}(p, T)}{RT}} = K_C(p, T). \quad (7.54)$$

Считая, что  $\nu_i < 0$  для веществ, вступающих в реакцию, и  $\nu_i > 0$  для веществ, образующихся в результате реакции, можно дать следующую формулировку ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС: отношение произведения степеней концентраций веществ, образующихся в результате реакции, к произведению степеней концентраций веществ, вступающих в реакцию, с показателями, равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении.

Величина  $K_C(p, T)$  называется КОНСТАНТОЙ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Учитывая зависимость  $\mu_{0i}(p, T)$  от давления:  $\mu_{0i}(T, p) = \mu_{0i}(T) + RT \ln p$ , можно показать, что

$$K_C(p, T) = K_p(T) p^{-\sum_i \nu_i}, \quad (7.55)$$

где  $K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}(T)}{RT}}$ . Поэтому константа химического равновесия  $K_C$  в газовой фазе по-разному зависит от давления в зависимости от значения  $\sum_i \nu_i$ . В качестве примера рассмотрим две реакции в газовой фазе.

1. Реакция разложения воды:



Здесь  $\sum_i \nu_i = 1$ , поэтому  $K_C(p, T) = K_p(T)/p$ , т.е. с увеличением давления  $K_C(p, T)$  уменьшается, следовательно, происходит уменьшение выхода конечных продуктов реакции, т.е. увеличение концентрации воды.

2. Реакция разложения йодистого водорода:



Здесь  $\sum_i \nu_i = 0$ , поэтому  $K_C(p, T) = K_p(T)$ , т.е. выход конечных продуктов и константа реакции не зависят от давления, а зависят только от температуры.

Все рассуждения, приведенные выше, относились к смеси идеальных газов. Расчеты и экспериментальные данные показывают, что подобные соотношения применимы к любым химическим системам.



### 7.7.1. Правило фаз Гиббса

Приведенные условия равновесия позволяют решить два важных вопроса:

1. Сколько степеней свободы имеет система, т.е. сколько существует независимых способов, которыми можно изменить состояние системы.

2. Установить, сколько фаз может сосуществовать в системе, состоящей из  $k$  компонентов и находящейся в состоянии термодинамического равновесия.

Способы изменения состояния системы могут включать изменения температуры и давления, а также изменения состава любых растворов (газообразных, жидких и твердых), которые в данной системе существуют в виде фаз.

**ПРАВИЛО ФАЗ** – соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и числом степеней свободы системы при равновесии.

Число степеней свободы определяется разностью между общим числом переменных и числом уравнений связи. В нашем случае общее число переменных  $nk+2$ , где  $nk$  – число неизвестных химических потенциалов (концентраций), плюс  $T$  и  $p$ . Поскольку химический потенциал является функцией температуры, давления и концентрации, то  $nk$  – число концентраций. Из них не все являются независимыми. Действительно, для каждой  $i$  фазы выполняется условие:

$$C_1^i + C_2^i + \dots + C_k^i = 1, \quad (7.61)$$

следовательно, для каждой фазы одна концентрация может быть выражена через другие, т.е.  $n$  концентраций являются зависимыми (имеется  $n$  уравнений связи). Число уравнений связи задается также равенством химических потенциалов. Для каждого компонента (горизонтальный ряд в (7.60)) имеется  $n-1$  уравнение. Для  $k$  компонентов будет  $(n-1)k$  уравнений.

Следовательно,  $(n-1)k$  концентраций будут связаны уравнениями связи и тоже будут зависимыми, тогда число независимых переменных (число степеней свободы)

$$f = nk + 2 - n - (n-1)k = k - n + 2. \quad (7.62)$$

Это и есть ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА. Учитывая, что число степеней свободы, т.е. число независимых параметров  $f \geq 0$ , правило фаз можно записать в иной форме:

$$k - n + 2 \geq 0 \text{ или } n \leq k + 2. \quad (7.63)$$

Мы рассмотрели случай, когда в системе имеется одна обобщенная сила, а именно  $p$ . В связи с этим в выражении для правила фаз появилось число 2. Если в системе действуют  $q$  обобщенных сил,  $q > 1$ , то правило фаз принимает вид

$$k - n + q + 1 \geq 0 \text{ или } n \leq k + q + 1. \quad (7.64)$$

Основное значение правила фаз состоит в том, что оно дает рациональную основу для классификации гетерогенных систем, находящихся в состоянии равновесия.

Сложные системы можно подразделить по числу фаз, компонентов и степеней свободы:

- по числу фаз: однофазные, двух-, трех- и т.д.,
- по числу компонентов: однокомпонентные, двух-, трех- и т.д.,
- по числу степеней свободы можно отметить системы: инвариантные ( $f=0$ ), моновариантные ( $f=1$ ), бивариантные ( $f=2$ ).

Область применения правила широка: анализ сплавов, смесей, теория растворов, изучение состава и свойств нефти.

### **7.7.2. Равновесие однокомпонентных систем**

В силу того, что в данном параграфе мы будем рассматривать только однокомпонентные системы, т.е. системы с  $k=1$ , то правило фаз удобно представить в виде  $f = 3 - n$ . Поскольку число степеней свободы всегда неотрицательно, т.е.  $f \geq 0$ , а число фаз  $n \geq 1$ , то для однокомпонентных систем справедливы три случая:

- $f=2, n=1$ ;
- $f=1, n=2$ ;
- $f=0, n=3$ .

Данные выводы очевидны и имеют достаточно простой физический смысл, однако в дальнейшем мы подробно рассмотрим все эти случаи.

### 7.7.2.1. Однофазная система с двумя степенями свободы

Состояние однофазной однокомпонентной системы ( $n=1$ ) с двумя степенями свободы ( $f=2$ ), очевидно, можно описать двумя независимыми параметрами. Например, для воды это соответствует отдельно взятым фазам: лед, пар воды, жидкая вода.

В координатах  $p$ – $T$  возможные состояния однофазной системы изобразятся областью (рис. 7.5).

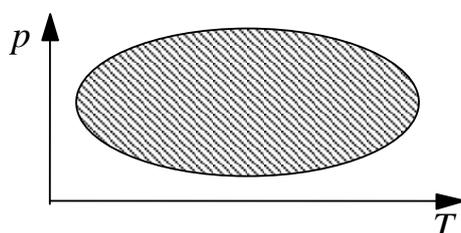


Рис. 7.5. Состояния однофазной однокомпонентной системы

### 7.7.2.2. Двухфазная система с одним независимым параметром

Двухфазная однокомпонентная система ( $n=2$ ), очевидно, имеет всего одну степень свободы ( $f=1$ ), т.е. состояние такой системы можно описать одним независимым параметром.

В качестве примера рассмотрим равновесие в системе жидкость – пар. Роль независимого параметра играет температура, тогда давление есть функция только температуры, т.е.  $p=p(T)$ . Изобразим графически зависимость давления насыщенных паров от температуры (рис. 7.6).



Рис. 7.6. Диаграмма состояний двухфазной однокомпонентной системы

Графическая зависимость  $p=p(T)$  является кривой равновесия двух фаз. Если при некотором давлении изменить температуру, то при переходе через кривую равновесия произойдет фазовый переход.

### 7.7.2.3. Трехфазная система без степеней свободы

Согласно (7.62) трехфазная ( $n=3$ ) однокомпонентная система не обладает степенями свободы, т.е.  $f=0$ . Понятно, что равновесие трех фаз в данной системе возможно только при определенных, фиксированных параметрах состояния, т.е. при определенной паре значений  $p$  и  $T$ . Это означает, что в координатах  $(p-T)$  однокомпонентной трехфазной системе соответствует одна точка.

На рис. 7.7 изображена диаграмма состояний однокомпонентной системы в координатах  $(p-T)$ .

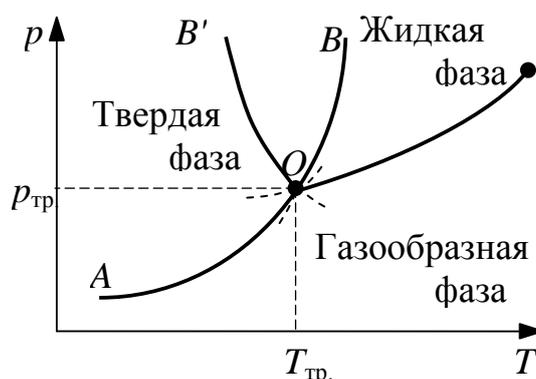


Рис. 7.7. Диаграмма состояний однокомпонентной системы

На диаграмме точка  $O$  является тройной, т.е. отвечает существованию трех фаз. В ней пересекаются три линии  $AO$ ,  $OB$  (или  $OB'$ ) и  $OK$ , соответствующие изменению состояния равновесных двухфазных систем. Из опыта известно, что обычный лед, жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии между собой при давлении  $p_{тр}=4,579$  мм рт.ст. и температуре  $t_{тр}=+0,0076$  °С.

Кривая  $AO$  отражает зависимость давления от температуры в системе твердое тело – пар, т.е. отвечает процессу сублимации, когда с повышением температуры увеличивается упругость пара над твердой фазой в отсутствие жидкой фазы. Соответственно данная кривая называется КРИВОЙ СУБЛИМАЦИИ. Кривая  $OB$  (или  $OB'$ ) показывает зависимость давления от температуры равновесной системы твердая фаза – жидкость. Как известно,

равновесие твердой фазы с жидкой возможно при точке плавления, поэтому такую кривую называют КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ: с ее помощью графически отражают зависимость точки плавления от давления. Данная кривая для воды отклоняется влево вверх от тройной точки, что связано с тем, что с увеличением давления температура плавления льда понижается. Для многих других веществ кривая плавления отклоняется вправо вверх от тройной точки, что соответствует тому, что с повышением давления обычная температура плавления повышается. Перейдем к рассмотрению последней кривой, а именно *OK*, соответствующей фазовому равновесию в системе газообразная фаза – жидкая фаза и отражающей зависимость упругости насыщенного пара от температуры. Так как жидкость кипит при той температуре, при которой над ней имеется в равновесии насыщенный пар, то сосуществование пара и жидкости отвечает состоянию ее кипения. Очевидно, что по аналогии с предыдущим принято эту кривую называть КРИВОЙ КИПЕНИЯ.

Важно отметить, что в однокомпонентной системе может быть несколько тройных точек. Это возможно, когда в некотором агрегатном состоянии при разных условиях возникает несколько фаз. Однако в однокомпонентной системе не может сосуществовать более трех фаз.

Из опытов также установлено, что в тройной точке кривые фазовых превращений не заканчиваются, а незначительно продолжают за нее, что показано на рисунке пунктирными линиями. Они соответствуют метастабильному равновесному состоянию двухфазных систем, которое также является устойчивым равновесием, однако менее, чем рассмотренное выше. Примерами таких состояний являются пересыщенный пар, переохлажденная жидкость и перегретый пар. Как уже отмечалось, небольшие внешние воздействия переводят систему из этих малоустойчивых состояний в устойчивые, и она возвращается на соответствующую, вполне устойчивую фазовую кривую. Характерной особенностью кривой кипения является то, что она оканчивается в конечной области давления и температуры – КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ, которую иногда называют ТОЧКОЙ ОСТАНОВКИ,

т.е. за ней свойства газовой и жидкой фазы неразличимы. Интересно, что кривая сублимации может уходить в область весьма низких температур, где проследить ее ход пока невозможно из-за технических трудностей. То же можно сказать и о кривой плавления, которая может простираться вверх в область очень высоких давлений.

### 7.7.3. Основное уравнение теории равновесия бинарных систем

Бинарные системы ( $k=2$ ) важны в химии и металлургии. Очевидно, максимальное число сосуществующих фаз в этом случае  $n=k+2=4$ . В случае сосуществования трех фаз бинарная система должна иметь одну степень свободы. Наиболее интересным является случай сосуществования двух фаз бинарной системы. Независимыми параметрами в этом случае могут быть температура и концентрация одного из компонентов.

Получим основное уравнение равновесия двух фаз бинарной системы. Для этого рассмотрим уравнение Гиббса – Дюгема:

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (7.65)$$

Учитывая, что в равновесии  $T'=T''$ ,  $p'=p''$ ,  $\mu'_i = \mu''_i$ , для обеих фаз можем записать

$$\begin{aligned} S'dT - V'dp + N'_1 d\mu_1 + N'_2 d\mu_2 &= 0, \\ S''dT - V''dp + N''_1 d\mu_1 + N''_2 d\mu_2 &= 0. \end{aligned} \quad (7.66)$$

Для того чтобы исключить  $d\mu_2$ , умножим первое уравнение на  $N''_2$ , а второе на  $N'_2$  и вычтем из второго первое, в результате получим

$$(S''N'_2 - S'N''_2)dT - (V''N'_2 - V'N''_2)dp + (N''_1N'_2 - N'_1N''_2)d\mu_1 = 0. \quad (7.67)$$

Получили основное уравнение бинарных систем. Пользуясь им, можно установить закономерности таких систем. Наибольший интерес представляет равновесие жидких бинарных растворов и их паров. Основные закономерности таких систем были установлены Коноваловым.

## 7.8. ПРАВИЛА КОНОВАЛОВА

Правила Коновалова применяют к двухкомпонентным системам жидкость – пар.

Первое правило: пар относительно богаче жидкости тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает давление пара, при данной температуре или при данном давлении понижает температуру кипения смеси.

Второе правило: при концентрациях смеси, соответствующих минимуму или максимуму упругости пара (или температуры кипения), пар имеет ту же концентрацию, что и жидкость.

Покажем справедливость этих правил, используя основное уравнение теории бинарных систем (7.67). В данном уравнении одним штрихом обозначены величины, относящиеся к жидкой фазе, а двумя – к пару. Будем пользоваться вместо концентрации химическим потенциалом, который пропорционален, как мы говорили, логарифму концентрации:

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln C_1. \quad (7.68)$$

Из уравнения (7.67) при  $T = \text{const}$  можно записать

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu_1} \right)_T = \frac{N_1'' N_2' - N_1' N_2''}{V'' N_2' - V' N_2''}. \quad (7.69)$$

Разделим числитель и знаменатель (7.69) на произведение  $N_2' N_2''$ , тогда

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu_1} \right)_T = \frac{\frac{N_1''}{N_2''} - \frac{N_1'}{N_2'}}{\frac{V''}{N_2''} - \frac{V'}{N_2'}}. \quad (7.70)$$

Или через концентрации

$$\frac{N_1''}{N_2''} = \frac{C_1''}{1 - C_1''}, \quad \frac{N_1'}{N_2'} = \frac{C_1'}{1 - C_1'}. \quad (7.71)$$

Если пар относительно богаче жидкости первым компонентом, то  $\frac{N_1''}{N_2''} > \frac{N_1'}{N_2'}$ , и давление пара должно возрастать с увеличением концентрации этого

компонента, т.е. в этом случае  $\left( \frac{\partial p}{\partial \mu_1} \right)_T > 0$ . Для этого, очевидно, достаточно

показать, что в (7.69) знаменатель положителен. Объемы  $V''$  и  $V'$  можно представить в виде

$$\begin{cases} V'' = N_1''v_1'' + N_2''v_2'', \\ V' = N_1'v_1' + N_2'v_2', \end{cases} \quad (7.72)$$

где  $v'$  и  $v''$  – удельные объемы жидкости и пара соответственно. Тогда из (7.72) имеем

$$\frac{V''}{N_2''} = \frac{N_1''}{N_2''}v_1'' + v_2'', \quad \frac{V'}{N_2'} = \frac{N_1'}{N_2'}v_1' + v_2'. \quad (7.73)$$

Вычитая из первого соотношения в (7.73) второе, получим

$$\frac{V''}{N_2''} - \frac{V'}{N_2'} = \frac{N_1''}{N_2''}v_1'' - \frac{N_1'}{N_2'}v_1' + v_2'' - v_2'. \quad (7.74)$$

Но так как  $v_2'' \square v_2'$ ,  $v_1'' \square v_1'$ , т.е.  $v_2'' - v_2' > 0$ , и если при этом выполняется неравенство  $\frac{N_1''}{N_2''} - \frac{N_1'}{N_2'} > 0$ , то вся правая часть уравнения (7.69) положительна.

Тогда  $\left(\frac{\partial p}{\partial \mu_1}\right)_T > 0$ , т.е. давление паров увеличивается с увеличением концентрации первого компонента, который, по нашему предположению, относительно богаче представлен в паровой фазе.

Из (7.70) видно, что если  $\left(\frac{\partial p}{\partial \mu_1}\right)_T = 0$ , то  $\frac{N_1''}{N_2''} = \frac{N_1'}{N_2'}$ , т.е. пар имеет ту же концентрацию, что и жидкость.

Аналогично при  $p = \text{const}$  находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_p = -\frac{\frac{N_1''}{N_2''} - \frac{N_1'}{N_2'}}{\frac{S''}{N_2''} - \frac{S'}{N_2'}}. \quad (7.75)$$

Как и в предыдущем случае, можно показать, что если  $\frac{N_1''}{N_2''} - \frac{N_1'}{N_2'} > 0$ , то

$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_p < 0$ , так как

$$\begin{cases} S'' = N_1''s_1'' + N_2''s_2'', \\ S' = N_1's_1' + N_2's_2'. \end{cases} \quad (7.76)$$

В (7.76)  $s''$  и  $s'$  – соответствующие удельные энтропии, причем  $s'' > s'$ . Следовательно, температура кипения понижается с увеличением концентрации того компонента, который относительно богаче представлен в паровой фазе.

Если  $\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_p = 0$ , то концентрации паровой и жидкой фаз совпадают.

Смеси, у которых концентрации паровой и жидкой фазы одинаковы, называются АЗЕОТРОПНЫМИ.

Правила Коновалова играют важную роль в процессах разделения смесей при испарении и конденсации. Очевидно, что азеотропные смеси не могут быть разделены путем выпаривания.

Рассмотрим пример.

Этиловый спирт с водой образуют азеотропную смесь при концентрации спирта 95,57 % и воды 4,43 %. Кипит данная смесь при температуре 78,15 °С, тогда как температура кипения чистого спирта 78,3 °С при  $p=760$  мм рт.ст.

Состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар могут быть изображены на диаграммах состояния в координатах  $p-C$  и  $T-C$  (рис. 7.8), где  $C$  – концентрация более летучего компонента в жидкости или газе.

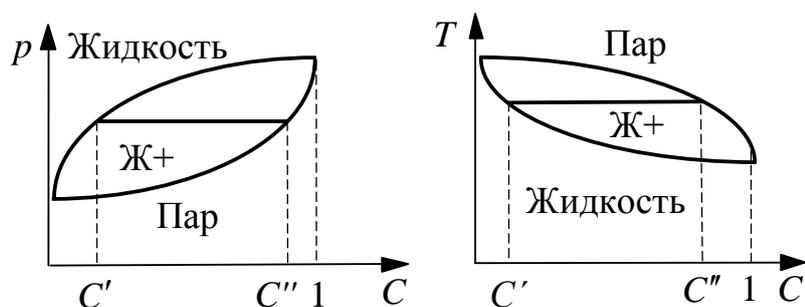


Рис. 7.8. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем жидкость – пар

Если повысить концентрацию более летучего компонента в жидкой фазе, то для сохранения неравенства  $\frac{N_1''}{N_2''} - \frac{N_1'}{N_2'} > 0$  необходимо, чтобы увеличилась концентрация в паровой фазе. Поэтому диаграмма состояний будет иметь вид, изображенный на рис. 7.8.

В случае, если при некоторой концентрации образуется азеотропная смесь, то, согласно второму правилу Коновалова, диаграмма состояний в координатах  $p$ – $C$  будет иметь вид, показанный на рис. 7.9.

Точка  $C_a$  на этой диаграмме соответствует азеотропной смеси. Давление паров в азеотропной точке максимально и имеет единственное значение при данной температуре, т.е. азеотропная смесь ведет себя подобно однокомпонентной системе. Поэтому некоторые исследователи полагают, что в этих точках компоненты смеси образуют некоторое соединение.

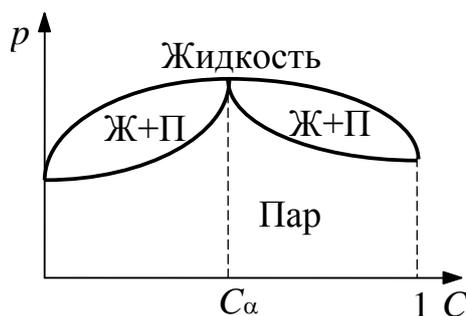


Рис. 7.9. Диаграмма с азеотропной точкой в координатах  $p$ – $C$

Для сравнения приведем диаграмму состояний в  $T$ – $C$  координатах системы, образующей азеотропные смеси (рис. 7.10), которая аналогична соответствующей диаграмме в координатах  $p$ – $C$ .

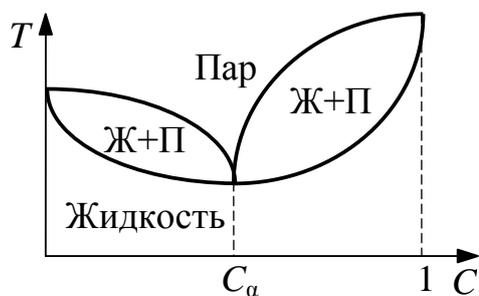


Рис. 7.10. Диаграмма с азеотропной точкой в координатах  $T$ – $C$

Путем различных законов и положений термодинамики пока невозможно установить наличие азеотропной точки. Все необходимые сведения об этом берутся из эксперимента.

## 7.9. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИДЕАЛЬНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

### 7.9.1. Понятие идеального раствора и его свойства

В данном параграфе мы дадим определение идеального раствора и кратко рассмотрим его основные свойства. Раствор называется ИДЕАЛЬНЫМ, если к

нему применимо во всем возможном диапазоне концентраций соотношение для химического потенциала в виде

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, p) + RT \ln C_i. \quad (7.77)$$

Соотношение (7.77) выражает математическую запись для химического потенциала одного моля вещества. Если принять  $C_i=1$ , то очевидно, что  $\mu_{0i}(T, p)$  – химический потенциал чистого  $i$ -го компонента, а величина  $RT \ln C_i$  показывает изменение химического потенциала одного моля вещества в результате смешения  $i$ -го компонента с другими компонентами.

Среди всех свойств идеальных растворов для термодинамики наиболее важными являются два свойства, а именно:

- теплота смешения при постоянном давлении компонентов, образующих идеальный раствор, равна нулю;
- для идеальных растворов процесс смешения не сопровождается изменением объема системы при условии, что давление сохраняется.

### 7.9.2. Закон Рауля

Рассмотрим идеальный многокомпонентный раствор, находящийся в равновесии со своим паром. Тогда для каждого компонента этого раствора, согласно условиям равновесия многокомпонентной системы, справедливо:  $\mu'_i = \mu''_i$ .

Полагая, что паровая фаза является смесью идеальных газов, можно записать

$$\mu'_{0i}(T, p) + RT \ln C'_i = \mu''_{0i}(T) + RT \ln p''_i. \quad (7.78)$$

Используя свойства логарифмов, из (7.78) находим

$$\ln \frac{p''_i}{C'_i} = -\frac{\mu''_{0i} - \mu'_{0i}}{RT}, \quad (7.79)$$

или

$$p''_i = C'_i \cdot \underbrace{e^{\frac{\mu''_{0i} - \mu'_{0i}}{RT}}}_{K_i} = K_i C'_i. \quad (7.80)$$

Если в выражении (7.80) принять  $C'_i=1$ , то  $p''_i = K_i = p''_{0i}$ , где  $p''_{0i}$  – давление насыщенных паров чистого  $i$ -го компонента. С учетом этого из (7.80) получаем математическую запись закона Рауля:

$$p''_i = p''_{0i} C'_i, \quad (7.81)$$

который формулируется следующим образом: парциальное давление пара  $i$ -го компонента идеального жидкого раствора равно произведению давления насыщенного пара этого компонента на его концентрацию в жидкой фазе.

### 7.10. ЗАКОН ГЕНРИ

Рассмотрим неидеальный раствор. В этом случае парциальное давление паров  $i$ -го компонента над раствором будет зависеть от концентрации всех компонентов в растворе

$$p_i'' = p_i''(C'_1, C'_2, \dots, C'_n). \quad (7.82)$$

Пусть концентрация каждого компонента в растворе мала, тогда давление  $p_i''$  можно разложить в ряд Маклорена около  $C'_i = 0$ . Ограничиваясь членами первого порядка разложения, имеем

$$p_i'' = \underbrace{p_i''}_{0} + \left( \frac{\partial p_i''}{\partial C'_i} \right)_{C'_{j \neq i}} C'_i + \dots \quad (7.83)$$

Обозначим  $\left( \frac{\partial p_i''}{\partial C'_i} \right)_{C'_{j \neq i}}$  через  $K'_i$ , тогда

$$p_i'' = K'_i C'_i. \quad (7.84)$$

Соотношение (7.84) является математической записью закона Генри, который можно сформулировать следующим образом: парциальное давление паров  $i$ -го компонента раствора пропорционально концентрации этого компонента в растворе.

Закон Генри отличается от закона Рауля тем, что  $K'_i$  не является давлением насыщенного пара чистого компонента. Кроме того, закон Генри справедлив лишь для разбавленных растворов, т.е. растворов, у которых  $C'_i \ll 1$ .

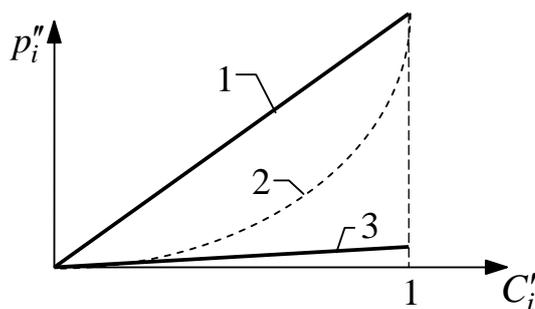


Рис. 7.11. Зависимость парциального давления пара компонента от его концентрации

Рассмотрим зависимость парциального давления пара  $i$ -го компонента от его концентрации в жидкости (рис. 7.11).

На рис. 7.11 цифрами показано: 1 – закон Рауля, 2 – реальная зависимость, 3 – закон Генри.

Закон Рауля и закон Генри являются предельными случаями для реальных растворов.

### 7.11. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Рассмотрим раствор, который будем в дальнейшем обозначать одним штрихом. Пусть данный раствор отделен от чистого растворителя, который обозначим двумя штрихами, мембраной, проницаемой только для молекул растворителя (рис. 7.12). Такая мембрана называется ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ. Для наглядности на рисунке кружочками изображены молекулы растворителя, а крестиками – растворенного вещества. Обозначим цифрой 1 молекулы растворителя, а цифрой 2 молекулы растворенного вещества.

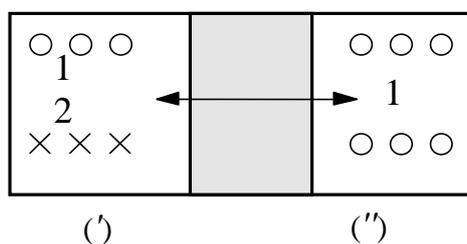


Рис. 7.12. Возникновение осмотического давления

Равновесие, возникающее в системе, изображенной на рис. 7.12, называется осмотическим. Химический потенциал растворителя в растворе можно записать в виде

$$\mu'_1(T, p') = \mu_{01}(T, p') + RT \ln(\gamma_1 C_1), \quad (7.85)$$

где  $C_1$  – концентрация растворителя в растворе,  $\gamma_1$  – коэффициент активности.

Для химического потенциала чистого растворителя

$$\mu''_1 = \mu_{01}(T, p''). \quad (7.86)$$

В состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы чистого растворителя и растворителя в растворе должны быть равны:

$$\mu_{01}(T, p'') = \mu_{01}(T, p') + RT \ln(\gamma_1 C_1). \quad (7.87)$$

Отсюда можно сделать вывод, что  $p'' \neq p'$ . Поскольку в противном случае имеем  $\ln(\gamma_1 C_1) = 0$ , т.е.  $C_1 = 1$ . Это означает, что должен быть чистый растворитель с обеих сторон мембраны. Поэтому

$$\mu_{01}(T, p') - \mu_{01}(T, p'') = -RT \ln(\gamma_1 C_1). \quad (7.88)$$

Для дальнейших рассуждений необходимо найти разность химического потенциала чистого растворителя для разных давлений. Учитывая, что

$$\mu = \frac{G}{N}, \quad (7.89)$$

можно записать

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad (7.90)$$

где  $s$  и  $v$  – удельные величины. Тогда

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v. \quad (7.91)$$

Учитывая (7.91), имеем

$$\mu_{01}(T, p') - \mu_{01}(T, p'') \approx \left( \frac{\partial \mu_{01}}{\partial p} \right)_T (p' - p'') = v_{01} (p' - p''). \quad (7.92)$$

Поэтому осмотическое давление  $p' - p'' = -\frac{RT}{v_{01}} \ln(\gamma_1 C_1)$  больше со стороны раствора, так как  $\ln(\gamma_1 C_1) < 0$ .

## 8. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

### 8.1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ, или фазовыми переходами, называются процессы, в которых происходит переход вещества из одной фазы в другую. Следует различать понятия фазы вещества с его агрегатными состояниями. Различные агрегатные состояния, а также кристаллические модификации представляют собой частные случаи фаз. Фазовый переход происходит при испарении, кристаллизации, плавлении и других процессах. Например, могут быть переходы с изменением агрегатного состояния вещества: пар – жидкость, пар – твердое тело. Могут быть фазовые переходы из одной кристаллической модификации в другую, например: графит – алмаз, желтый фосфор – красный фосфор и переходы металла из ферромагнитного состояния в парамагнитное, из сверхпроводящего – в несверхпроводящие.

Пауль Эренфест в 1933 г. связал род фазового перехода с порядком производных от термодинамического потенциала Гиббса, которые испытывают скачок при фазовом переходе. Если испытывают скачок первые производные, то это фазовый переход первого рода, если вторые – второго. Термодинамика и статистическая физика указывают на принципиальную возможность фазовых переходов более высоких порядков, однако экспериментально они не обнаружены.

Приведем несколько понятий и определений, относящихся к фазовым переходам, связанным с изменением агрегатного состояния вещества.

**ИСПАРЕНИЕ** – фазовый переход вещества из жидкого состояния в паровую фазу, происходящий только на свободной поверхности жидкости при температуре ниже точки кипения при данном давлении. Если давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению или несколько превышает его, то испарение переходит в кипение.

**ПАРООБРАЗОВАНИЕ** – фазовый переход вещества из жидкого или твердого состояния в состояние пара.

**КИПЕНИЕ** – фазовый переход, связанный с интенсивным испарением жидкости не только с ее свободной поверхности, но и по всему объему внутри образующихся при этом пузырьков пара. Кипение возможно во всем температурном интервале равновесия жидкости с паром (между тройной и критической точками).

**СУБЛИМАЦИЯ** – фазовый переход вещества из кристаллического (твердого) состояния непосредственно в пар (минуя жидкую фазу). Сублимация возможна при давлениях и температурах меньше тех, которые соответствуют тройной точке рассматриваемого вещества. В технике сублимацию используют для очистки твердых веществ от примесей и для тепловой защиты космических аппаратов.

**ДЕСУБЛИМАЦИЯ** – фазовый переход вещества из парового состояния в твердое.

**КОНДЕНСАЦИЯ** – фазовый переход вещества из парового состояния в жидкое или твердое. Конденсация возможна только при температурах, меньших критической температуры. При конденсации в интервале температур от критической до температуры тройной точки вещество переходит в жидкое состояние, а при более низких температурах – в кристаллическое.

**СЖИЖЕНИЕ** – фазовый переход вещества из парового состояния в жидкое, возможен только при температурах, меньших критической.

**ПЛАВЛЕНИЕ** – фазовый переход вещества из твердого состояния в жидкое, происходящий с поглощением теплоты.

При **ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА** плотность, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие термодинамические функции изменяются скачком.

Для осуществления фазовых переходов первого рода необходимо подводить или отводить теплоту, называемую **ТЕПЛОТОЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА**, связанную со скачком энтальпии в условиях постоянства температуры и давления. Поэтому все фазовые переходы, связанные с изменением агрегатного состояния веществ, являются фазовыми переходами первого рода.

При ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА плотность и термодинамические функции постоянны, а скачок испытывают производные от этих функций по давлению и температуре.

Теплота фазового перехода равна нулю. Примерами таких фазовых превращений является переход ферромагнетика в парамагнитное состояние, переход гелия в сверхтекучее состояние.

## 8.2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

### 8.2.1. Общие закономерности фазовых переходов 1-го рода

При фазовых превращениях первого рода испытывают скачок первые производные от термодинамического потенциала Гиббса по давлению и температуре. Полный дифференциал от энергии Гиббса имеет вид

$$dG = -SdT + Vdp . \quad (8.1)$$

Из (8.1) следует, что первыми производными от энергии Гиббса будут энтропия и объем:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (8.2)$$

поэтому именно эти величины и должны испытывать скачок при фазовых переходах первого рода.

Рассмотрим закрытую однокомпонентную двухфазную систему. Пусть эта система первоначально не находится в состоянии термодинамического равновесия. Выясним, в сторону какой фазы будет осуществляться поток вещества. Термодинамический потенциал Гиббса такой системы можно записать в форме

$$dG = dG' + dG'' . \quad (8.3)$$

В соотношении (8.3) и далее одним штрихом условно обозначена первая фаза, двумя – вторая. С другой стороны, для дифференциала энергии Гиббса имеем

$$dG = -SdT + Vdp + \mu'dN' + \mu''dN'' , \quad (8.4)$$

где  $S = S' + S''$  и  $V = V' + V''$ .

Если давление и температура постоянны, то из (8.4) находим

$$dG = \mu' dN' + \mu'' dN'' . \quad (8.5)$$

Поскольку система закрытая, то количество частиц не изменяется:  $dN' = -dN''$ . С учетом последнего условия из (8.5) получим

$$dG = (\mu' - \mu'') dN' . \quad (8.6)$$

Известно, что для системы, не находящейся в равновесном состоянии, энергия Гиббса уменьшается. Это означает, что  $dG < 0$ , тогда из (8.6) следует

$$(\mu' - \mu'') dN' < 0 . \quad (8.7)$$

Произведение двух сомножителей отрицательно, если они имеют противоположные знаки, поэтому возможны два случая:

– если  $\mu' > \mu''$ , то  $dN' < 0$ . Это показывает, что число частиц в первой фазе убывает, а во второй возрастает,

– условие  $\mu'' > \mu'$  влечет за собой увеличение числа частиц в первой фазе  $dN' > 0$  и уменьшение во второй  $dN'' < 0$ .

Таким образом, в случае неравновесной двухфазной системы поток вещества направлен в сторону фазы с меньшим значением химического потенциала.

### **8.2.2. Изменение химического потенциала при фазовых переходах первого рода**

Для того чтобы понять, как ведет себя химический потенциал при фазовых переходах первого рода, вспомним выражение для дифференциала химического потенциала однокомпонентной системы:

$$d\mu = -s dT + v dp . \quad (8.8)$$

Из (8.8) следует, что  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s < 0$ . Это, в свою очередь, означает, что

химический потенциал в каждой фазе с увеличением температуры будет уменьшаться. Рассмотрим эту зависимость на графике. Поскольку

$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$ , то график функции  $\mu(T)$  будет выпуклым.

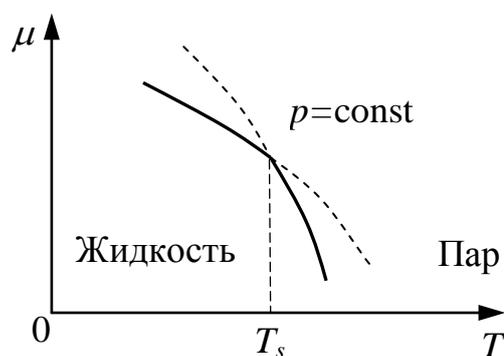


Рис. 8.1. Зависимость химического потенциала от температуры

Зависимость химического потенциала жидкой ( $\mu'$ ) и паровой ( $\mu''$ ) фаз от температуры при постоянном давлении изображена на рис. 8.1. Здесь  $T_s$  – температура фазового перехода при данном давлении. Сплошной линией изображена зависимость химического потенциала от температуры при отсутствии метастабильных состояний вещества. При температурах, меньших температуры фазового перехода, состояние вещества с химическим потенциалом  $\mu''$  будет метастабильным (переохлажденный пар), а при температурах  $T > T_s$  метастабильными будут состояния с химическим потенциалом  $\mu'$  (перегретая жидкость).

Рассмотрим зависимость химического потенциала от давления при постоянной температуре (рис. 8.2). В этом случае  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v > 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v\chi_T < 0$ , что указывает на возрастание химического потенциала с увеличением давления и на выпуклость графика функции  $\mu(T)$ .

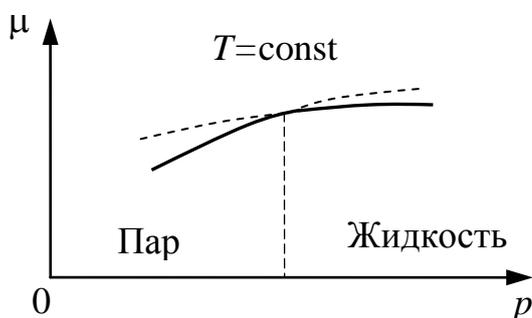


Рис. 8.2. Зависимость химического потенциала от давления

На рис. 8.2  $p_s$  – давление в точке фазового перехода при заданной температуре. Штрихами обозначены метастабильные состояния вещества.

### 8.2.3. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса является дифференциальным уравнением кривой фазового равновесия. Рассмотрим уравнение Клапейрона – Клаузиуса для однокомпонентной двухфазной системы. Термодинамический потенциал Гиббса однокомпонентной системы можно представить в виде

$$G = \mu N, \quad \mu = \frac{G}{N}. \quad (8.9)$$

Из второго соотношения в (8.9) находим дифференциал химического потенциала  $\mu(T, p)$ :

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp = -sdT + vdp. \quad (8.10)$$

В соотношении (8.10) и далее  $s$  и  $v$  – удельные энтропия и объем соответственно,  $N$  – число молей или частиц в объеме. Для двухфазной системы целесообразно записать соотношение (8.10) для обеих фаз:

$$\begin{cases} d\mu' = -s'dT + v'dp, \\ d\mu'' = -s''dT + v''dp. \end{cases} \quad (8.11)$$

Находя разность между вторым и первым уравнениями в (8.11), имеем

$$d(\mu'' - \mu') = -(s'' - s')dT + (v'' - v')dp. \quad (8.12)$$

Так как равновесие двух фаз вещества требует помимо равенства давлений и температур еще и равенства химических потенциалов обеих фаз, то

$$d(\mu'' - \mu') = 0. \quad (8.13)$$

С учетом последнего условия из выражения (8.12) получим уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}, \quad (8.14)$$

которое описывает зависимость давления фазового перехода от температуры. Величину  $s'' - s'$  называют ЭНТРОПИЕЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.

Это уравнение можно записать и в других формах. Если учесть, что теплота фазового перехода одного моля равна  $L = T(s'' - s')$  при температуре  $T$ , тогда (8.14) переписывается в форме

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v'' - v')} \quad (8.15)$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиса можно также представить в виде зависимости температуры фазового перехода от давления:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v'' - v')}{L} = \frac{T\Delta v}{L} \quad (8.16)$$

#### 8.2.4. Линия плавления. Теплота и энтропия плавления

Рассмотрим диаграмму состояния однокомпонентной системы в координатах  $p - T$  (рис. 8.3).

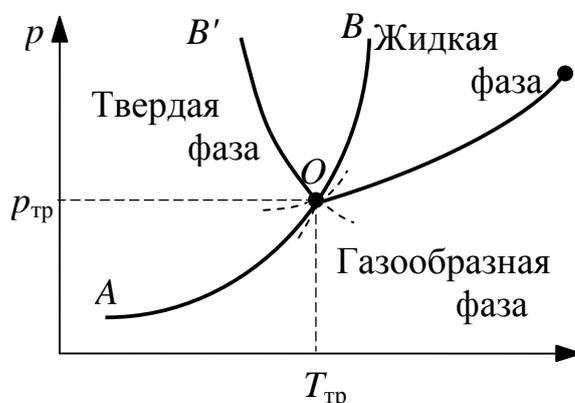


Рис. 8.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

На кривой плавления  $OB$  или  $OB'$  производная  $\frac{dp}{dT}$  может быть либо положительной, либо отрицательной. Для большинства веществ производная положительна, поэтому для них с увеличением давления температура плавления возрастает. Поскольку  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} > 0$ , то при  $L > 0$   $\Delta v > 0$ , следовательно, такие вещества плавятся с увеличением объема. Для веществ, у которых производная  $\frac{dp}{dT} < 0$ , температура плавления уменьшается с увеличением давления, а сами они плавятся с уменьшением объема (лед, кремний, висмут и др.).

Теплота плавления связана с температурой плавления и энтропией плавления соотношением:  $L_{пл} = T_{пл} \Delta s$ . Оказывается, что для металлов энтропия плавления приблизительно одинакова и составляет  $\approx 9,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$ , т.е.

отношение  $\frac{L_{пл}}{T_{пл}} = \Delta s = \text{const}$ . Следовательно, теплота плавления будет больше у металлов с более высокой температурой плавления.

### 8.2.5. Линия парообразования. Теплота и энтропия парообразования

Кривая парообразования состоит из двух частей: кривой сублимации  $OA$  и кривой кипения  $OK$  (рис. 8.3). Если температура системы меньше критической, то объемом жидкости в случае парообразования или объемом твердого тела в случае сублимации можно пренебречь. В этом случае уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\nu''}, \quad (8.17)$$

где  $\nu''$  – объем одного моля пара.

Известно, что при температурах, значительно меньших критической, пар можно считать идеальным газом, для него  $\nu'' = \frac{RT}{p}$ . С учетом данного условия соотношение (8.17) будет иметь вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}. \quad (8.18)$$

Из (8.18) следует, что

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (8.19)$$

При температурах, меньших критической, теплоту испарения можно считать величиной приблизительно постоянной (не зависящей от температуры), в этом предположении из (8.19) можно записать

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \text{const}. \quad (8.20)$$

Последнее соотношение позволяет экспериментально определить теплоту испарения, которая определяется тангенсом угла наклона прямой в координатах зависимости логарифма давления от обратной температуры. Такая зависимость изображена на рис. 8.4.

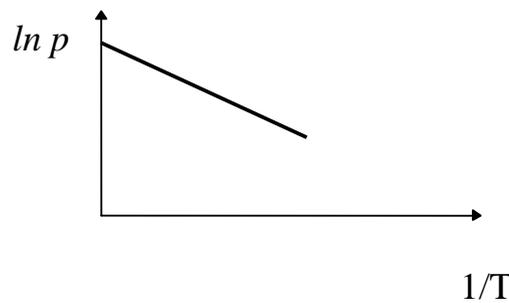


Рис. 8.4. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Систематическое отклонение экспериментальных значений  $\ln p$  от прямой будет указывать на зависимость теплоты испарения от температуры.

### 8.2.6. Тройная точка

ТРОЙНАЯ ТОЧКА – точка на термодинамической диаграмме состояния, соответствующая равновесию трех фаз рассматриваемой термодинамической системы.

Тройную точку, в которой находятся в равновесии пар, жидкость и твердая фаза вещества, принято называть **ОСНОВНОЙ ТРОЙНОЙ ТОЧКОЙ**. В качестве примеров приведем данные об основных тройных точках углекислоты  $\text{CO}_2$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Углекислота

Температура тройной точки  $T_{\text{тр}} = -56,6 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует давлению  $p_{\text{тр}} = 5,12 \text{ атм.}$ , это означает, что при давлении ниже 5,12 атм. углекислота может существовать только в твердом и газообразном состояниях. В этих условиях она может только сублимировать.

#### Вода

На 10-й Генеральной конференции по мерам и весам в 1954 г. температура тройной точки воды была принята как основная реперная точка термодинамической шкалы температур. Ей присвоена температура 273,16 К. На диаграмме состояний  $p$ – $T$  этой температуре соответствует давление 611 Па и температура по шкале Цельсия  $0,0100 \text{ }^\circ\text{C}$ . При атмосферном давлении лед плавится при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  или  $273,15 \text{ }^\circ\text{K}$ .

### 8.3. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ

#### 8.3.1. Диаграмма состояния системы жидкость – пар в координатах $p$ – $V$ . Понятие бинодали и спинодали

Рассмотрим диаграмму состояния реального газа (рис. 8.5) в координатах  $p$ – $V$ . С помощью нее можно изучить переход жидкость – пар. На диаграмме цифрами обозначено: 1 – бинодаль, 2 – спинопаль, 3 – область абсолютно неустойчивых состояний однофазной системы.

Данную диаграмму можно изобразить, используя уравнение состояния реального газа. Изотермы  $T_k$ , построенные по уравнениям состояния, полученным методами статистической физики, представляют собой непрерывные гладкие кривые, изображенные на рис. 8.5.

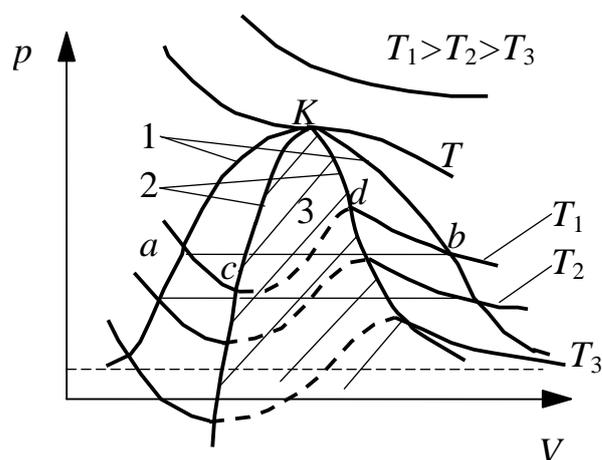


Рис. 8.5. Построение бинодали и спинодали

Экспериментально такие кривые получаются только при температурах, больших критической,  $T \geq T_k$ , где состояние системы изменяется непрерывно – это однофазная среда.

При температурах, меньших критической,  $T < T_k$  термодинамическая система может существовать в двухфазном состоянии.

Линия 1 на  $p$ – $V$  диаграмме, соединяющая точки  $a$  и  $b$  перехода вещества от однофазного состояния к двухфазному, называется БИНОДАЛЬЮ. Уравнение бинодали определяется из условий  $\mu' = \mu''$ ,  $T' = T''$ ,  $p' = p''$ . На бинодали реально наблюдается излом изотермы (пунктирная линия), и она совпадает с изобарой (участок  $a$ – $b$ ).

В области между кривыми 1 и 2 возможны однофазные состояния вещества, но они являются МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ.

В области 3 (заштрихована) вещество может существовать только в двухфазном состоянии. Эта область называется областью абсолютно неустойчивых состояний однофазной системы. В самом деле, в этой области (участок  $c-d$ )  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ , т.е. с увеличением объема давление увеличивается, в то

время как для устойчивого равновесия должно выполняться условие  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ .

Следовательно, участок  $c - d$  на изотерме невозможен.

Линия, ограничивающая область 3 абсолютного неустойчивого состояния однофазной системы (кривая 2), называется СПИНОДАЛЬЮ. Уравнение спинодали:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (8.21)$$

Можно построить диаграмму состояния двухфазной системы жидкость – пар в координатах  $T-p$  (рис. 8.6).

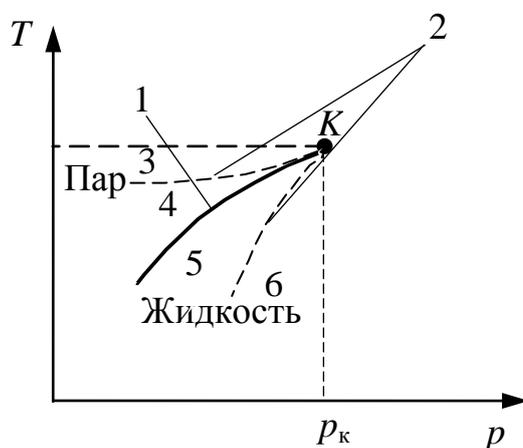


Рис. 8.6. Бинодаль и спинодаль в координатах  $T-p$

Диаграмму можно представить себе, если рассмотреть проекции рельефа изотерм, как горизонталей на топографической карте, на плоскость  $T-p$ .

В этом случае обе ветви бинодали (кривая 1 на рис. 8.5) будут проектироваться в кривую  $OK$ . Ветви спинодали (кривая 2 на рис. 8.5) изобразятся двумя пунктирными линиями.

На рис. 8.6 можно выделить четыре области: области 3 и 4 образуют область пара, в области 4 возможны метастабильные состояния жидкости; области 5 и 6 соответствуют жидкости, в области 5 возможны метастабильные состояния пара.

### 8.3.2. Условия термодинамического равновесия капли жидкости со своим насыщенным паром

Рассмотрим маленькую капельку жидкости, находящуюся в замкнутом объеме в атмосфере своего пара (рис. 8.7) при постоянстве температуры и давления.

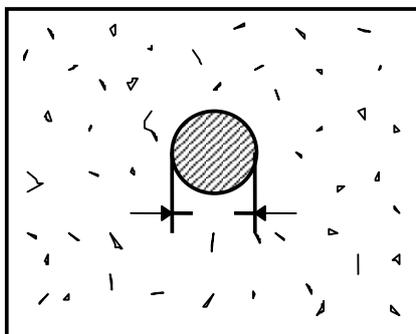


Рис. 8.7. Равновесие капли жидкости с паром

Найдем условие механического равновесия в системе из двух фаз, а именно жидкость – пар, исходя из минимума свободной энергии. Так как температура  $T$  и объем  $V$  постоянны, то для свободной энергии капли

$$dF' = -S'dT - p'dV' + \sigma d\Pi, \quad (8.22)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\Pi$  – площадь поверхности капли. Аналогичное выражение запишем для насыщенного пара:

$$dF'' = -S''dT - p''dV''. \quad (8.23)$$

Из соотношения (8.22) очевидно, что минимум свободной энергии капли при условии  $V' = \text{const}$  достигается при минимуме поверхности  $\Pi$ . При данном объеме такому условию может соответствовать только шаровая поверхность, т.е. жидкость, находящаяся под действием только сил поверхностного натяжения, принимает форму шара. В этом случае  $\Pi = 4\pi r^2$ , следовательно, дифференциал полной свободной энергии представим в форме

$$dF = -S'dT - p'dV' - S''dT - p''dV'' + 8\sigma\pi r dr . \quad (8.24)$$

Так как мы полагаем температуру постоянной и неизменным суммарный объем, т.е.  $V' + V'' = V = \text{const}$ , то  $dV' = -dV''$ . С учетом этого из (8.24) находим

$$dF = -p'dV' + p''dV' + 8\sigma\pi r dr . \quad (8.25)$$

В равновесии  $dF=0$ . Объем сферы равен  $V' = \frac{4}{3}\pi r^3$  и, находя  $dV' = 4\pi r^2 dr$ , из (8.25) получим

$$-4p'\pi r^2 dr + 4p''\pi r^2 dr + 8\pi r\sigma dr = 0 . \quad (8.26)$$

Производя сокращения в соотношении (8.26), приходим к окончательному результату:

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r} . \quad (8.27)$$

Из формулы (8.27) видно, что на поверхности раздела капля – пар существует скачок давления, равный  $\frac{2\sigma}{r}$  и получивший название давления Лапласа.

### 8.3.3. Условие возникновения капельки жидкости в паре

Пусть в результате некоторого флуктуационного процесса при постоянной температуре и объеме некоторое число молекул  $N'$  перешло из паровой фазы и образовало жидкую фазу. В рассматриваемом примере изменение свободной энергии для  $N'$  молекул в жидкости и паровом состоянии можно представить в форме

$$\Delta F = \Delta F' - \Delta F'' . \quad (8.28)$$

В соотношении (8.28) для удобства увеличение энергии Гельмгольца в жидкой фазе обозначено за  $\Delta F'$ , соответственно за  $\Delta F''$  – уменьшение энергии Гельмгольца в паровой фазе. С учетом того, что  $N'=N''$ , математически это можно записать

$$\begin{aligned} \Delta F' &= \mu'N' + 4\pi r^2\sigma, \\ \Delta F'' &= \mu''N'. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Подставляя (8.29) в (8.28), находим

$$\Delta F = (\mu' - \mu'')N' + 4\pi r^2\sigma . \quad (8.30)$$

Если за  $v'$  принять объем одной частицы в жидкой фазе, т.е.  $V' = N'v' = \frac{4}{3}\pi r^3$ , то, выразив из этого условия  $N'$  и подставив результат в (8.30), получим окончательно

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi \frac{r^3}{v'}(\mu' - \mu'') + 4\pi r^2\sigma. \quad (8.31)$$

Проведем анализ изменения  $\Delta F$  с увеличением объема.

Рассмотрим два случая:

1. Если  $\mu' > \mu''$ , то, согласно (8.31),  $\Delta F > 0$ , т.е. рост новой фазы (капельки) ведет к увеличению свободной энергии. Это означает, что новая фаза менее устойчива, чем старая, и поэтому это термодинамически невыгодно при всех размерах капельки, поскольку в этом случае уменьшение объемной части термодинамического потенциала вследствие перехода вещества из первой фазы во вторую с избытком компенсировалось бы увеличением поверхностной части, и полный термодинамический потенциал возрастал бы при таком переходе (рис. 8.8).

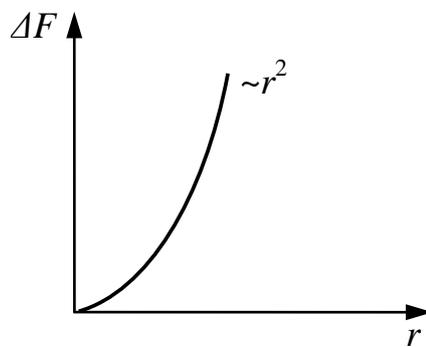


Рис. 8.8. Изменение энергии Гельмгольца при  $\mu' > \mu''$

2. При  $\mu' < \mu''$  в случае малых  $r$  преобладает второй член в (8.31), его увеличение ведет к увеличению свободной энергии, и возникшая новая фаза исчезает. При больших значениях  $r$  преобладает первый член в выражении (8.31), и увеличение  $r$  ведет к уменьшению  $\Delta F$ , в этом случае возможно образование новой фазы. Следовательно, величина  $\Delta F$  имеет максимум при некотором значении  $r=r_k$  (рис. 8.9).

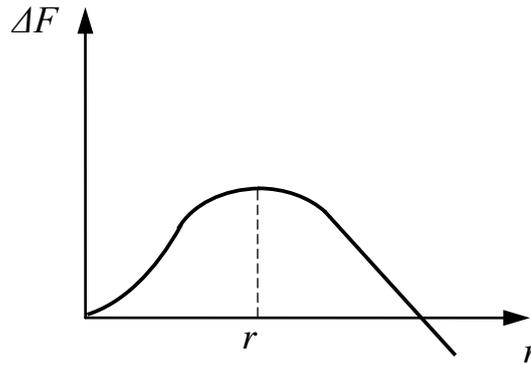


Рис. 8.9. Изменение энергии Гельмгольца при  $\mu' < \mu''$

Значение критического радиуса  $r_k$  можно установить из условия максимума изменения полной свободной энергии:  $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial r}\right)_{r_k} = 0$ . Очевидно, что

$$r_k = \frac{2\sigma\nu'}{\mu'' - \mu'}. \quad (8.32)$$

Аналогичные рассуждения справедливы для условия равновесия пузырька пара в жидкости.

## 8.4. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВТОРОГО РОДА

### 8.4.1. Общие закономерности фазовых переходов второго рода

Выше отмечалось, что фазовые превращения, при которых первые производные от энергии Гиббса непрерывны, а вторые производные испытывают скачки, называются фазовыми переходами второго рода. Вспомним соотношение для полного дифференциала термодинамического потенциала Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (8.33)$$

Запишем вторые и смешанные производные от энергии Гиббса и выясним, какие величины испытывают скачок:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = -\frac{1}{T}c_p, \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\chi, \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Из соотношений (8.34) очевидно, что скачок при фазовых переходах второго рода испытывают изотермический коэффициент сжимаемости  $\chi$ , термический коэффициент объемного расширения  $\alpha$  и изобарная теплоемкость  $c_p$ . Энтропия и объем не испытывают скачка, так как связаны с первыми производными от энергии Гиббса.

#### 8.4.2. Уравнение Эренфеста

Рассмотрим зависимость давления от температуры при фазовом переходе второго рода. Для этого воспользуемся уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} \quad (8.35)$$

Ранее говорилось, что при фазовых переходах второго рода  $s'' = s'$  и  $v'' = v'$ , в соотношении (8.35) возникает неопределенность вида  $\frac{0}{0}$ . Из курса математического анализа известно, что для раскрытия таких неопределенностей необходимо воспользоваться правилом Лопиталья:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad (8.36)$$

С другой стороны, неопределенность в (8.35) можно раскрыть путем дифференцирования по давлению

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial s''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s'}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_T} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad (8.37)$$

В (8.37) использовано равенство перекрестных производных, найденных из выражения  $d\mu = -sdT + vdp$ :

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (8.38)$$

Перемножая (8.37) и (8.36), имеем

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 = -\frac{\Delta c_p}{T\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \quad (8.39)$$

Соотношение (8.39) перепишем в виде

$$\Delta c_p = -T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (8.40)$$

или в общем случае будем иметь

$$\Delta c_x = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T. \quad (8.41)$$

Соотношения (8.40) и (8.41) называют уравнениями Эренфеста. Зависимость теплоемкости от температуры при фазовых переходах второго рода отражена на рис. 8.10.

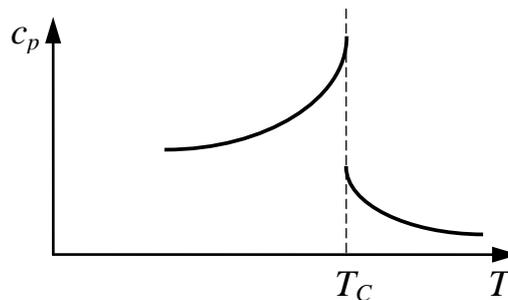


Рис. 8.10. Зависимость теплоемкости от температуры при фазовых переходах второго рода

Из рисунка видно, что график зависимости  $c_p(T)$  напоминает греческую букву  $\lambda$ , поэтому фазовые переходы второго рода часто называют  $\lambda$ -переходами. На графике точка  $T_C$  – температура Кюри.

Наши выводы сделаны в предположении конечности скачка теплоемкости. Однако есть микроскопическая теория и подтверждающие ее эксперименты (переход кварца из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, переход некоторых сегнетоэлектриков из полярной модификации в неполярную и с особенной точностью в случае перехода сверхтекучего гелия в нормальную фазу) о том, что при температуре Кюри теплоемкость  $c_p$  имеет не конечный скачок, а обращается в бесконечность по логарифмическому закону

$$c_p \propto \ln \frac{|T - T_C|}{T_C}. \quad (8.42)$$

Конечный скачок теплоемкости  $c_p$  обнаруживается только в том случае, если измерение теплоемкости каждой фазы проводится на некотором конечном, хотя и очень малом расстоянии по шкале температур от точки Кюри. Подчеркнем, что все результаты этого параграфа справедливы лишь в некоторой области вблизи кривой фазового равновесия.

### 8.4.3. Сверхпроводимость. Формула Рутгерса

Многие проводники с помощью охлаждения их ниже определенной критической температуры могут быть переведены в сверхпроводящее состояние, в котором исчезает электрическое сопротивление. Температура перехода зависит от материала, она может достигать достаточно высоких значений, например 21 °К для сплава  $Nb_{12}Al_3Ge$ .

Интересным является тот факт, что если сверхпроводник поместить в магнитное поле и затем охладить его ниже критической температуры, то магнитное поле будет «вытолкнуто» из сверхпроводника. В некоторых случаях на практике оказывается, что некоторые линии магнитного поля захватываются образцом, так как его отдельные части переходят в сверхпроводящее состояние раньше других. Кроме того, достаточно сильное магнитное поле вообще не будет «выталкиваться». В таком случае материал не становится сверхпроводником. Его сопротивление и теплоемкость остаются нормальными.

При напряженности магнитного поля выше критической, сверхпроводимость исчезает. Зависимость напряженности  $H$  критического поля от температуры аналогична зависимости  $p=p(T)$  при равновесии жидкость – пар и на диаграмме в координатах  $(H, T)$  изображается кривой.

$$H(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (8.43)$$

Аналитически эта кривая довольно точно может быть представлена параболой

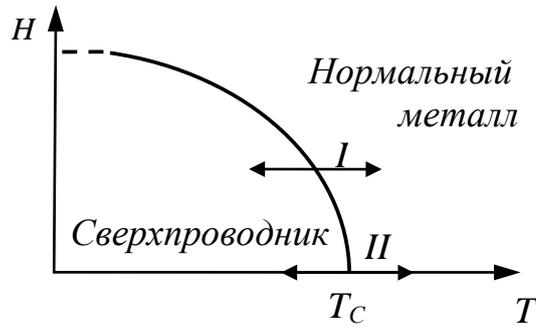


Рис. 8.11. Зависимость критической напряженности поля от температуры

Переход проводника из одного состояния в другое может происходить как при наличии (линия I на рис. 8.11), так и при отсутствии (линия II) напряженности магнитного поля. Если проводник находится в магнитном поле, то превращение его в сверхпроводник сопровождается тепловым эффектом и, следовательно, является переходом первого рода. В этом случае переход определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса. При отсутствии магнитного поля теплота перехода равна нулю, и превращение нормальный металл – сверхпроводник является фазовым переходом второго рода. Полагая в уравнении Эренфеста (8.41)  $X=H$ ,  $x=M$ , получим для скачка теплоемкости

$$\Delta c_H = c_s - c_n = -T_C \left( \frac{dH}{dT} \right)_{H=0}^2 \Delta \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (8.44)$$

где  $H(T)$  – зависящее от температуры критическое поле, при котором одновременно сосуществуют две фазы – нормальный проводник и сверхпроводник (величина  $H(T)$  определяется из условия равенства химических потенциалов этих фаз); производная  $\frac{dH}{dT}$  вычисляется при  $H=0$  и  $T=T_C$ .

Для обычного проводника величина

$$M_n = \frac{\mu - 1}{4\pi} H, \quad (8.45)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость. Соответственно частная производная по  $H$  от (8.45) равна

$$\left( \frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu - 1}{4\pi}. \quad (8.46)$$

Известно, что для сверхпроводника  $\mu=0$ , поэтому (8.45) и (8.46) перепишем в виде

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H, \left(\frac{\partial M_s}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}. \quad (8.47)$$

Тогда

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M_s}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial M_n}{\partial H}\right)_T = -\frac{\mu}{4\pi}. \quad (8.48)$$

Из курса общей физики известна связь магнитной проницаемости среды с ее магнитной восприимчивостью:  $\mu = 1 + 4\pi\chi$ . Для парамагнитных и диамагнитных веществ  $\chi \ll (10^{-5} \div 10^{-6})$ , поэтому

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}. \quad (8.49)$$

Подставляя в (8.44) выражение (8.49), находим

$$\Delta c_H = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH}{dT}\right)_{H=0}^2. \quad (8.50)$$

Соотношение (8.50) показывает скачок теплоемкости при сверхпроводящем переходе в отсутствие магнитного поля и называется ФОРМУЛОЙ РУТГЕРСА. Из нее следует, что  $c_s > c_n$ , и, что особенно важно, эта формула хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### 8.5. РАВНОВЕСИЕ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

При рассмотрении диаграммы состояния однокомпонентной системы (рис. 8.3) кривая парообразования заканчивалась критической точкой, которую можно рассматривать как систему, находящуюся при постоянстве температуры и давления.

Как известно, равновесие в критической точке характеризуется минимумом энергии Гиббса. Если учесть, что химический потенциал есть энергия Гиббса, приходящаяся на одну частицу, то, очевидно, в условиях равновесия в критической точке будет наблюдаться минимум химического потенциала.

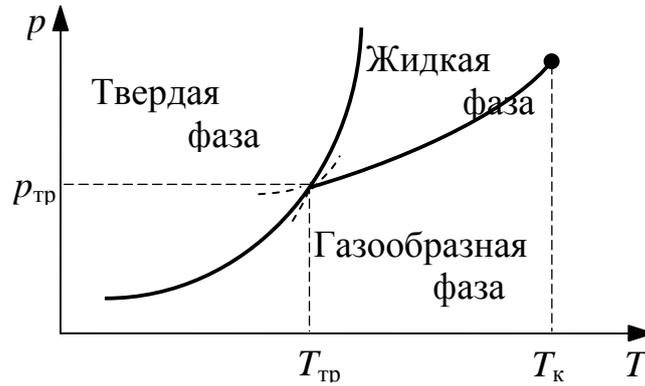


Рис. 8.12. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Вспомним соотношение для химического потенциала:

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{U - TS + pV}{N} = \underbrace{\frac{U}{N}}_f + p \underbrace{\frac{V}{N}}_v = f + pv. \quad (8.51)$$

Если равновесие в критической точке достигнуто, то любое флуктуационное изменение удельного объема при постоянном давлении должно привести к увеличению химического потенциала:

$$\Delta\mu_k = \Delta f + p\Delta v > 0. \quad (8.52)$$

Запишем выражение для дифференциала удельной энергии Гельмгольца:

$$df = -sdT - pdv. \quad (8.53)$$

Из (8.53) очевидно, что  $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$ , поэтому из (8.52) имеем

$$\Delta\mu_k = \Delta f - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \Delta v. \quad (8.54)$$

Разложим  $\Delta f$  из (8.54) в ряд Тейлора по степеням  $\Delta v$ :

$$\begin{aligned} \Delta f = & \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \Delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T (\Delta v)^2 + \\ & + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_T (\Delta v)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)_T (\Delta v)^4 + \dots \end{aligned} \quad (8.55)$$

Подставляя (8.55) в (8.54), получим

$$\Delta\mu_k = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T (\Delta v)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_T (\Delta v)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)_T (\Delta v)^4 + \dots \quad (8.56)$$

Для того чтобы  $\Delta\mu$  было больше нуля при любых  $\Delta v$ , необходимо равенство нулю  $\left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_T$ .

Перейдем к рассмотрению второй производной. Известно, что

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (8.57)$$

Очевидно, что равновесие будет устойчивым, если  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$  и, соответственно,  $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T > 0$ . Но выполнимо ли в критической точке условие  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ ?

Опыт показывает, и это видно из рис. 8.5, в критической точке  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ .

Поэтому из (8.56) остается только один член, больший нуля, а именно:  $\left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)(\Delta v)^4$ . Таким образом, условия равновесия в критической точке имеют вид

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)_T > 0. \quad (8.58)$$

Учитывая, что  $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$  из (8.58), получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T_c} < 0. \quad (8.59)$$

Так как в критической точке  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0$ , то  $\chi_T = \infty$ . Коэффициент изотермической сжимаемости  $\chi_T$  терпит разрыв.

## 8.6. ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Найдем температуру, давление и удельный объем системы в критической точке. Для этого воспользуемся уравнением состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (8.60)$$

которое является кубическим по отношению к  $v$ . Раскроем скобки в соотношении (8.60) и будем иметь

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT. \quad (8.61)$$

Умножив (8.61) на  $\frac{v^2}{p}$  и сгруппировав слагаемые, получим

$$v^3 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) v^2 + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (8.62)$$

Уравнение (8.62) в общем случае имеет три корня. Однако в критической точке этот корень уравнения оказывается единственным, поэтому для критической точки можно записать

$$(v - v_k) = v^3 - 3v^2v_k + 3vv_k^2 - v_k^3 = 0. \quad (8.63)$$

Сравнивая (8.62) и (8.63), находим

$$3v_k = \frac{RT_k}{p_k} + b, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k}. \quad (8.64)$$

Решая эту систему, получим

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (8.65)$$

Осуществим переход от координат  $(p, v, T)$  к безразмерным координатам  $(\pi, \varphi, \tau)$ , соответственно приняв

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \quad (8.66)$$

В координатах (8.66) уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (8.67)$$

В приведенных координатах  $\pi, \varphi, \tau$  уравнение состояния не содержит параметров вещества  $a$  и  $b$ , оно не зависит от рода вещества.

Другие виды уравнений состояния также можно представить в приведенном виде.

Состояния веществ, соответствующие одним и тем же значениям приведенных параметров (давлений, объемов, температур), называются **СООТВЕТСТВЕННЫМИ**.

Сформулируем закон соответственных состояний: если значения двух из приведенных величин совпадают для рассматриваемых веществ, то совпадают и третьи приведенные величины.

Закон соответственных состояний выполняется не строго и в ограниченной области. Приближенность этого закона видна хотя бы из того факта, что состояния разных веществ с разной степенью точности могут быть описаны одним и тем же уравнением состояния.

Степень точности описания состояния вещества тем или иным уравнением состояния характеризуют критическим коэффициентом:

$$K = \frac{RT_k}{p_k V_k}. \quad (8.68)$$

Этот коэффициент для различных веществ неодинаков и изменяется в основном в пределах от 3 до 3,8. Для воды  $K=4,46$ .

## 9. ЦИКЛЫ ТЕПЛОСИЛОВЫХ И ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК

### 9.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ КПД ЦИКЛА, ХОЛОДИЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ, КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА

Как отмечалось ранее, в процессе расширения газ совершает работу против сил внешнего давления, равную

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (9.1)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  объемы газа в точках начала и конца процесса соответственно. Для того чтобы повторить тот же процесс и получить работу  $A_{12}$ , нужно вернуть газ в исходное состояние 1. При этом газ совершит круговой процесс (цикл). Чтобы вернуть газ в положение 1, должна быть затрачена работа от какого-либо внешнего источника тепла, которую можно представить в виде

$$A_{21} = \int_{V_2}^{V_1} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (9.2)$$

Сходство выражений (9.1) и (9.2) кажущееся, так как работа зависит от пути, по которому происходит процесс между точками 1 и 2. Понятно, что путь перехода газа из состояния 1 в состояние 2 должен отличаться от пути перехода из состояния 2 в состояние 1. В противном случае полученная работа в круговом процессе будет равна нулю.

Работа цикла находит удобное графическое отображение на  $p$ - $V$  диаграмме (рис. 9.1).

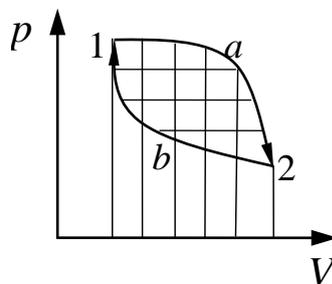


Рис. 9.1. Работа цикла

Площадь под кривой 1-а-2 равна работе расширения, а под кривой 2-б-1 – работе сжатия. Площадь, ограниченная кривой цикла, представляет собой

работу цикла. Чтобы работа цикла была положительной, кривая процесса сжатия на  $p$ - $V$  диаграмме должна располагаться ниже кривой расширения.

Проинтегрируем дифференциальное уравнение первого закона термодинамики для произвольного цикла:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (9.3)$$

Поскольку внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния, то изменение внутренней энергии при переходе по пути 1–2–1 равно нулю. В соответствии с этим из (9.3) получим, что количество тепла  $Q$  равно работе цикла  $A$ . Следует иметь в виду, что на одних участках цикла тепло подводится к рабочему телу, а на других – отводится. Это положение есть неотъемлемое условие существования циклического процесса.

Если обозначить тепло, подводимое в цикл через  $Q_1$ , а отводимое через  $Q_2$ , то

$$Q = Q_1 - Q_2 = A. \quad (9.4)$$

Для характеристики цикла вводят понятие термического КПД цикла. ТЕРМИЧЕСКИМ КПД ЦИКЛА называется отношение работы обратимого цикла к количеству тепла, подведенному к рабочему телу цикла:

$$\eta_r = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (9.5)$$

Термический КПД характеризует степень совершенства цикла: чем он выше, тем больше работа  $A$  при подводе одного и того же количества тепла  $Q_1$ .

Мы рассмотрели прямой цикл. В нем от горячего источника отбирается тепло  $Q_1$ , холодному передается  $Q_2$ , а их разность превращается в работу.

Если осуществить обратный цикл, то тепло будет забираться у холодного источника. В этом случае горячему источнику передается тепло.

$$Q_1 = Q_2 + A, \quad (9.6)$$

где  $Q_2$  – тепло, отводимое от холодного источника. Обратный цикл представляет собой цикл холодильной установки или теплового насоса в зависимости от назначения. Рассмотрим обратный цикл Карно (рис. 9.2).

От охлаждаемого тела при температуре  $T_2$  отнимается количество теплоты  $Q_2$ , при этом затрачивается работа  $A$ . В окружающую среду с температурой  $T_1$  отдается количество тепла  $Q_1$ . Работа, затраченная в описанном цикле, равна

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (9.7)$$

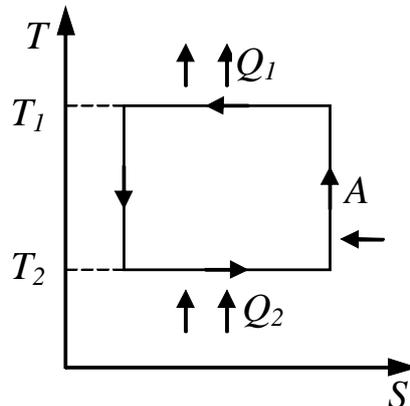


Рис. 9.2. Обратный цикл Карно

Для холодильной машины вводится понятие холодильного коэффициента.

**ХОЛОДИЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ** — отношение теплоты, отведенной в обратном цикле от охлаждаемой системы, к затрачиваемой при этом работе:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q_2}{A}. \quad (9.8)$$

Из (9.8) следует, что чем выше температура  $T_2$  охлаждаемого тела, тем больше холодильный коэффициент  $\varepsilon$  при неизменной температуре окружающей среды  $T_1$ .

**ТЕПЛОВОЙ НАСОС** — машина, осуществляющая обратный цикл и поглощающая теплоту  $Q_2$  из окружающей среды для передачи количества тепла  $Q_1$  телу с более высокой температурой. Для теплового насоса вводится понятие коэффициента преобразования тепла или отопительного коэффициента:

$$\varphi = \frac{Q_1}{A}, \quad (9.9)$$

для цикла Карно

$$\varphi = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (9.10)$$

Очевидно, что коэффициент преобразования тепла  $\varphi$  всегда больше 1.

## 9.2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОВ

Циклы теплосиловых установок подразделяются на три основные группы:

- теплосиловые газовые;
- теплосиловые паровые;
- теплосиловые прямого преобразования теплоты в электроэнергию.

Общим для теплосиловых газовых циклов является то, что в течение всего цикла рабочее тело находится в одном и том же агрегатном состоянии. При этом рабочее тело находится далеко от линии насыщения и его можно считать идеальным газом.

Отличительной чертой теплосиловых паровых циклов является использование рабочих тел, агрегатное состояние которых в цикле меняется (перегретый пар, жидкость, двухфазная смесь – влажный пар). В циклах третьей группы происходит прямое преобразование теплоты в электроэнергию.

Для того чтобы оценить эффективность теплосиловой установки, необходимо знать ответы на следующие вопросы:

- насколько велик КПД обратного цикла установки, от каких факторов он зависит и что следует предпринять для его увеличения?
- насколько велики необратимые потери в реальном цикле установки?
- как распределяются эти потери по отдельным элементам цикла?
- как уменьшить степень необратимости реального цикла?

Условимся в дальнейшем понимать под термическим КПД коэффициент полезного действия обратимого цикла:

$$\eta_T = \frac{l_{\text{и}}^{\text{обр}}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}, \quad (9.11)$$

где  $l$  и  $q$  – работа и тепло соответственно в расчёте на 1 кг рабочего тела.

КПД реального необратимого цикла будем называть ВНУТРЕННИМ КПД:

$$\eta_{\text{в}} = \frac{l_{\text{действ}}}{q_1}. \quad (9.12)$$

Обычно последний определяется экспериментально. Сопоставление  $\eta_T$  и  $\eta_{\text{в}}$  говорит об эффективности установки. Для анализа КПД любого обратимого цикла его сопоставляют с термическим КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в тех же интервалах температур и энтропий, что и рассматриваемый цикл, поскольку обратимый цикл Карно имеет максимальный КПД. Для этого используют два способа.

### Первый способ

Он заключается в использовании коэффициента заполнения цикла, который представляет собой отношение площади данного цикла на диаграмме в  $T - S$  координатах к площади цикла Карно (рис. 9.3).



Рис. 9.3. К определению коэффициента заполнения цикла

Коэффициент заполнения:

$$K_s = \frac{\text{площадь данного цикла}}{\text{площадь цикла Карно 1-2-3-4-1}}. \quad (9.13)$$

Термический КПД выше у того цикла, у которого больше коэффициент заполнения.

### Второй способ

В его основу положены понятия средних температур подвода и отвода тепла в цикле. Рассмотрим произвольный обратимый цикл (рис. 9.4).

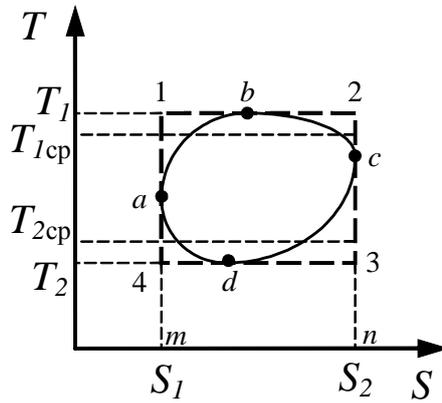


Рис. 9.4. Определение средних температур

Тепло, подводимое к рабочему телу в этом цикле, определяется площадью фигуры  $m-a-b-c-n-m$  или

$$q_1 = \int_{(abc)} T ds. \quad (9.14)$$

Отводимое тепло численно равно площади фигуры  $m-a-d-c-n-m$  или

$$q_2 = \int_{(adc)} T ds. \quad (9.15)$$

Введем понятие средних температур подвода и отвода тепла в цикле. Будем определять среднюю температуру подвода тепла выражением

$$T_{1cp} = \frac{\int_{(abc)} T ds}{S_2 - S_1}, \quad (9.16)$$

а среднюю температуру отвода –

$$T_{2cp} = \frac{\int_{(adc)} T ds}{S_2 - S_1}. \quad (9.17)$$

**СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА** – это температура такого изотермического процесса, для которого подвод и отвод тепла приводят к такому же изменению энтропии, что и в действительном процессе. Тогда

$$\begin{aligned} q_1 &= T_{1cp} (S_2 - S_1), \\ q_2 &= T_{2cp} (S_2 - S_1). \end{aligned} \quad (9.18)$$

Используя соотношение для  $\eta_T$  и (9.18), имеем:

$$\eta_T = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_{1cp} - T_{2cp}}{T_{1cp}}. \quad (9.19)$$

Таким образом, термический КПД произвольного обратимого цикла, осуществляемого в интервале температур  $T_1$  и  $T_2$ , равен термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в более узком интервале температур  $T_{1cp}$  и  $T_{2cp}$ .

Чем выше  $T_{1cp}$  и ниже  $T_{2cp}$ , тем выше термический КПД рассматриваемого цикла. Повышение  $T_{1cp}$  и понижение  $T_{2cp}$  эквивалентно увеличению коэффициента заполнения цикла.

Для анализа обратимых циклов используют оба метода. Расчет необратимых потерь в циклах проводят по специальным методикам.

### **9.3. ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ПАРОВЫЕ ЦИКЛЫ**

#### **9.3.1. Цикл Карно**

В современной теплоэнергетике в основном используются паровые теплосиловые установки. Наиболее распространённым рабочим телом является вода – самое дешевое и доступное сырьё, которое используется в виде пара с последующей конденсацией. Использование рабочего тела, изменяющего в течение цикла своё агрегатное состояние, позволяет осуществить на практике цикл Карно. Напомним, что цикл Карно состоит из двух адиабат и двух изотерм. Практическое осуществление адиабатных процессов не представляет особых трудностей и не приводит к значительному уменьшению термического КПД цикла, а совершение изотермических процессов подвода и отвода тепла в общем случае сопряжено с непреодолимыми трудностями.

В случае потока вещества технически наиболее просто осуществимым процессом подвода и отвода тепла является изобарный процесс. Изобарный процесс фазового перехода чистого вещества из жидкого состояния в газообразное и наоборот является изотермическим.

Очевидно, что изобарный процесс подвода тепла к влажному пару (парообразование) и отвод тепла при постоянном давлении от влажного пара (конденсация) легко осуществить на практике. Отсюда следует, что при использовании влажного пара в качестве рабочего тела и осуществлении цикла,

состоящего из двух адиабат и двух изобар (которые являются в то же время изотермами), получим цикл Карно.

Приведем схему установки, реализующей цикл Карно на влажном паре (рис. 9.5).

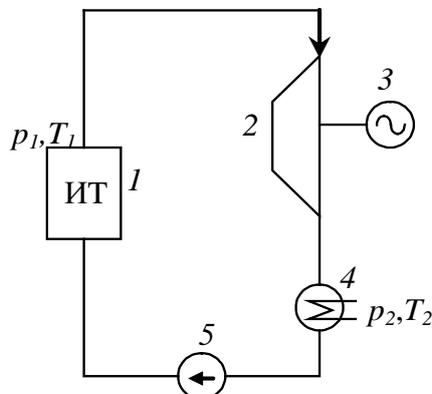


Рис. 9.5. Схема установки, реализующей цикл Карно

Рассмотрим принцип действия данной установки. В источник тепла (ИТ) 1 поступает влажный пар. За счёт сгорания топлива (уголь, газ, мазут) к влажному пару подводится тепло, влажность пара уменьшается. Процесс подвода тепла осуществляется при постоянном давлении  $p_1$  и постоянной температуре  $T_1$ , т.е. изотермически и изобарически. Из ИТ пар поступает в паровую турбину 2. При расширении поток пара приобретает значительную кинетическую энергию, которая передаётся ротору турбины и преобразуется в электрическую при помощи электрогенератора 3, вращаемого турбиной 2. В турбине происходит адиабатное расширение пара. Далее пар поступает в конденсатор – теплообменник 4, в котором с помощью воды от пара отводится тепло и пар конденсируется. Эта конденсация неполная. Процесс идёт при постоянном давлении  $p_2$  и температуре  $T_2$ .

После конденсации пар поступает в компрессор 5, в котором он адиабатно сжимается до давления  $p_1$ . Затем влажный пар вновь поступает в ИТ и цикл повторяется. КПД такого цикла вычисляется по формуле

$$\eta_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (9.20)$$

Данный цикл можно представить в координатах  $T-S$  (рис. 9.6) и  $p-V$  (рис. 9.7). На рисунках точкой  $K$ , как и ранее, обозначена критическая точка.

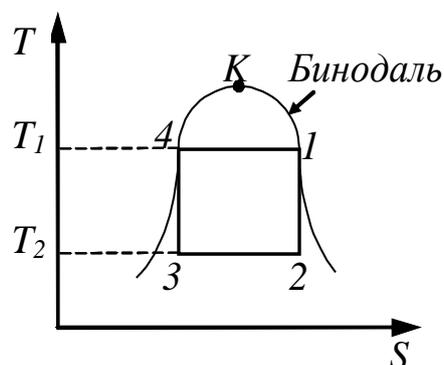


Рис. 9.6. Обратимый цикл Карно в координатах  $T-S$

Очевидно, что теоретически такой цикл имеет максимальный термический КПД, однако вследствие некоторых особенностей он в паросиловых установках не применяется. Эти особенности обусловлены тем, что при изотермическом сжатии 2–3 конденсация пара неполная. В результате этого в последующем адиабатном процессе 3–4 сжимается не вода, а пар с капельками воды, взвешенными в нем.

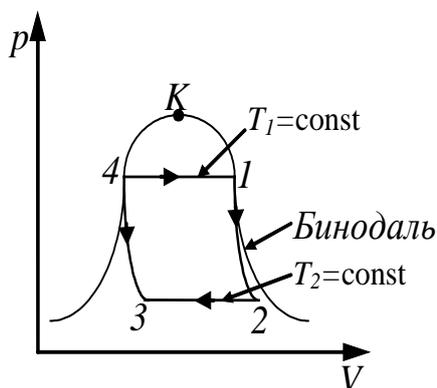


Рис. 9.7. Обратимый цикл Карно в координатах  $p-V$

Сжатие парообразного тела, имеющего достаточно большой начальный объем, вызывает необходимость иметь громоздкое устройство (компрессор), которое расходует на сжатие пара значительную энергию. Затрата работы на сжатие пара будет увеличиваться при повышении давления  $p_1$  и уменьшении давления  $p_2$  т.е. при переходе к более выгодным температурным условиям. Кроме того, поток пара с частицами воды ухудшает гидродинамический режим проточной части турбины, что приводит к уменьшению внутреннего КПД. Поэтому цикл Карно в паросиловых установках не применяется.

### 9.3.2. Цикл Ренкина

Недостатки цикла Карно можно частично устранить, если отвод тепла от влажного пара в конденсаторе производить до тех пор, пока весь пар полностью не сконденсируется. В этом случае сжатию будет подвергаться не пар малой плотности, а вода.

Для перемещения воды из конденсатора в ИТ с одновременным увеличением ее давления применяются не компрессоры, а насосы, потребляющие меньшее количество энергии.

Цикл, описанный выше, предложен практически одновременно в 50-х годах позапрошлого века шотландским инженером и физиком У. Ренкиным и немецким физиком Р. Клаузиусом. Обычно этот цикл называют циклом Ренкина. Схема теплосиловой установки с циклом Ренкина аналогична схеме установки с циклом Карно. Разница лишь в том, что вместо компрессора 5 используется водяной насос, и в ИТ поступает вода, а не пар.

Рассмотрим цикл Ренкина на диаграммах в  $p$ - $V$  (рис. 9.8) и  $T$ - $S$  (рис. 9.9) координатах.

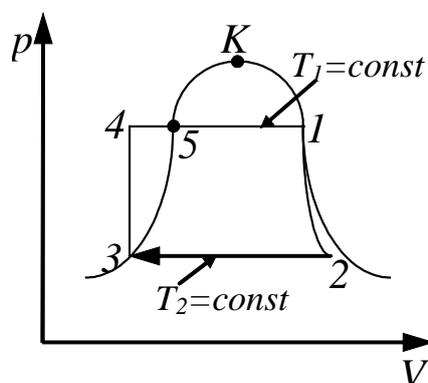


Рис. 9.8. Цикл Ренкина в  $p$ - $V$  координатах

Участок 1–2 соответствует адиабатному расширению пара в турбине, процесс 2–3 отражает полную конденсацию пара при неизменной температуре с отводом тепла, на участке 3–4 происходит изохорное и адиабатное сжатие воды насосом и подача ее в источник тепла. На участке 4–5 вода нагревается до температуры фазового перехода, а на участке 5–1 осуществляется перевод воды в насыщенный пар.

Перейдем к изучению в координатах  $T$ - $S$  диаграммы цикла Ренкина.

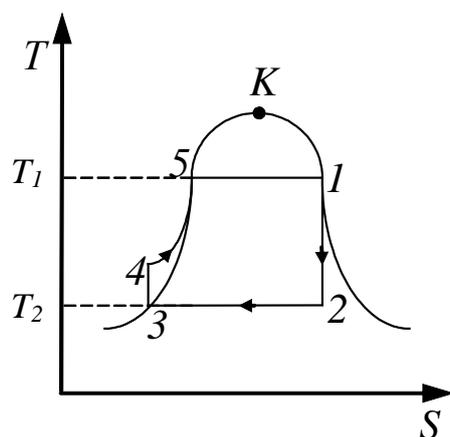


Рис. 9.9. Цикл Ренкина в координатах  $T$ - $S$

На рис. 9.9 процесс 1–2 – адиабатное расширение пара в турбине, участок 2–3 – полная конденсации пара при неизменной температуре, на участке 3–4 происходит адиабатное сжатие воды насосом от давления  $p_2$  до давления  $p_1$ . Длина этого отрезка весьма мала, так как температура повышается при адиабатном сжатии воды от 3,1 кПа ( $0,032 \text{ кгс/см}^2$ ) до 29400 кПа ( $300 \text{ кгс/см}^2$ ) менее чем на  $1^\circ\text{C}$ . Процесс 4–5 соответствует нагреву воды в источнике тепла до температуры кипения при постоянном давлении  $p_1$ , а участок 5–1 отражает изобарное парообразование. Полученный насыщенный пар поступает из ИТ в турбину, и процесс повторяется.

С точки зрения термического КПД, цикл Ренкина представляется менее выгодным, чем обратимый цикл Карно, так как коэффициент заполнения для цикла Ренкина меньше, чем для цикла Карно (как и средняя температура подвода тепла). Однако с учетом реальных условий осуществления цикла их внутренние КПД оказываются примерно одинаковыми.

Для того чтобы увеличить термический КПД цикла Ренкина, применяют так называемый перегрев пара в специальном элементе – пароперегревателе, в котором пар нагревается до температуры, превышающей температуру насыщения при данном давлении. Схема паросиловой установки с перегревом пара представлена на рис. 9.10, на котором обозначено: 1 – источник тепла, ПП – пароперегреватель, 2 – турбина, 3 – генератор, 4 – конденсатор, 5 – насос. В пароперегревателе температура пара повышается при том же самом давлении  $p_1$ .

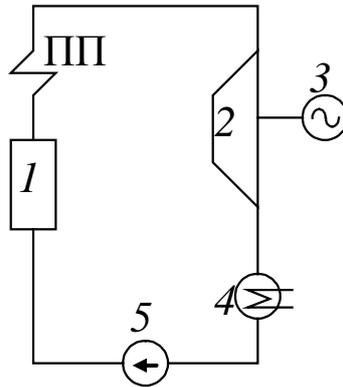


Рис. 9.10. Схема паросиловой установки с перегревом пара

Цикл Ренкина с перегревом пара в  $T-S$  координатах приведен на рис. 9.11, из которого видно, что процесс расширения пара в турбине (участок 1–2) осуществляется до такого же давления  $p_2$ , соответствующего температуре  $T_2$ . Теплота же в цикле подводится при постоянном давлении на участках 4–5 – подогрев воды до температуры кипения, 5–6 – испарение воды, 6–1 – перегрев пара в пароперегревателе.

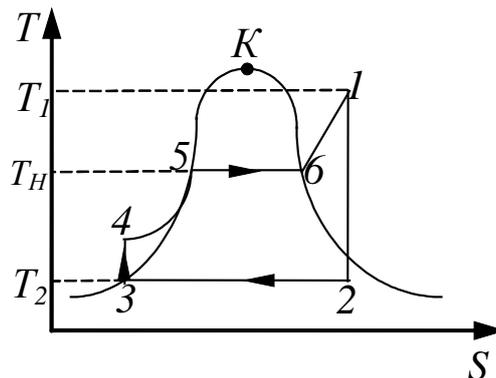


Рис. 9.11. Цикл Ренкина с перегревом пара в координатах  $T-S$

В этом цикле температура пара оказывается выше, чем температура насыщенного пара  $T_H$ , что приводит к увеличению КПД цикла.

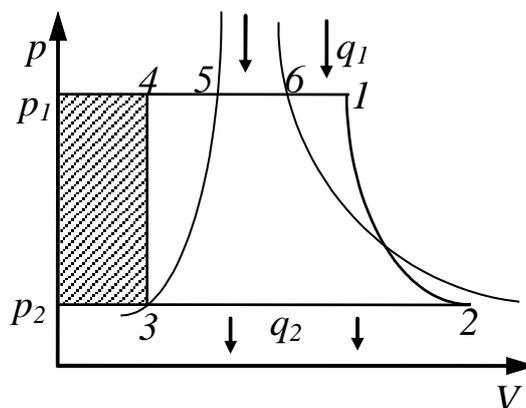


Рис. 9.12. Цикл Ренкина с перегревом пара в координатах  $p-V$

Совокупность процессов 4–5–6–1 происходит при постоянном давлении  $p_1$ , поэтому в координатах  $p$ – $V$  данный цикл принимает вид, изображенный на рис. 9.12.

На участке 4–5–6–1 к рабочему телу подводится количество тепла  $q_1$  в расчёте на 1 кг рабочего тела. На участке 2–3 от рабочего тела отводится тепло  $q_2$ . Поэтому термический КПД цикла Ренкина

$$\eta_T = \frac{q_1 - q_2}{q_1}. \quad (9.21)$$

Поскольку процессы подвода и отвода тепла являются изобарными, то количество тепла определяется разностью энтальпий в конечной и начальной точках процесса. Обозначив за  $i$  энтальпию 1 кг рабочего тела, имеем

$$\begin{aligned} q_1 &= i_1 - i_4, \\ q_2 &= i_2 - i_3. \end{aligned} \quad (9.22)$$

С учетом (9.22) из (9.21) получим

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_4) - (i_2 - i_3)}{i_1 - i_4} = \frac{(i_1 - i_2) - (i_4 - i_3)}{i_1 - i_4}. \quad (9.23)$$

Разность  $i_1 - i_2$  в (9.23) представляет собой перепад энтальпий, превращаемый в кинетическую энергию потока и затем в работу турбины. Таким образом, работу, производимую в цикле, можно рассматривать как разность работы, полученной в турбине, и работы, затрачиваемой на привод насоса. Отметим, что здесь мы не учитываем потери, обусловленные необратимостью реальных процессов.

Работа насоса по сжатию воды объёмом  $V_B$  от давления  $p_2$  до давления  $p_1$  определяется выражением

$$i_4 - i_3 = V_B (p_1 - p_2). \quad (9.24)$$

На рис. 9.12 ей соответствует заштрихованная площадь. Подставляя (9.24) в (9.23), находим

$$\eta_T = \frac{(i_1 - i_2) - V_B (p_1 - p_2)}{i_1 - i_4}. \quad (9.25)$$

Обычно величина работы насоса оказывается намного меньше, чем перепад энтальпий, происходящий в турбине. Следовательно, можно считать  $i_3 \approx i_4$ , тогда из (9.25) запишем окончательно

$$\eta_T \approx \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3}. \quad (9.26)$$

Соотношение (9.26) вполне приемлемо для расчетов циклов паровых установок низкого давления. Для установок высокого давления величиной работы насоса пренебрегать нельзя.

Вычислим  $\eta_T$  цикла Ренкина. Пусть в турбину поступает пар с давлением  $p_1=16670$  кПа ( $170$  кгс/см<sup>2</sup>) и температурой  $T_1=550$  °С. В конденсаторе поддерживается давление  $p_2=4$  кПа ( $0,04$  кгс/см<sup>2</sup>) и температура  $T_2=29$  °С. Из таблиц термодинамических свойств воды находим энтальпию пара  $i_1=3438$  кДж/кг, соответствующую  $p_1$  и  $T_1$ . Энтальпия  $i_2$  влажного пара при давлении  $p_2$  и той же самой энтропии находится с помощью  $i-s$  диаграммы и составляет  $1945$  кДж/кг.

Энтальпия воды при  $p_2=4$  кПа составляет  $i_3=120$  кДж/кг, энтальпия воды при  $p_1=16670$  кПа на выходе из насоса равна  $i_4=137$  кДж/кг.

Получили:  $i_1-i_2=1493$  кДж/кг,  $i_4-i_3=17$  кДж/кг,  $i_1-i_4=3301$  кДж/кг. Подставляя найденные значения в (9.23), имеем

$$\eta_T = \frac{1493-17}{3301} \approx 0,45. \quad (9.27)$$

Для сравнения, термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур ( $T_1=550$  °С,  $T_2=29$  °С), равен  $0,63$ , т.е. выше, чем подсчитанный КПД (9.27) цикла Ренкина. Отметим, что цикл Ренкина с перегревом пара является основным циклом современных теплосиловых установок.

### 9.3.3. Зависимость величины термического КПД цикла Ренкина от значений параметров водяного пара

При одном и том же значении параметров пара  $p_1$  и  $T_1$  снижение давления  $p_2$  в конденсаторе будет приводить к росту термического КПД  $\eta_T$ , так как в двухфазной области жидкость – пар давление однозначно связано с температурой соответствующих линий насыщения, а уменьшение давления соответствует уменьшению температуры отвода тепла в цикле. Расширение температурного интервала цикла приводит к возрастанию термического КПД.

Характер зависимости  $\eta_T$  от величины давления в конденсаторе приведен на рис. 9.13.

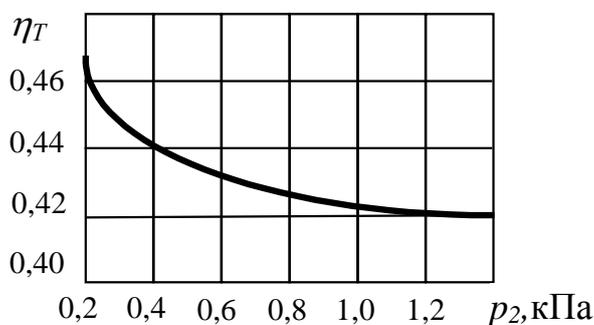


Рис. 9.13. Характер зависимости КПД от давления в конденсаторе

Обычно давление в конденсаторе определяется температурой охлаждающей воды и составляет 3,5–4 кПа ( $\sim 0,035$  кг/см<sup>2</sup>). Дальнейшее снижение давления нецелесообразно, так как это приводит к возрастанию удельного объёма пара, поступающего из турбины в конденсатор, что приводит к увеличению размеров конденсатора.

Охлаждающая вода поступает в конденсатор из рек, прудов, озер и т.д. Термический КПД цикла Ренкина зависит в первую очередь от начальных параметров пара  $p_1$  и  $T_1$ . С ростом температуры перегрева пара при одном и том же давлении термический КПД цикла увеличивается, так как возрастает средняя температура подвода тепла в цикле. Зависимость  $\eta_T(T_1)$  при  $p_1 = \text{const}$  изображена на рис. 9.14.

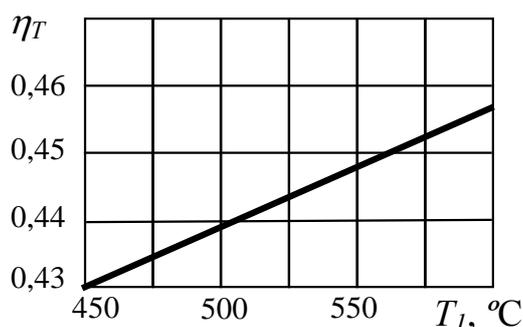


Рис. 9.14. Зависимость  $\eta_T$  от верхней температуры в цикле

Если верхняя температура  $T_1$  в цикле постоянна, то повышение давления пара  $p_1$  на входе в турбину также приводит к росту термического КПД цикла. Увеличение  $\eta_T$  связано с тем, что с увеличением давления  $p_1$  увеличивается степень заполнения цикла.

Из сказанного выше следует, что увеличение термического КПД цикла Ренкина связано с повышением начальных параметров пара. Повышение начальных параметров пара ограничивается в настоящее время конструкционными материалами, их стойкостью при высоких давлениях и температурах.

Однако повышение начального давления и понижение давления конденсации приводят к увеличению конечной влажности пара. Значительное же увеличение влажности пара резко ухудшает гидродинамический режим проточной части турбины, что приводит к уменьшению внутреннего КПД турбины. Для современных турбин допустимые значения степени влажности составляют 12–1 %. Выходом из положения было бы повышение температуры  $T_1$ , но это ограничивается стойкостью материалов. Одним из путей снижения конечной влажности пара является применение промежуточного перегрева пара.

#### 9.3.4. Цикл с промежуточным перегревом пара

Схема установки с промежуточным перегревом пара приведена на рис. 9.15, где 1 – источник тепла, 2 – первая ступень турбины, 3 – вторая ступень турбины, 4 – генератор, 5 – конденсатор, 6 – насос, П – пароперегреватель, ДПП – дополнительный пароперегреватель.

Заметим, что первая и вторая ступень турбины представляют по существу две отдельные турбины, размещенные на одном валу.

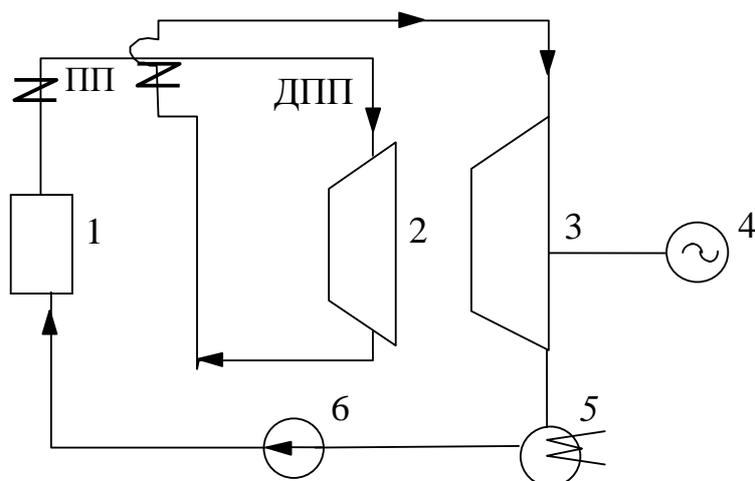


Рис. 9.15. Схема установки с промежуточным перегревом пара

Пар из ПП с температурой  $T_1$  и давлением  $p_1$  поступает на первую ступень турбины, где расширяется до некоторого давления  $p'_1$ . После этого в ДПП он нагревается до температуры  $T'_1$  при давлении  $p'_1$ . Затем пар поступает на вторую ступень турбины, далее его путь аналогичен рассмотренному ранее. Очевидно, что в ДПП происходит процесс промежуточного перегрева пара. Диаграмма цикла Ренкина с промежуточным перегревом пара приведена на рис. 9.16, где участок 7–8 соответствует промежуточному перегреву пара.

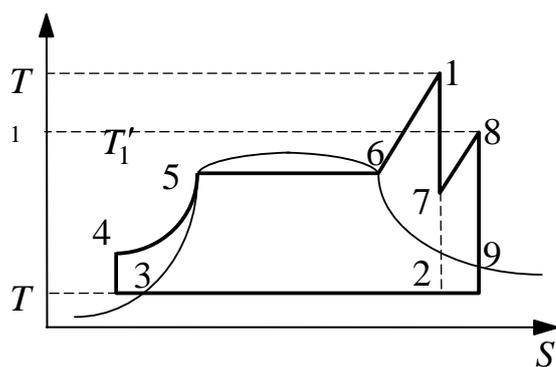


Рис. 9.16. Цикл Ренкина с промежуточным перегревом пара в  $T$ - $S$  координатах

В координатах  $p$ - $V$  этот цикл представлен на рис. 9.17.

Цикл Ренкина с промежуточным перегревом пара можно рассматривать как совокупность двух циклов: основного 1–2–3–4–5–6–1 и дополнительного 7–8–9–2–7.

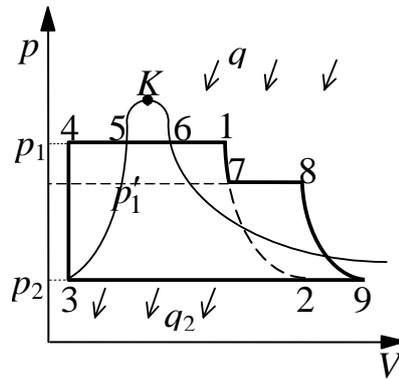


Рис. 9.17. Цикл Ренкина с промежуточным перегревом пара в  $p$ - $V$  координатах

В соответствии с (9.21) термический КПД цикла Ренкина с промежуточным перегревом пара имеет вид

$$\eta_T^{\text{пр.п}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(i_1 - i_4) + (i_8 - i_7) - (i_9 - i_3)}{(i_1 - i_4) + (i_8 - i_7)}, \quad (9.28)$$

а термический КПД дополнительного цикла

$$\eta_T^{\text{доп}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(i_8 - i_7) - (i_9 - i_2)}{i_8 - i_7}. \quad (9.29)$$

Очевидно, что если КПД дополнительного цикла (9.29) больше, чем КПД основного (9.28), то термический КПД цикла с промежуточным перегревом будет выше термического КПД цикла Ренкина без перегрева пара.

В самом деле, если  $\eta_T^{\text{доп}} > \eta_T^{\text{осн}}$ , то степень заполнения дополнительного цикла больше степени заполнения основного и, следовательно, степень заполнения суммарного цикла с промежуточным перегревом выше, чем степень заполнения основного.

В противном случае вторичный перегрев пара может привести к снижению КПД всего цикла. Следовательно, необходимо знать давление  $p_1'$ , при котором необходим дополнительный нагрев пара до температуры  $T_1'$ . Это давление находят специальными расчетами. В современных паросиловых установках применяют не только однократный, но и многократный перегрев пара.

Таким образом, промежуточный перегрев пара, позволяющий избегать высокой влажности пара в последних ступенях турбины, также является эффективным средством повышения термического КПД цикла.

### 9.3.5. Анализ цикла Ренкина с учетом необратимых потерь

На практике цикл Ренкина не может быть обратимым, так как на различных его стадиях происходят необратимые потери, которые связаны с трением пара в проточной части турбины, гидродинамическими явлениями, трением в механических частях установки, теплом, уходящим из источника тепла с газообразными продуктами сгорания.

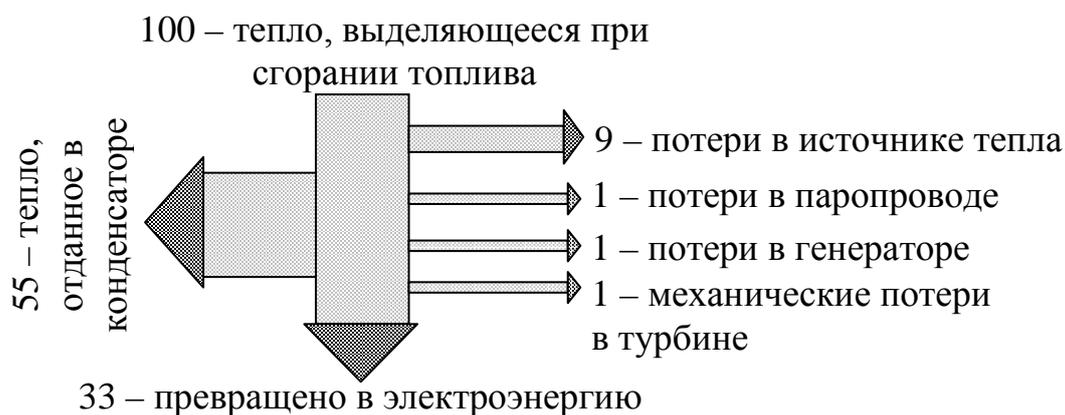


Рис. 9.18. Источники основных тепловых потерь в цикле Ренкина в процентах

Если принять тепло, образующееся при сгорании топлива, за 10 %, то из диаграммы, отражающей основные тепловые потери (рис. 9.18), видно, что теплосиловая установка, работающая по циклу Ренкина, преобразует в работу, отдаваемую внешнему потребителю,  $\approx 3$  % тепла, выделяющегося при сгорании топлива.

Однако эта диаграмма не позволяет оценить то, насколько необратима каждая составная часть цикла. Такой анализ может быть сделан, если определены потери работоспособности отдельных узлов установки.

Под РАБОТОСПОСОБНОСТЬЮ понимают работу, производимую системой в обратимом процессе.

Величина работоспособности, отнесенная к единице массы рабочего тела, получила название ЭКСЕРГИИ. Данный термин был принят в 1956 г., а вошел в употребление лишь в последнее время.

Если эксергию тепла, выделившегося при сгорании топлива, принять за 10 % и учесть ту долю эксергии, которая уходит в виде потерь работоспособности, то для теплосилового парового процесса примерная диаграмма потоков эксергии представлена на рис. 9.19.

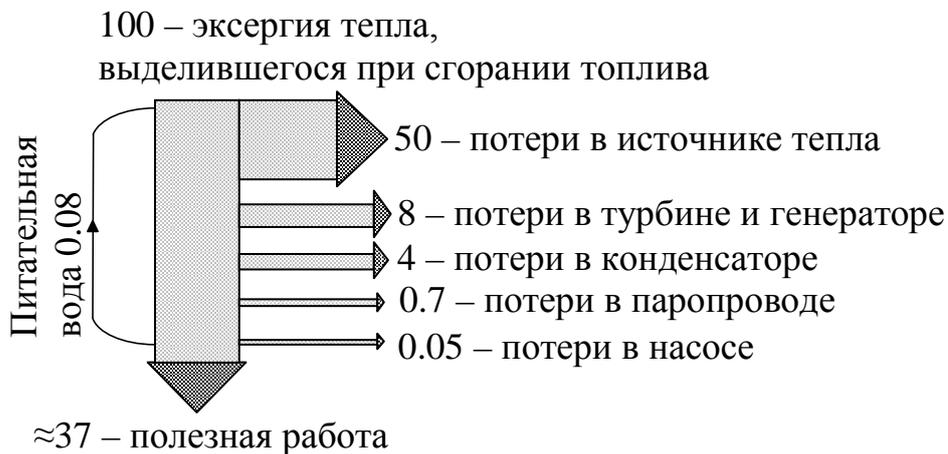


Рис. 9.19. Диаграмма потоков эксергии в процентах

Из диаграммы следует, что наибольшие потери работоспособности имеют место в источнике тепла, где необратимость наиболее велика вследствие переноса тепла от горячего тела к холодному. Величина этих потерь возрастает с увеличением разности температур между топочными газами и рабочим телом. Для уменьшения потерь работоспособности необходимо уменьшить степень необратимости процесса теплообмена в источнике тепла. Это может быть достигнуто уменьшением разности температур источника тепла и рабочего тела. В свою очередь уменьшения этой разности можно добиться двумя путями: уменьшить температуру сгорания топлива или увеличить температуру рабочего тела в процессе подвода тепла. Первый из этих путей не дает желаемого результата, так как в этом случае снижается работоспособность рассматриваемой системы в целом. Повышение температуры подвода рабочего тела выгодно с термодинамической точки зрения. Однако для этого необходимо подогревать рабочее тело после конденсатора.

Снижение потерь работоспособности в турбогенераторе может быть достигнуто путем совершенствования проточной части турбины с уменьшением механических потерь.

Уменьшение потерь работоспособности в конденсаторе связано с уменьшением разности температур конденсирующегося пара и охлаждающей воды, что всегда может быть обеспечено условиями водоснабжения.

Снижение потерь в паропроводе связано с улучшением теплоизоляции и его гидродинамических характеристик.

Потери в насосе малы, и их обычно не учитывают.

Таким образом, рассматриваемые потери тепла и эксергии говорят о том, что КПД тепловых станций составляет 35–4 %, это та энергия, запасенная в топливе, которая может быть использована для превращения в полезную работу.

#### **9.4. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ ЦИКЛЫ**

Из анализа диаграммы основных тепловых потерь при выработке электроэнергии на тепловых электростанциях (рис. 9.18) следует, что большое количество тепла передается холодному источнику (охлаждающей конденсатор воде). Потери этого количества тепла можно уменьшить путем увеличения термического КПД цикла, однако полностью устранить нельзя, так как в соответствии со вторым законом термодинамики передача определенного количества тепла холодному телу является неизбежной. Поскольку устранить передачу тепла холодному источнику в принципе невозможно, то встает вопрос о возможности использования этого тепла для других нужд, например, отопления зданий, использования горячей воды и пара для проведения других технологических процессов.

В обычных конденсаторных паротурбинных установках конденсация пара происходит при температурах, меньших 30 °С. Тепло, отданное охлаждающей воде, в этом случае не может быть использовано для других нужд, так как имеет низкий температурный потенциал.

Для того чтобы иметь возможность использовать это тепло, необходимо повысить давление в конденсаторе, т.е. увеличить температуру, при которой конденсируется пар.

Повышение нижней температуры цикла, очевидно, приведет к уменьшению термического КПД и, следовательно, к уменьшению выработки электроэнергии. Поэтому с точки зрения экономичности собственного цикла такая операция невыгодна. Однако возможность получения тепла для технологических нужд за счет сокращения выработки электроэнергии оказывается экономичной.

Комбинированная выработка электроэнергии и тепла называется ТЕПЛОФИКАЦИЕЙ, а турбины на таких электростанциях называются ТЕПЛОФИКАЦИОННЫМИ ТУРБИНАМИ.

Электростанции, осуществляющие комбинированную выработку электроэнергии и тепла, называются ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЯМИ (ТЭЦ).

Цикл теплофикационной установки приведен на рис. 9.20 в  $T-S$  координатах, где 1–2–3–4–5–6–1 – работа цикла, а  $A-3-2-B$  – тепло, отданное потребителю.

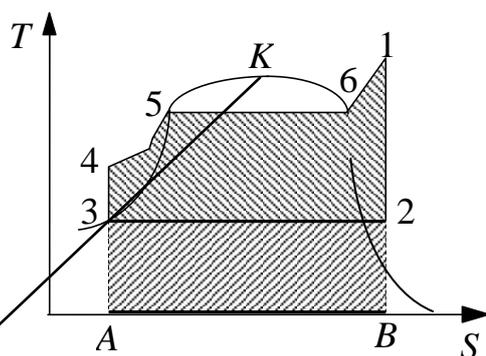


Рис. 9.20. Цикл теплофикационной установки в  $T-S$  координатах

Поскольку для производственных и бытовых нужд требуется вода и пар в относительно широком диапазоне температур и давлений, то применяются турбины различных типов.

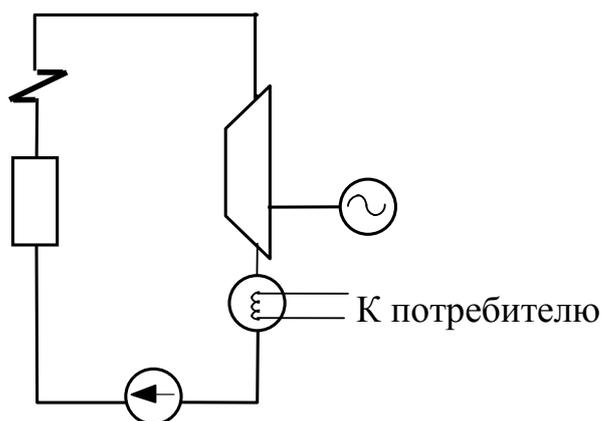


Рис. 9.21. Турбины с ухудшенным вакуумом

1. Турбина с ухудшенным вакуумом. Ее схема приведена на рис. 9.21.

Давление в конденсаторе данной турбины поддерживается таким, чтобы температура насыщения пара была достаточной для нужного нагрева охлаждающей воды в конденсаторе, которая затем идет к потребителю.

2. Турбина с противодавлением представлена на рис. 9.22.

В таких установках конденсатор отсутствует, а отработанный пар из турбины направляется по паропроводу на производство. Конденсат с производства возвращается. Давление пара на выходе из турбины определяется потребностями производства.

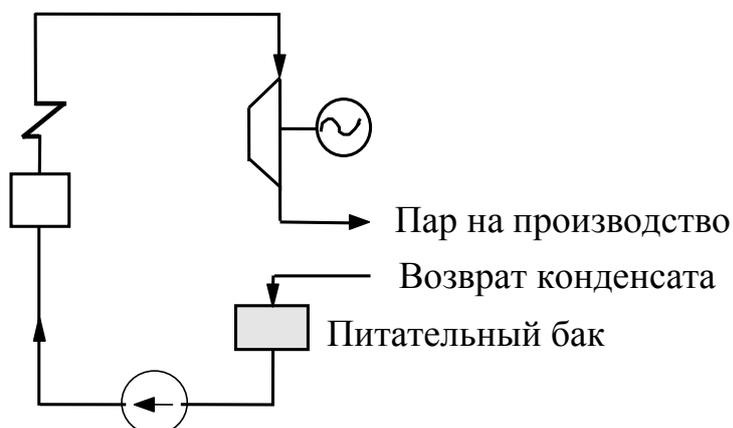


Рис. 9.22. Турбина с противодавлением

3. Турбина с отбором пара изображена на рис. 9.23.

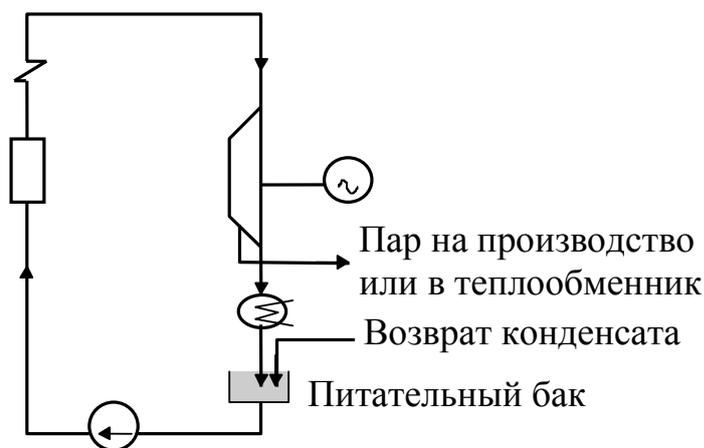


Рис. 9.23. Турбина с отбором пара

В этих турбинах часть пара достаточно высоких параметров отбирается из промежуточных ступеней турбины. Отобранный пар может быть направлен на производство либо в теплообменник, в котором этот пар нагревает воду, используемую для отопления (так называемый теплофикационный отбор). Конденсат с производства или из теплообменника возвращается в питательный бак.

Для характеристики экономичности работы ТЭЦ применяется так называемый коэффициент использования тепла  $K$ , определяемый как отношение суммы полезной работы  $l_3$ , произведенной в цикле (выработанная

электроэнергия), и тепла  $q_2$ , отданного внешнему потребителю, к теплу  $q_1$ , выделившемуся при сгорании топлива:

$$K = \frac{l_3 + q_2}{q_1}. \quad (9.30)$$

Величина  $K$  тем ближе к единице, чем совершеннее установка, чем меньше потери тепла в котлоагрегате и паропроводах, механические и электрические потери.

## 9.5. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК

### 9.5.1. Цикл Брайтона

В газотурбинных установках полезная работа совершается за счет кинетической энергии движущегося с большой скоростью газа. Рабочим телом в этих установках служат продукты сгорания, образующиеся при сжигании топлива в специальных камерах под давлением, а также некоторые газы. Поток, обладающий большой скоростью, создается в результате истечения газа из сопел турбины.

Топливо в газотурбинных установках может сгорать как при постоянном давлении, так и при постоянном объеме. В соответствии с этим газотурбинные установки подразделяют на два типа:

- с подводом тепла при  $p = \text{const}$  ;
- с подводом тепла при  $V = \text{const}$  .

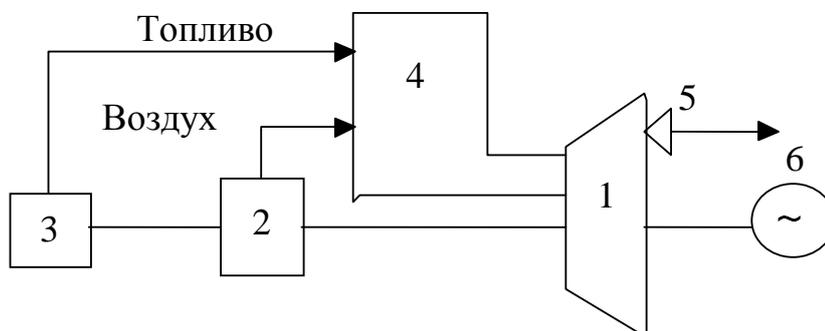


Рис. 9.24. Схема газотурбинной установки

На рис. 9.24 представлена газотурбинная установка, где 1 – турбина, 2 – компрессор, 3 – топливный насос, 4 – камера сгорания, 5 – выпускной патрубок, 6 – генератор.

В настоящее время газовые турбины применяются в авиации, в судовых установках и постепенно внедряются в энергетику.

Рассмотрим принципиальную схему газотурбинной установки со сгоранием при постоянном давлении. Компрессор 2 засасывает воздух из окружающей среды, сжимает его до некоторого требуемого давления и направляет в камеру сгорания 4. Туда же топливным насосом 3 подается топливо. Сгорание топлива происходит при постоянном давлении. Продукты сгорания поступают на лопатки турбины 1, а затем выбрасываются в атмосферу через патрубок 5. Отметим, что насос, компрессор и генератор 6 находятся на общем валу.

Для построения идеализированного цикла такой установки в координатах  $p$ – $V$  обычно полагают:

- цикл является замкнутым, т.е. количество рабочего тела в цикле сохраняется постоянным;
- выход отработанных газов в атмосферу заменяется изобарным процессом отвода тепла к холодному источнику;
- тепло подводится к рабочему телу извне через стенки корпуса установки;
- рабочее тело не изменяет своего состава, является газообразным (воздух) и представляет собой идеальный газ.

Цикл, удовлетворяющий приведенным выше условиям, называют циклом Брайтона, он представлен на рис. 9.25.

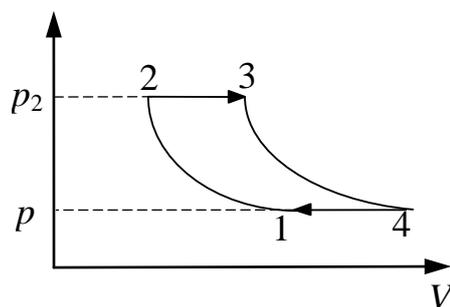


Рис. 9.25. Цикл Брайтона

На рис. 9.25 участок 1–2 соответствует сжатию воздуха в компрессоре, процесс 2–3 – подвод тепла к рабочему телу (соответствует сгоранию топлива в камере), 3–4 отражает адиабатное расширение рабочего тела, при котором совершается работа, 4–1 – изобарный процесс выхода рабочего тела из турбины.

Важно отметить, что процесс сжатия в компрессоре может быть изотермическим, адиабатным и политропическим. В зависимости от этого проанализируем величину термического КПД цикла газотурбинной установки.

### 9.5.2. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении

Рассмотрим изотермический процесс сжатия рабочего тела в компрессоре. Такой цикл в  $T$ - $S$  координатах приведен на рис. 9.26, где участок 2–3 – подвод тепла, процесс 3–4 – адиабатное расширение газа в турбине, 4–1 – отвод тепла в изобарном процессе, 1–2 – отвод тепла в изотермическом процессе сжатия газа.

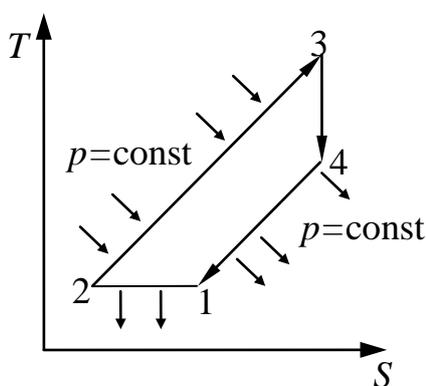


Рис. 9.26. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при  $p = \text{const}$

### 9.5.3. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с адиабатным сжатием в компрессоре

Рассмотрим графически цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с адиабатным сжатием в компрессоре.

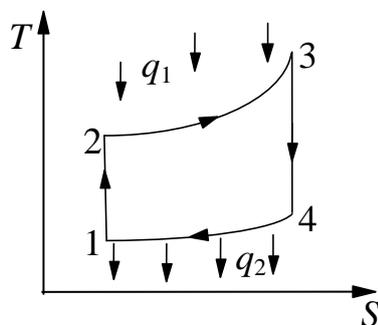


Рис. 9.27. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при  $p = \text{const}$  с адиабатным сжатием в компрессоре

На рис. 9.27 представлен цикл газотурбинной установки, где участок 2–3 – подвод тепла, 3–4 – расширение газа в турбине, 4–1 изобарный процесс отвода тепла, 1–2 – адиабатное сжатие газа в компрессоре.

Рассмотрим эффективность циклов газотурбинной установки и сравним их.

#### 9.5.4. Сравнение эффективности циклов газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении для случаев изотермического и адиабатного сжатия

Проведем такое сравнение при равенстве значений: отношений давлений  $\frac{P_2}{P_1}$  подводимой теплоте  $q_1$ , максимальных температур цикла, а также равенстве давлений на выходе из турбины. Для этого рассмотрим диаграмму обоих циклов в  $T$ – $S$  координатах (рис. 9.28), где: 1–2–3–4–1 – цикл с адиабатным сжатием, 1'–2–3–4–1' – цикл с изотермическим сжатием.

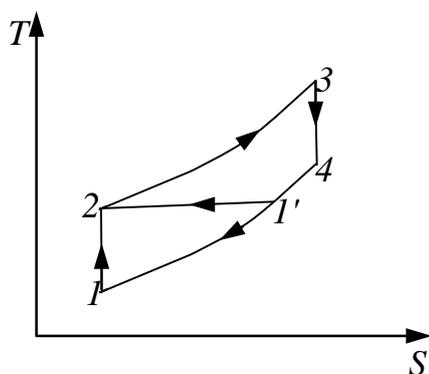


Рис. 9.28. Диаграмма изотермического и адиабатного сжатия в  $T$ – $S$  координатах

Из  $T$ – $S$  диаграммы видно, что работа в цикле с адиабатным сжатием больше, чем работа цикла с изотермическим сжатием, так как работа определяется площадью цикла.

При одном и том же подводимом количестве тепла это приводит к соотношению

$$\eta_T^{\text{ад}} > \eta_T^{\text{изот}}. \quad (9.31)$$

### 9.5.5. Цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с регенерацией тепла

Термический КПД газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении может быть увеличен за счет применения регенерации тепла. В этом случае сжатый воздух поступает из компрессора не сразу в камеру сгорания, а предварительно проходит через воздушный регенератор – теплообменник, в котором он подогревается за счет тепла отработавших газов. Соответственно газы, выходящие из турбины перед выходом их в атмосферу, проходят через теплообменник, где подогревают сжатый воздух.

Схема установки, реализующей данный цикл, представлена на рис. 9.29, где 1 – турбина, 2 – компрессор, 3 – тепловой насос, 4 – камера сгорания, 5 – теплообменник-регенератор, 6 – генератор.

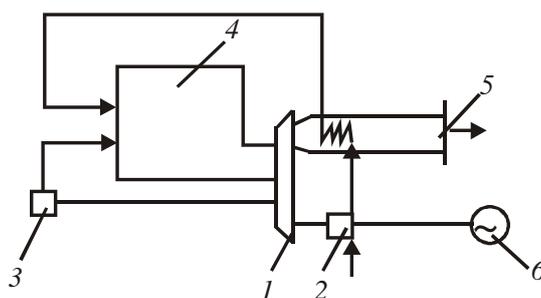


Рис. 9.29. Схема установки с регенерацией тепла

Изобразим цикл газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении с регенерацией тепла на  $p$ - $V$  диаграмме (рис. 9.30).

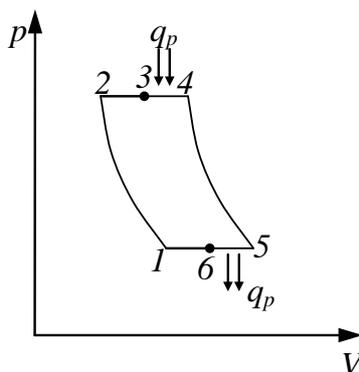


Рис. 9.30. Цикл газотурбинной установки с регенерацией тепла

На приведенной выше диаграмме процесс 1–2 – сжатие воздуха в компрессоре, 2–3 – изобарный подогрев воздуха в регенераторе, участок 3–4 – подвод тепла к телу в камере сгорания, процесс 4–5 – адиабатное расширение

газа в турбине, 5–6 – изобарное охлаждение выходящего газа в регенераторе, участок 6–1 отражает изобарный процесс выхода газа из регенератора в атмосферу,  $q_p$  – тепло, полученное в результате генерации.

### 9.5.6. Газотурбинная установка, работающая по замкнутому циклу

Как отмечалось ранее, рассмотренные циклы газотурбинной установки являются незамкнутыми, так как отработавшие газы выбрасываются в атмосферу, поэтому их рассмотрение в  $p$ – $V$  или  $T$ – $S$  координатах в виде замкнутых линий является условным.

Можно осуществить действительно замкнутый цикл при помощи установки, изображенной на рис. 9.31, где 1 – турбина, 2 – охладитель, 3 – генератор, 4 – компрессор, 5 – камера подвода тепла к рабочему телу.

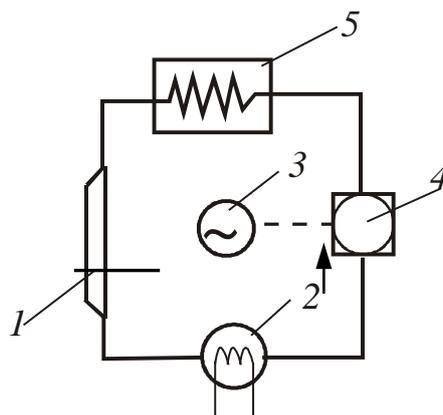


Рис. 9.31. Схема газотурбинной установки, работающей по замкнутому циклу

В такой установке рабочим телом может быть любой газ. В компрессоре рабочее тело сжимается до нужного давления и поступает в камеру, где производится подвод тепла извне. Подвод тепла может осуществляться с помощью сгорания топлива либо с помощью ядерных реакций. Подогрев тела происходит при постоянном давлении. Далее нагретое тело поступает в турбину, где, расширяясь, производит работу. После этого отработавшие газы охлаждаются при постоянном давлении в охладителе до низшей температуры цикла.

Из охладителя рабочее тело снова направляется в компрессор. Таким образом, одна и та же порция газа непрерывно участвует в производстве

работы, а цикл получается замкнутым. В таком цикле можно осуществить и регенерацию тепла.

Цикл такой установки с термодинамической точки зрения подобен рассмотренным ранее циклам газотурбинной установки с подводом тепла при постоянном давлении, поэтому для такого цикла справедливы все рассмотренные выше положения.

Рассмотрим преимущества и недостатки замкнутого цикла перед незамкнутым. Поскольку в установке, работающей по замкнутому циклу, участвует неизменное количество вещества, то это могут быть не только воздух и продукты сгорания топлива, но и любой газ. Термический КПД в циклах с подводом тепла при  $p = \text{const}$  зависит и от показателя адиабаты рабочего тела. Анализ показывает, что с увеличением показателя адиабаты  $\gamma$ , увеличивается КПД цикла. Поэтому замкнутый цикл имеет преимущества, позволяя применять рабочее тело, имеющее максимальное значение показателя адиабаты. Поскольку наибольший показатель адиабаты имеют одноатомные газы, то таким рабочим телом может являться гелий. Кроме того, в замкнутом цикле низшее давление может быть выбрано больше атмосферного, что ведет к значительному уменьшению объема газа, пропускаемого через установку. Также при этом уменьшаются габариты установки и снижаются поверхности нагрева теплообменников.

Все это приводит к определенным преимуществам замкнутого цикла перед незамкнутым. Недостатком является то, что рабочее тело нагревается извне. При этом, как мы видели ранее на примере паротурбинной установки, необратимые потери в камере подвода тепла наиболее велики, что снижает термический КПД цикла.

## 9.6. БИНАРНЫЕ ЦИКЛЫ

Из рассмотрения циклов теплосиловых установок можно сформулировать требования к свойствам наиболее удобного (с термодинамической и эксплуатационной точек зрения) рабочего тела. Эти условия таковы:

1. Рабочее тело цикла должно иметь более высокую критическую температуру при достаточно низком критическом давлении, чем у воды.

2. Свойства рабочего тела также должны быть такими, чтобы высокий термический КПД достигался без перехода к чрезмерно высоким давлениям, которые приводят к большому усложнению установки. Вместе с тем рабочее тело должно быть таким, чтобы его давление насыщения при высшей температуре цикла было не слишком низким; слишком низкое давление насыщения потребует применения глубокого вакуума в конденсаторе, что сопряжено с большими техническими сложностями.

3. Рабочее тело должно быть недорогим; оно не должно быть агрессивным в отношении конструкционных материалов, из которых выполняется теплосиловая установка; оно не должно быть токсичным.

В настоящее время нет рабочих тел, удовлетворяющих этим требованиям в широком температурном интервале. Поэтому можно осуществить цикл, используя комбинацию двух рабочих тел, применяя каждое из них в той области температур, где это рабочее тело обладает преимуществами.

Циклы такого рода называются БИНАРНЫМИ. Схема теплосиловой установки, в которой осуществляется бинарный ртутно-водяной цикл, показана на рис. 9.32.

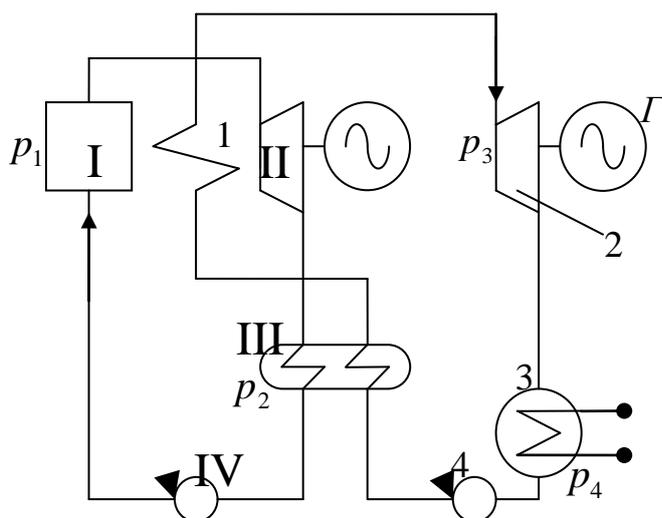


Рис. 9.32. Схема теплосиловой установки с бинарным ртутно-водяным циклом:  
I – ртутный котел; II – ртутная турбина; III – теплообменник (конденсатор-испаритель);  
IV – ртутный насос; 1 – пароперегреватель; 2 – паровая турбина; 3 – конденсатор;  
4 – водяной насос; Г – генератор

В ртутном котле  $I$  к ртути подводится теплота, ртуть испаряется, и сухой насыщенный пар ртути при давлении  $p_1$  поступает в ртутную турбину  $II$ , где он совершает работу, отдаваемую соединенному с этой турбиной электрогенератору  $\Gamma$ . По выходе из турбины отработавший ртутный пар направляется в теплообменник (конденсатор-испаритель)  $III$ , где конденсируется при давлении  $p_2$ , и затем жидкая ртуть насосом  $IV$  подается в котел  $I$ ; в насосе давление ртути повышается от  $p_2$  до  $p_1$ .

Конденсатор-испаритель представляет собой поверхностный теплообменник, в котором конденсирующийся ртутный пар отдает теплоту охлаждающей воде. За счет этой теплоты вода в конденсаторе-испарителе нагревается до кипения и испаряется. Насыщенный водяной пар из конденсатора-испарителя направляется в пароперегреватель 1, размещаемый обычно в газоходе ртутного котла. Перегретый водяной пар при давлении  $p_3$  поступает в паровую турбину 2, соединенную с электрогенератором. Отработавший водяной пар с давлением  $p_4$  конденсируется в конденсаторе 3; затем насос 4 подает воду в конденсатор-испаритель.

$T - S$  диаграмма рассматриваемого бинарного цикла представлена на рис. 9.33.

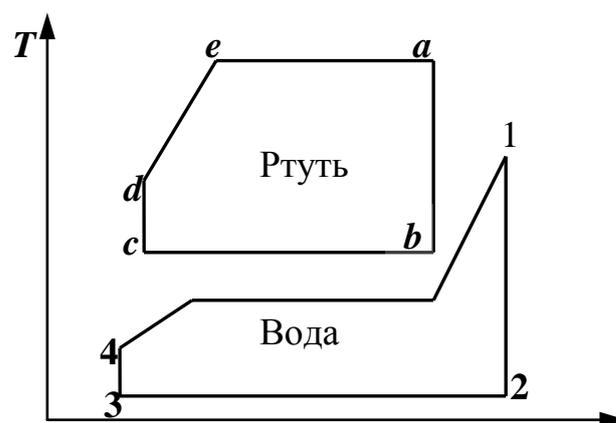


Рис. 9.33.  $T-S$  диаграмма ртутно-водяного цикла:  
 $a-b$  – адиабатный процесс в ртутной турбине;  $b-c$  – отвод теплоты от конденсирующегося ртутного пара в конденсаторе-испарителе;  $c-d$  – процесс в ртутном насосе;  
 $d-e-a$  – изобарный процесс подвода теплоты к ртути в ртутном котле

Пароводяная часть цикла представляет собой обычный цикл Ренкина с перегретым паром. Ртутная надстройка над пароводяным циклом представляет собой цикл Ренкина с влажным паром.

Термический КПД бинарного цикла определяется выражением

$$\eta_{\Gamma} = \frac{m_p l^{\text{PT}} + l^{\text{B}}}{m_p q_1^{\text{PT}} + q_1^{\text{B}}}, \quad (9.32)$$

где  $l^{\text{PT}}$  и  $l^{\text{B}}$  – величина работы, произведенной в ртутной и пароводяной частях цикла, а  $q_1^{\text{PT}}$  и  $q_1^{\text{B}}$  – количество теплоты, подводимой в ртутной и пароводяной частях цикла; значения  $l$  и  $q$ , как обычно, даются в расчете на 1 кг рабочего тела, а различие в количествах рабочего тела в ртутной и пароводяной частях цикла учитывается кратностью циркуляции ртути  $m_p$ , которая равна отношению массы ртути к массе воды.

Важно подчеркнуть, что в бинарном цикле  $q_1^{\text{B}}$  – это теплота, затрачиваемая на перегрев водяного пара, поскольку нагрев воды до кипения и испарения воды осуществляется за счет теплоты, отдаваемой конденсирующимся ртутным паром.

Применение ртутной надстройки над пароводяным циклом позволяет существенно повысить термический КПД цикла, который достигает 0,8–0,85 от значения КПД цикла Карно, работающего в тех же температурных пределах.

## 9.7. ЦИКЛЫ ПАРОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК

Парогазовые установки (ПГУ) представляют собой комбинацию паротурбинной и газотурбинной установок, а термодинамический цикл ПГУ – это комбинированный цикл, состоящий из цикла паротурбинной установки (цикла Ренкина) и цикла газотурбинной установки (цикла Брайтона). Поэтому комбинированный цикл ПГУ также называют циклом Ренкина – Брайтона. Такой цикл является разновидностью бинарных циклов.

В комбинированных циклах ПГУ цикл ГТУ занимает область высоких температур, а цикл Ренкина – область низких температур. Такое взаимное расположение циклов объясняется следующими соображениями. Во-первых,

максимальные температуры газа в современных ГТУ (1250–1500 °С) существенно выше максимальных температур пара (550–600 °С) паротурбинных установок. Во-вторых, теплоту уходящих газов ГТУ, имеющих температуру 400–600 °С, выгоднее использовать в низкотемпературном (паротурбинном) цикле, нежели просто отдавать эту теплоту в окружающую среду при высокой средней температуре.

Наиболее эффективными являются парогазовые установки с котлом-утилизатором. Принципиальная схема такой установки представлена на рис. 9.34.

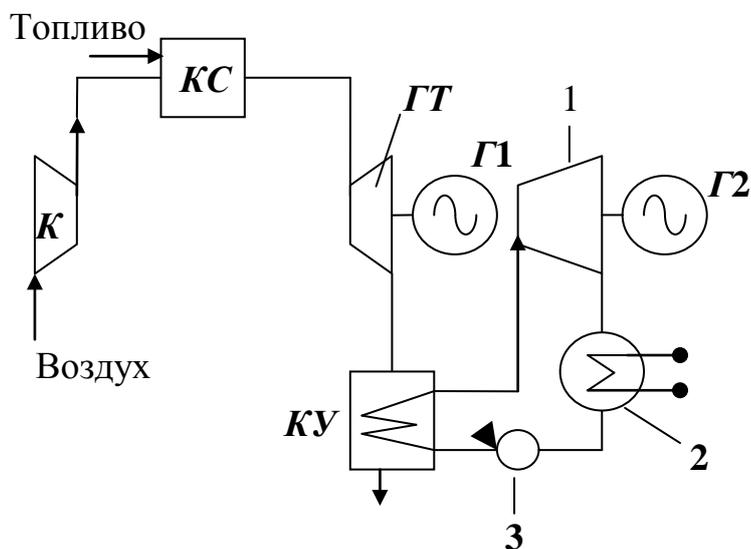


Рис. 9.34. Схема парогазовой установки

Газотурбинная установка включает воздушный компрессор К, камеру сгорания КС, газовую турбину ГТ и электрический генератор Г1. Паротурбинная установка включает паровую турбину 1, конденсатор 2, насос 3 и электрический генератор Г2, а также котел утилизатор КУ, в котором образуется перегретый пар за счет теплоты газов, покидающих газовую турбину. В рассматриваемой установке подвод теплоты от верхнего (горячего) источника осуществляется только в газотурбинном цикле. Подвод теплоты к нижнему циклу осуществляется только за счет теплоты, отведенной от верхнего цикла. Таким образом, комбинированный цикл ПГУ – это бинарный цикл, состоящий из цикла газотурбинной установки (цикла Брайтона) и цикла паротурбинной установки (цикла Ренкина).

На рис. 9.35 приведен термодинамический цикл парогазовой установки.

КПД бинарного парогазового цикла тем больше, чем больше КПД исходных циклов газотурбинной и паротурбинной установок, а также, чем выше КПД котла-утилизатора.

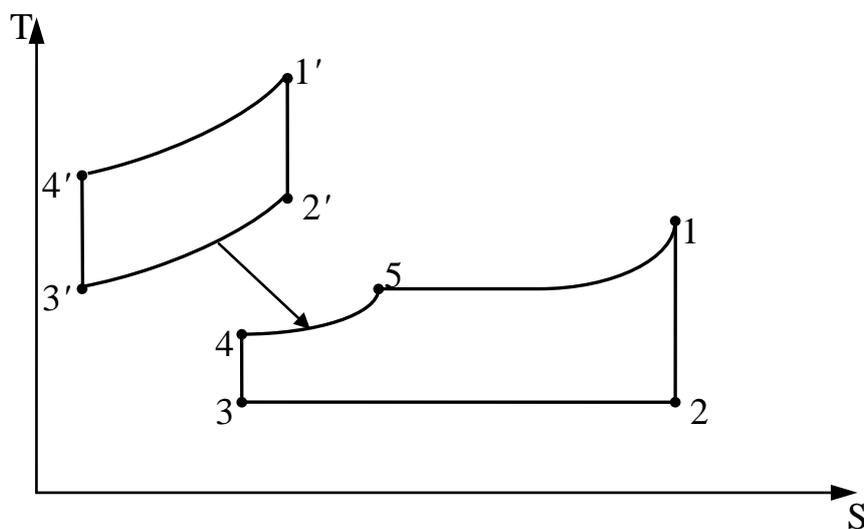


Рис. 9.35. Цикл парогазовой установки:  
 1–2–3–4–5–1 – пароводяной цикл, 1'–2'–3'–4'–1' – газовый; 4–5–1 – передача теплоты от газов к питательной воде в газоводяном подогревателе

Для повышения КПД котла-утилизатора используют котлы-утилизаторы и паровые турбины двух или трех давлений. Для повышения КПД газотурбинной части ПГУ используются способы повышения КПД циклов газотурбинных установок – повышение температуры газа перед газовой турбиной и введение многоступенчатого сжатия и расширения рабочего тела. Для повышения КПД паротурбинной части ПГУ можно применить промежуточный перегрев пара.

Парогазовые установки имеют значения КПД 0,5–0,6.

### 9.8. Цикл МГД-установок

Во второй половине XX столетия в связи с прогрессом в разработках методов получения низкотемпературной плазмы и высокотемпературных конструкционных материалов возник интерес к тепловым установкам с магнетогидродинамическими (МГД) генераторами. В ряде стран были развернуты интенсивные исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию МГД-генераторов для тепловых электростанций. Отнесение МГД-генераторов к устройствам прямого преобразования теплоты в электроэнергию

является в известной степени условным. В самом деле, в этих генераторах теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, расходуется на нагрев рабочего тела, рабочее тело расширяется в сопле, приобретая значительную кинетическую энергию, и только затем эта кинетическая энергия, а также энтальпия рабочего тела преобразуются в канале МГД-генератора в электроэнергию. В этой связи МГД-генераторы правильнее называть устройствами безмашинного преобразования теплоты в электроэнергию, подчеркивая этим то обстоятельство, что в отличие от обычных турбогенераторов в МГД-генераторах отсутствуют движущиеся части. Это отличие является принципиальным преимуществом МГД-генератора, обеспечивающим его большую эффективность.

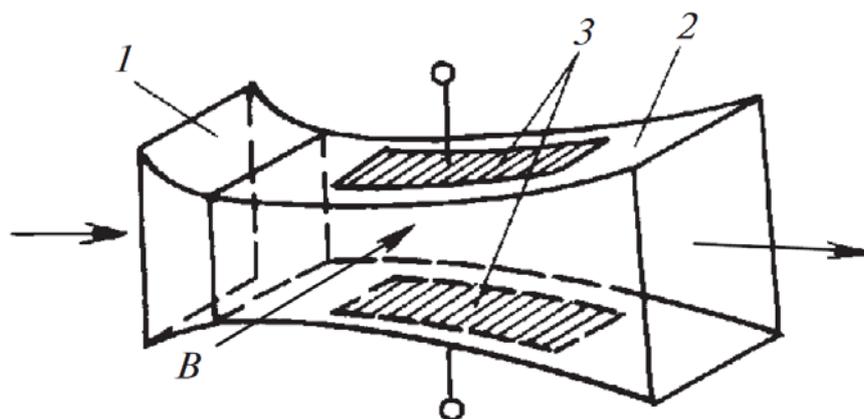


Рис. 9.36. Схема МГД-генератора: 1 – сопло; 2 – канал; 3 – электроды

На рис. 9.36 представлена схема МГД-генератора, принцип действия которого состоит в следующем. Газ, служащий рабочим телом, совместно с небольшим количеством легко ионизирующейся добавки (щелочными металлами, например калием или цезием) нагревается за счет подвода теплоты от горячего источника до столь высоких температур, что частично ионизируется, т.е. переходит в плазменное состояние. В этом состоянии он представляет собой смесь свободных электронов с электрически нейтральными атомами и ионами, т.е. является электропроводящей средой. Затем этот газ расширяется в сопле 1, где приобретает весьма высокую скорость (порядка 1000 м/с) и поступает в канал 2 МГД-генератора. Канал МГД-генератора находится в магнитном поле В (это магнитное поле создается с помощью

специальной магнитной системы), силовые линии которого перпендикулярны направлению скорости потока. При пересечении проводником силовых линий магнитного поля в этом проводнике возникает ЭДС. Поскольку частично ионизированный газ является электропроводящей средой, при движении этого газа в магнитном поле также возникают ЭДС и электрический ток; этот ток течет в направлении, перпендикулярном плоскости, проходящей через векторы скорости газа и индукции магнитного поля. Таким образом, в рабочем объеме МГД-генератора генерируется электроэнергия, отводимая с электродов 3, подключаемых к потребителю электроэнергии. Удельная мощность, вырабатываемая МГД-генератором, пропорциональна величине электропроводности рабочего тела и квадрату скорости рабочего тела в канале.

В МГД-генераторе в электроэнергию преобразуется энергия потока плазмы, движущейся в канале генератора (подобно тому, как в турбогенераторе в электроэнергию преобразуется кинетическая энергия вращения ротора).

Основное преимущество МГД-генератора состоит в том, что он позволяет более эффективно по сравнению с газотурбинными и паротурбинными установками использовать теплоту высокого температурного потенциала, выделяющуюся при сгорании топлива (химического или ядерного). Отсутствие в МГД-генераторе движущихся частей, подобных лопаткам турбины, испытывающих помимо термических огромные механические напряжения, позволяет резко повысить температуру используемого в МГД-генераторе рабочего тела. Температура газа на входе в МГД-генератор, работающий на продуктах сгорания органических топлив, может достигать 2500–2600 °С по сравнению с максимальной температурой 650 °С в паровых и до 1500 °С в газовых турбинах. Благодаря этому значительно возрастает термический КПД теплосилового устройства. Если учесть при этом, что МГД-генератор имеет мало ограничений по сосредоточению больших мощностей в одном агрегате (причем, как показывает детальный анализ, КПД генератора растет с увеличением мощности), то становится очевидной перспективность теплосиловых установок с МГД-генераторами для большой энергетики.

Теплосиловые энергетические установки с МГД-генератором могут выполняться по двум схемам: по схеме открытого цикла и по схеме замкнутого цикла.

Схема МГД-установки, работающей по открытому циклу, представлена на рис. 9.37.

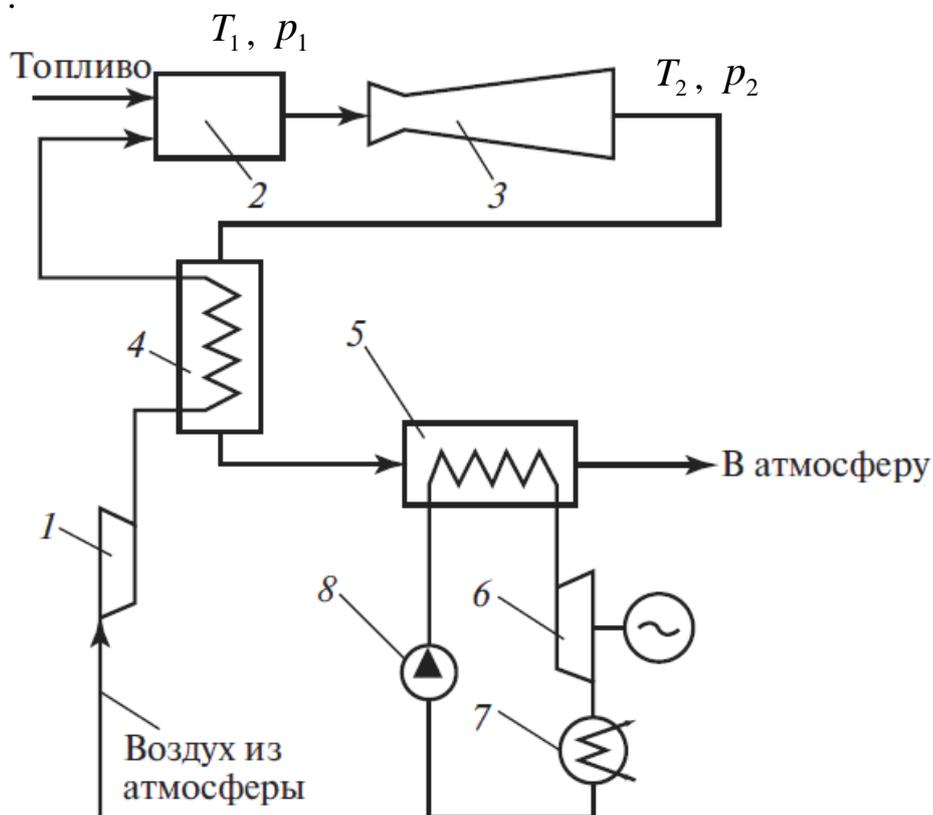


Рис. 9.37. Схема МГД-установки, работающей по открытому циклу: 1 – компрессор; 2 – камера сгорания; 3 – МГД-генератор; 4 – воздухоподогреватель; 5 – парогенератор; 6 – паровая турбина; 7 – конденсатор; 8 – насос

Атмосферный воздух сжимается компрессором 1 до давления  $p_1$  и подается в камеру сгорания 2. В эту же камеру сгорания подается топливо. Сгорание в камере происходит при постоянном давлении  $p_1 = \text{const}$ . Из камеры сгорания горячие продукты сгорания поступают в МГД-генератор 3. Перед МГД-генератором в поток рабочего тела вводится упоминавшаяся выше ионизирующая добавка. В МГД-генераторе рабочее тело – ионизированные продукты сгорания – адиабатно расширяется от состояния с давлением  $p_1$  и температурой  $T_1$  на входе до состояния с давлением  $p_2$  и температурой  $T_2$  на выходе, совершая при этом работу (производя электроэнергию). Продукты сгорания, выходящие из МГД-генератора и имеющие весьма высокую

температуру, превышающую 2000 °С, поступают в регенеративный теплообменник – воздухоподогреватель 4, где они охлаждаются, подогревая воздух, подаваемый в камеру сгорания. Продукты сгорания, выходящие из воздухоподогревателя, имеют еще высокую температуру. Естественно, необходимо эффективно использовать теплоту высокого температурного потенциала. Одним из решений является использование второго, нижнего теплосилового цикла – пароводяного. После воздухоподогревателя продукты сгорания поступают в парогенератор 5, где они отдают теплоту воде, циркулирующей в пароводяном контуре установки. Пар, полученный в этом парогенераторе, поступает в паровую турбину 6, где, расширяясь, производит работу. Затем пар конденсируется в конденсаторе 7, и далее насосом 8 вода направляется снова в парогенератор 5.

Продукты сгорания охлаждаются в парогенераторе 5 примерно до 150 °С. После парогенератора они выбрасываются в атмосферу.

Установка, выполненная по рассмотренной схеме, представляет собой по существу еще одну разновидность бинарных теплосиловых установок.

Цикл МГД-установки, работающей по открытой схеме, изображен на  $T,s$ -диаграмме (рис. 9.38).

Здесь 1–2–3–4–5–6–7–1 – МГД-ступень цикла, а I–II–III–IV–V–I – пароводяная ступень цикла. На этой диаграмме 1–2 – процесс адиабатного сжатия в компрессоре от давления  $p_2$  до давления  $p_1$ ; 2–3–4 – изобара подвода теплоты в цикле при  $p_1 = \text{const}$  (здесь 2–3 – подвод теплоты в регенеративном воздухоподогревателе, а 3–4 – подвод теплоты в камере сгорания); 4–5 – адиабатный процесс расширения с производством работы в МГД-генераторе; 5–6–7–1 – изобарный ( $p_2 = \text{const}$ ) процесс отвода теплоты в цикле; 5–6 – отдача теплоты воздуху в регенеративном теплообменнике 4; 6–7 – отдача теплоты воде в парогенераторе 5; 7–1 – отвод теплоты к холодному источнику (с продуктами сгорания, выбрасываемыми в атмосферу).



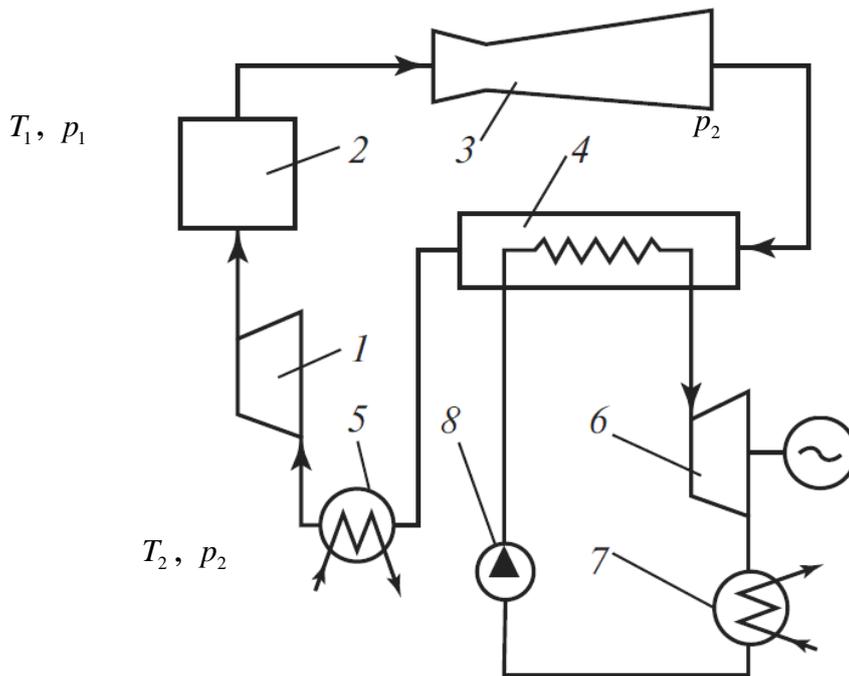


Рис. 9.39. Схема МГД-установки, работающей по замкнутому циклу:  
 1 – компрессор; 2 – ядерный реактор; 3 – МГД-генератор; 4 – парогенератор;  
 5 – теплообменник; 6 – турбогенератор; 7 – конденсатор; 8 – насос

В этой установке рабочее тело сохраняется в контуре неизменным. Это позволяет использовать в качестве рабочего тела любой газ, наиболее подходящий по своим физическим свойствам, а не только воздух и продукты сгорания – единственно возможное рабочее тело в установках открытого цикла. В качестве горячего источника теплоты в замкнутом цикле может быть использован ядерный реактор.

Рабочее тело, сжимаемое компрессором 1 от давления  $p_2$  до давления  $p_1$ , подается в ядерный реактор 2, где нагревается от температуры  $T_2$  до температуры  $T_1$ . Рабочее тело поступает в МГД-генератор 3, в котором, совершая работу, адиабатно расширяется от давления  $p_1$  до давления  $p_2$ . Затем, как и в открытом цикле, рабочее тело поступает в парогенератор 4, где передает теплоту воде – рабочему телу пароводяного контура. Ввиду того, что температура газа на выходе из парогенератора 4 обычно все-таки несколько высока для газа, подаваемого в компрессор, этот газ дополнительно охлаждают в водяном теплообменнике 5. Элементы пароводяного контура, изображенного на рис. 3, те же, что и на рис. 9.36.

Цикл МГД-установки, работающей по замкнутой схеме, изображен в  $T, s$ -диаграмме на рис. 9.40.

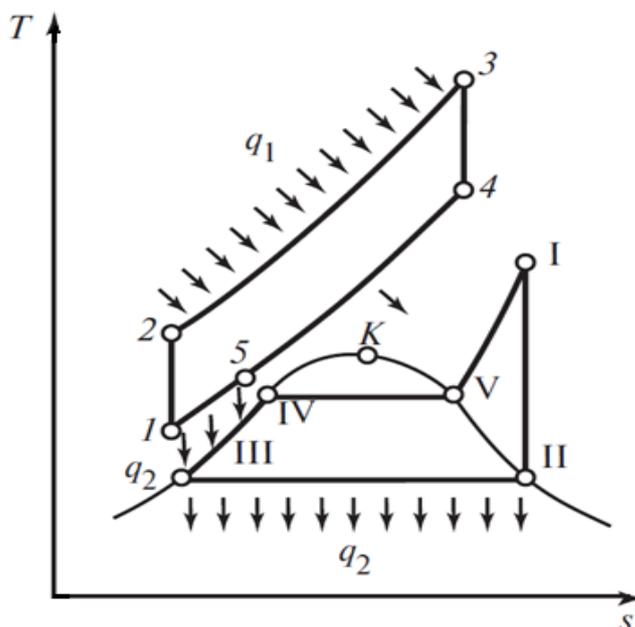


Рис. 9.40. Цикл МГД-установки, работающей по замкнутой схеме

Обозначения в нижней, пароводяной, ступени цикла – те же, что и на рис. 9.37. Что же касается верхней ступени цикла, то здесь 1–2 – адиабатное сжатие в компрессоре; 2–3 – изобарный ( $p_1 = \text{const}$ ) процесс подвода теплоты; 3–4 – адиабатное расширение с отдачей работы в МГД-генераторе; 4–5–1 – изобарный ( $p_2 = \text{const}$ ) процесс отвода теплоты (4–5 – отвод теплоты к пароводяной ступени, 5–1 – отвод теплоты в водяном теплообменнике).

Следует заметить, что в качестве рабочего тела МГД-установки, работающей по замкнутому циклу, удобнее всего использовать аргон или гелий. Эти газы обладают замечательным качеством – при более низких, чем в случае использования продуктов сгорания, температурах они с соответствующими добавками цезия или калия дают возможность иметь большую электропроводность по сравнению с электропроводностью продуктов сгорания. Так, при использовании гелия с добавкой паров цезия в качестве верхней температуры можно выбрать температуру 2000 °С; при этом электропроводность будет такой же, как и для продуктов сгорания при 2500 °С. Это обстоятельство упрощает задачу создания МГД-генератора с применением современных высокотемпературных конструкционных материалов.

Термический КПД МГД-установки, работающей по замкнутому циклу, составляет около 0,65.

Таким образом, замкнутая схема МГД-установки, так же как и открытая, обеспечивает высокое значение термического КПД.

За последние десятилетия был создан ряд МГД-установок, способных работать в импульсном режиме (с длительностью импульса несколько десятков секунд). Что же касается МГД-установок для тепловых электростанций, то сроки их создания будут определяться прогрессом в развитии методов повышения электрофизических характеристик низкотемпературной плазмы, а также прогрессом в разработке высокотемпературных конструкционных материалов с длительным ресурсом работы и в создании магнитных систем (со сверхпроводящей обмоткой) для МГД-генератора.

### **9.9. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК**

Охлаждение тел до температур ниже температуры окружающей среды осуществляется с помощью **ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК**, работающих по обратному тепловому циклу.

Подобно теплосиловой установке холодильная установка включает в себя устройство для сжатия рабочего тела и устройство, в котором происходит расширение рабочего тела (рабочие тела холодильных установок называют **ХЛАДАГЕНТАМИ**); расширение рабочего тела может происходить с совершением полезной работы и без совершения ее, т.е. принципиально необратимо. Машины, применяемые для охлаждения рабочего тела в процессе его расширения с совершением работы, называют **ДЕТАНДЕРАМИ**. Понижение температуры будет достигнуто в том случае, когда расширение происходит адиабатно. Поэтому детандеры снабжаются тщательной теплоизоляцией, с тем, чтобы процесс расширения был по возможности близок к адиабатному. Детандеры подразделяются на поршневые и турбинные. Принципиальная схема поршневого детандера сходна со схемой поршневого двигателя, а схема турбодетандера – со схемой турбины.

Для характеристики эффективности цикла холодильной установки применяется холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l} = \frac{q_2}{q_1 - q_2}, \quad (9.34)$$

где  $q_1$  – теплота, отдаваемая более нагретому телу,  $q_2$  – теплота, отбираемая от тела с меньшей температурой,  $l$  – работа, подведенная в цикл.

Чем выше значение  $\varepsilon$ , тем более эффективен цикл холодильной установки и тем меньшую работу нужно затратить, чтобы отвести от охлаждаемого тела одно и то же количество теплоты  $q_2$ . Все величины отнесены к 1 кг рабочего тела цикла.

Одной из основных характеристик теплосиловых установок является мощность установки. Холодильные установки характеризуются ХЛАДОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ – количеством теплоты, отбираемой от охлаждаемого объекта в единицу времени. Обычно хладопроизводительность измеряется в кДж/ч (или в Вт).

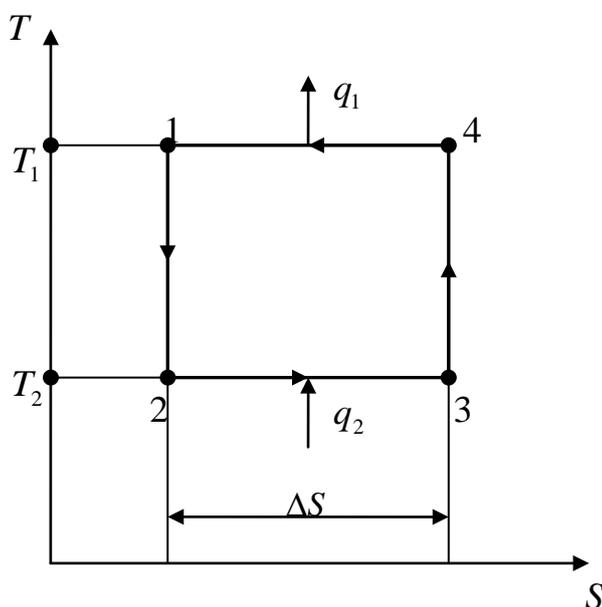


Рис. 9.41. Цикл Карно холодильной установки

Цикл идеальной холодильной установки является обратным обратимым циклом Карно. В этом цикле, осуществляемом между горячим источником с температурой  $T_1$  и холодным источником с температурой  $T_2$ , сжатый

хладагент, состояние которого на  $T-S$  диаграмме (рис. 9.41) изображается точкой 1, обратимо расширяется по адиабате 1–2, производя работу (например, перемещая поршень). Температура хладагента в процессе адиабатного расширения понижается от  $T_1$  до  $T_2$ .

Затем осуществляется изотермическое расширение хладагента (по изотерме  $T_2 = \text{const}$ ), в процессе 2–3, где к хладагенту подводится от холодного источника теплота

$$q_2 = T_2 \Delta S. \quad (9.35)$$

По достижении точки 3 осуществляется адиабатное сжатие хладагента с повышением его температуры от  $T_2$  до температуры  $T_1$ .

Затем осуществляется изотермический ( $T_1 = \text{const}$ ) процесс отвода теплоты от хладагента к верхнему источнику теплоты:

$$q_1 = T_1 \Delta S. \quad (9.36)$$

За счет отвода теплоты удельный объем хладагента уменьшается, и хладагент возвращается в исходное состояние 1.

Поскольку

$$l = q_1 - q_2 = (T_1 - T_2) (\Delta S), \quad (9.37)$$

то из уравнений (9.35) и (9.36) получаем для холодильного коэффициента Карно

$$\varepsilon = \frac{T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (9.38)$$

Холодильные установки по виду хладагентов делятся на две основные группы:

- 1) газовые холодильные установки, в которых хладагент – воздух – находится в состоянии, далеком от линии насыщения;
- 2) паровые холодильные установки, в которых в качестве хладагентов используются пары различных веществ.

Паровые холодильные установки подразделяются на парокompрессионные, парожеткторные и абсорбционные.

Отдельную группу составляют термоэлектрические холодильные установки, в которых отсутствует хладагент.

### 9.9.1. Цикл воздушной холодильной установки

Схема воздушной холодильной установки приведена на рис. 9.42.

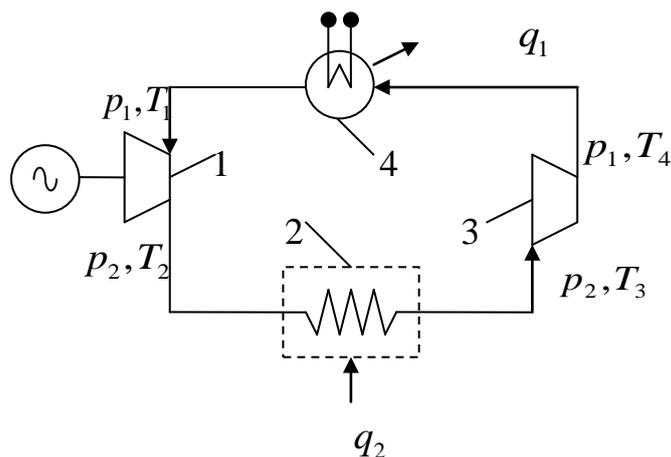


Рис. 9.42. Схема воздушной холодильной установки

Хладагент (воздух) расширяется в детандере 1 от давления  $p_1$  до давления  $p_2$ , совершая работу отдаваемую детандером внешнему потребителю. Воздух, охлажденный в результате процесса адиабатного расширения в детандере от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , поступает в охлаждаемый объем 2, из которого он отбирает теплоту. Процесс передачи теплоты от охлаждаемого объема к воздуху происходит при постоянном давлении воздуха. Отвод теплоты из охлаждаемого объема возможен только в том случае, если температура воздуха в течение всего изобарного процесса отбора теплоты будет меньше, чем температура охлаждаемого объема. В принципе температура воздуха  $T_3$  на выходе из охлаждаемого объема может сравняться с температурой охлаждаемых тел; на практике она же всегда немного ниже этой температуры. По выходе из охлаждаемого объема воздух направляется в компрессор 3, где его давление повышается от  $p_2$  до  $p_1$  (при этом температура возрастает от  $T_3$  до  $T_4$ ). Сжатый воздух поступает в охладитель 4. Охладитель

представляет собой теплообменник поверхностного типа, в котором температура воздуха снижается вследствие отдачи теплоты охлаждающей воде циркулирующей через охладитель.

Цикл воздушной холодильной установки в  $T-S$  диаграмме представлен на рис. 9.43.

Если считать воздух идеальным газом с постоянной теплоемкостью, то теплота  $q_2$ , полученная воздухом из охлаждаемого объема в изобарном процессе 2–3, равна:

$$q_2 = c_p(T_3 - T_2), \quad (9.39)$$

а теплота, отдаваемая воздухом охлаждающей воде в охладителе в изобарном процессе 4–1, равна:

$$q_1 = c_p(T_4 - T_1). \quad (9.40)$$

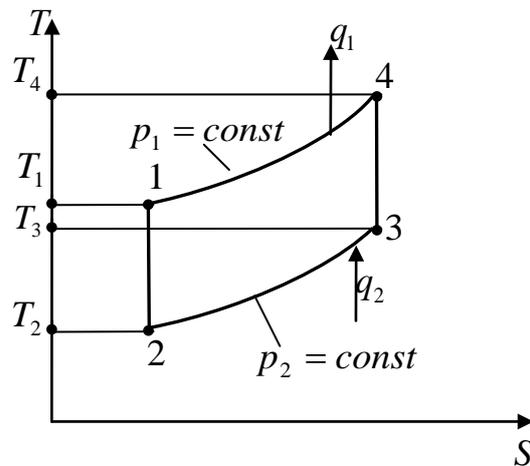


Рис. 9.43.  $T, s$ -диаграмма цикла воздушной холодильной установки:

1–2 – процесс адиабатного расширения воздуха в детандере; 2–3 – изобарный процесс отвода тепла из охлаждаемого объема; 3–4 – процесс адиабатного сжатия воздуха в компрессоре; 4–1 – изобарный процесс в охладителе

Холодильный коэффициент цикла воздушной холодильной установки равен:

$$\varepsilon = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{T_3 - T_2}{(T_4 - T_1) - (T_3 - T_2)} = \frac{1}{\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} - 1}. \quad (9.41)$$

Для адиабатных процессов 1-2 и 3-4 используя уравнение  $pV^\gamma = const$  в виде

$$pV^\gamma = p \left( \frac{RT}{p} \right)^\gamma = \frac{R^\gamma T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = const \quad (9.42)$$

или

$$\frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = const, \quad (9.43)$$

можно записать

$$\frac{T_4}{T_3} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{и} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (9.44)$$

Следовательно

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (9.45)$$

Тогда

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_4 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (9.46)$$

так как  $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$ .

Тогда холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{1}{\left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}. \quad (9.47)$$

Он зависит только от отношения давлений.

Рассматриваемый цикл называется циклом Лоренца. Такие установки не получили широкого распространения ввиду малого значения холодильного коэффициента при больших перепадах давления и сложности конструкции.

### 9.9.2. Цикл парокомпрессионной холодильной установки

Осуществить в установке подвод и отвод тепла по изотермам удастся в том случае, если в качестве хладагента используется влажный пар легкокипящей жидкости, т.е. жидкости, у которой температура кипения при атмосферном давлении меньше температуры окружающей среды ( $t \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Схема холодильной установки представлена на рис. 9.44, а  $T$ - $S$  диаграмма на рис. 9.45.

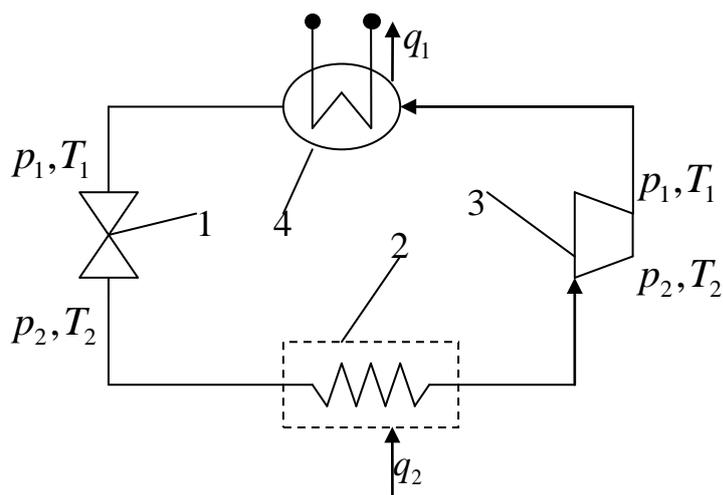


Рис. 9.44. Схема парокомпрессионной холодильной установки

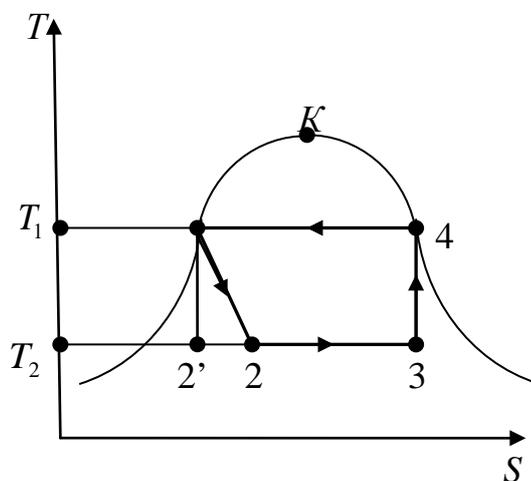


Рис. 9.45.  $T$ - $S$  диаграмма цикла парокомпрессионной холодильной установки

Сжатый адиабатно в компрессоре 3 до давления  $p_1$  влажный пар поступает в охладитель (конденсатор) 4, где за счет отдачи теплоты охлаждающей воде происходит конденсация пара по изобаре-изотерме 4–1. Из конденсатора выходит жидкость в состоянии насыщения, соответствующем точке 1 на  $T$ ,  $s$ -диаграмме.

Вместо процесса расширения с отдачей внешней работы в детандере, в данной установке используется процесс расширения без отдачи внешней работы, т.е. процесс дросселирования, который сопровождается ростом энтропии дросселируемого вещества. Для этого жидкость при температуре  $T_1$  направляется в дроссельный вентиль 1, где дросселируется до давления  $p_2$ . Из вентиля выходит влажный пар при температуре  $T_2$  с малой степенью сухости. Необратимый процесс дросселирования в вентиле условно изображен на диаграмме линией 1–2 (если вместо дроссельного вентиля применять детандер, то вместо процесса 1–2 был бы процесс 1–2'). Затем пар направляется в помещенный в охлаждаемом объеме испаритель 2, где за счет теплоты, отбираемой от охлаждаемых тел, содержащаяся во влажном паре жидкость испаряется. Изобарно-изотермический процесс подвода теплоты к хладагенту в испарителе от охлаждаемого объема изображается линией 2–3.

Из испарителя пар высокой степени сухости направляется в компрессор, где он адиабатно сжимается от давления  $p_2$  до давления  $p_1$  (линия 3–4), в результате степень сухости пара возрастает. Затем пар направляется в конденсатор 4, и цикл замыкается.

Такого рода установка называется парокompрессионной, т.к. в ней сжатие влажного пара осуществляется с помощью компрессора.

КПД холодильного цикла парокompрессионной установки выше, чем у воздушной холодильной установки. Следовательно, парокompрессионная установка при малом интервале температур более совершенна, чем воздушная холодильная установка.

Основные требования, предъявляемые к хладагентам парокompрессионных установок:

- 1) интервал температур, в котором осуществляется цикл, должен лежать между критической и тройной точками этого вещества;
- 2) необходимо чтобы в этом интервале температур давление было не слишком низким и не слишком высоким.

### 9.9.3. Пароэжекторная холодильная установка

Производство искусственного холода с помощью пароэжекторных машин осуществляется с затратой тепловой энергии. Рабочим веществом и одновременно теплоносителем может быть вода. Принципиальная схема пароэжекторной установки приведена на рис. 9.46.

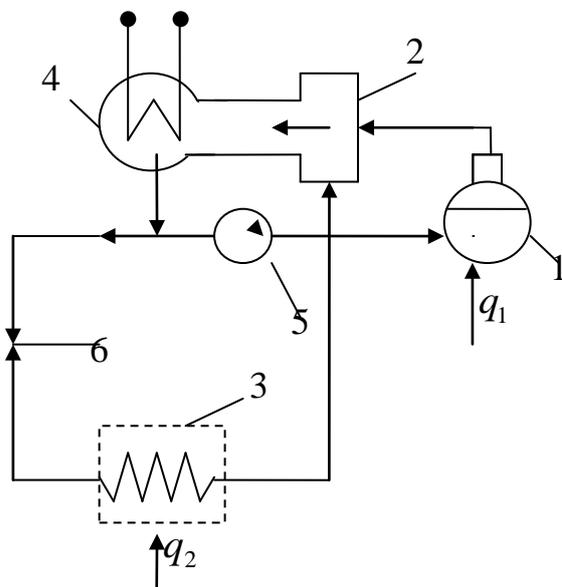


Рис. 9.46. Схема пароэжекторной холодильной установки

Охлаждение воды в испарителе достигается в процессе кипения воды под вакуумом (абсолютное давление кипения составляет несколько миллиметров ртутного столба). При столь низких давлениях температура кипения воды составляет 5–8 °С.

Основными частями являются паровой котел 1, эжектор 2, испаритель 3, конденсатор 4, насос 5, дроссельный вентиль 6. Эжектор состоит из сопла, камеры смешения и диффузора.

При работе пароэжекторной холодильной машины в паровом котле вырабатывается пар, за счет подведенной извне теплоты, который поступает в камеру сжижения эжектора. Сюда же поступает пар из испарителя. При истечении пара в эжекторе потенциальная энергия пара преобразуется в кинетическую, и давление в камере смешения и в испарителе понижается.

В расширяющейся части диффузора вследствие снижения скорости движения пара происходит сжатие смеси до давления в конденсаторе. В конденсаторе пар охлаждается водой и конденсируется.

При выходе из конденсатора вода разделяется на два потока: часть ее подается в испаритель через дроссельный вентиль, где происходит падение давления и температуры, а основное количество с помощью насоса перекачивается в паровой котел для выработки рабочего пара.

Пароэжекторные холодильные машины применяются для охлаждения воды в различных производствах и в установках кондиционирования воздуха. Машины изготавливаются холодопроизводительностью от 300 тыс. до 2 млн Вт. Диаграмма цикла пароэжекторной холодильной установки приведена на рис. 9.47.

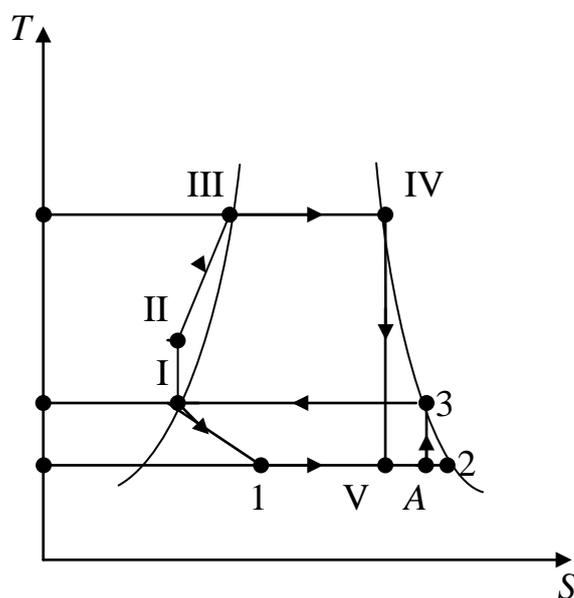


Рис. 9.47.  $T-S$  диаграмма цикла пароэжекторной холодильной установки

Здесь цикл можно условно представить в виде двух циклов: цикл совершаемый паром в контуре котел – эжектор – конденсатор и в контуре дроссельный вентиль – испаритель – эжектор – конденсатор – дроссельный вентиль.

Для цикла, совершаемого в контуре котел – эжектор – конденсатор – котел: I–II – процесс повышения давления воды в насосе; II–III–IV – процесс подвода теплоты в котле по изобаре; IV–V – процесс расширения пара в сопле эжектора. Пар расширяется в сопле до определенного давления (точка V) и смешивается с паром того же давления, поступившим в эжектор из испарителя (точка 2). В результате получается пар промежуточной степени влажности

(точка А). А–3 – повышение давления обоих потоков пара в диффузоре эжектора; 3–I – процессу конденсации этого пара в конденсаторе установки.

Для контура дроссельный вентиль – испаритель – эжектор – конденсатор – дроссельный вентиль I–1 – процесс адиабатного дросселирования воды; 1–2 – изобарно-изотермический процесс подвода тепла в испарителе; 2–А – смешение с паром предыдущего контура (точка А). Затем процессы А–3 и 3–I.

Поскольку в цикле установки работа извне не подводится, а используется теплота, подводимая в котле, то эффективность цикла такой установки характеризуется коэффициентом теплоиспользования (холодильным коэффициентом):

$$\varepsilon = \frac{q_2}{q_1}, \quad (9.48)$$

где  $q_2$  – теплота, отводимая в охлаждаемом объеме, а  $q_1$  – теплота, подводимая в котле.

#### **9.9.4. Абсорбционная холодильная установка**

Температура кипения бинарного раствора при постоянном давлении зависит от состава раствора: она будет тем выше, чем больше доля компонента с более высокой температурой кипения. При этом пар, получающийся при кипении, будет обладать иным составом, чем находящийся с ним в равновесии раствор; пар будет более богат низко кипящим компонентом.

В установке (рис. 9.48) используется эффект абсорбции пара жидким раствором аммиака в воде, который обладает свойством поглощать пар раствора одного состава жидким раствором другого состава даже в том случае, когда температура жидкости выше температуры пара.

В качестве хладагента применяют влажный пар аммиака.

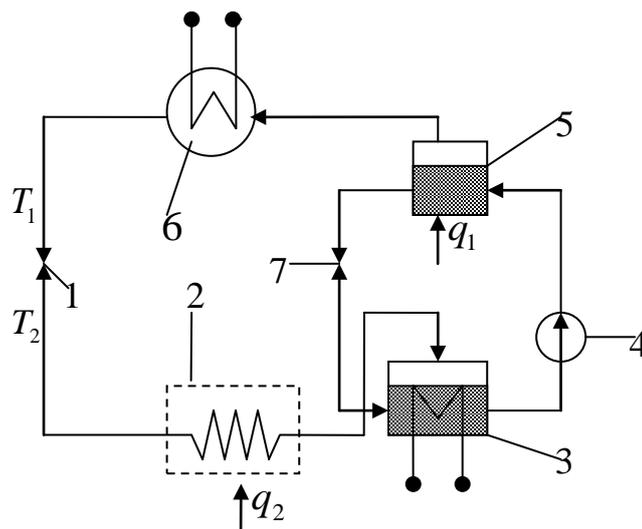


Рис. 9.48. Схема абсорбционной холодильной установки

Жидкий насыщенный аммиак дросселируясь в редукционном вентиле 1, охлаждается от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ . Затем влажный пар аммиака поступает в испаритель 2, где степень сухости пара увеличивается за счет притока теплоты  $q_2$  от охлаждаемого объема. Сухой насыщенный пар аммиака при температуре поступает в абсорбер 3, куда подается также раствор аммиака в воде через вентиль 7. Этот раствор абсорбирует пар аммиака; теплота абсорбции, выделяющаяся при этом, отводится охлаждающей водой. Концентрация аммиака в растворе увеличивается. С помощью насоса 4 раствор подается в генератор аммиачного пара 5, где за счет теплоты подводимой от внешнего источника, происходит испарение раствора. Выделяющийся при этом пар, более богатый аммиаком, чем раствор, из которого он получается, поступает в конденсатор 6, где конденсируется и жидкий аммиак в состоянии насыщения направляется в редукционный вентиль 1. Из парогенератора 5 выходит обедненный аммиаком раствор, который дросселируется в редукционном вентиле 7 (температура раствора практически не меняется) и затем поступает в абсорбер 3, где обогащается аммиаком.

Коэффициент теплоиспользования абсорбционной установки определяется:

$$\varepsilon = \frac{q_2}{q_1}, \quad (9.49)$$

где  $q_2$  – теплота, отводимая из охлаждаемого объема, а  $q_1$  – теплота, подводимая в генераторе аммиачного пара.

### 9.9.5. Цикл термоэлектрической холодильной установки

Термоэлектрический метод охлаждения основан на использовании эффекта Пельтье. Сущность этого эффекта заключается в том, что если в термоэлектрической цепи, состоящий из двух разнородных материалов (металлы, полупроводники), пропускается ток от внешнего источника, то один из спаев цепи поглощает теплоту, а другой ее выделяет (рис. 9.49).

Если поместить спай, поглощающий теплоту, в охлаждаемый объем (температура спаев  $T_2$ ), а спай, выделяющий теплоту, в область более высокой температуры ( $T_1$ ), то получается термоэлектрическая холодильная установка.

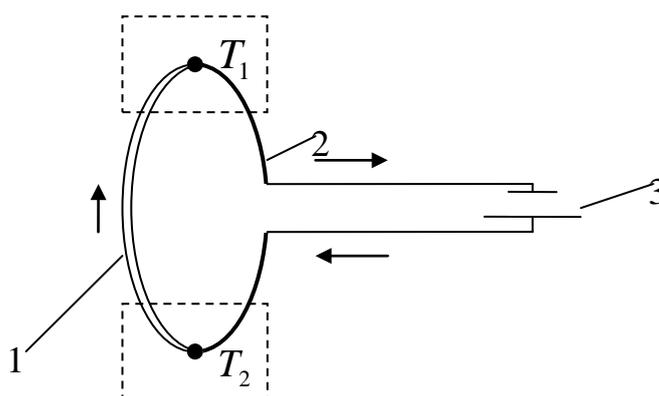


Рис. 9.49. Схема термоэлектрической холодильной установки: 1, 2 – разнородные металлы; 3 – источник постоянного тока

Цикл термоэлектрической холодильной установки представляет собой обратный цикл Карно, т. к. отвод теплоты из охлаждаемого объема происходит при постоянной температуре  $T_2$ , а отдача теплоты горячему источнику – также при постоянной температуре  $T_1$ .

Холодильный коэффициент такой установки равен:

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (9.50)$$

Применение полупроводниковых термоэлементов позволяет получить значение  $\varepsilon$  на 1–2 порядка больше, чем в случае металлических термоэлементов.

В действительности работа термоэлектрической холодильной установки сопровождается необратимыми потерями двух типов: во-первых, распространение тока по проводнику сопровождается неизбежными джоулевыми потерями и, во-вторых, по проводникам, из которых составлена цепь, непрерывно перетекает теплота от горячего спая к холодному за счет теплопроводности.

Термоэлектрические холодильные установки термодинамически весьма несовершенны. Однако благодаря простоте устройства и надежности в работе они получили определенное распространение в качестве небольших холодильных установок, которые используются в космической технике.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Базаров И.П. Заблуждения и ошибки в термодинамике / И.П. Базаров. – М. : Едиториал УРСС, 2003. – 120 с.
2. Базаров И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – СПб. : издательство «Лань», 5-е изд., 2010. – 384 с.
3. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика: учеб. пособие. В 3 т. Т.1. Теория равновесных систем: Термодинамика / И.А. Квасников. – 2-е изд. М. : Едиториал УРСС, 2002. – 240 с.
4. Кириллин В.А. Техническая термодинамика для вузов / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Издательский дом МЭИ, 2008. – 496 с.
5. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М. : Наука, 1968. – 720 с.
6. Кубо Р. Термодинамика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1970. – 304 с.
7. Кудинов В.А. Техническая термодинамика: учеб. пособие для втузов / В.А. Кудинов, Э.М. Карташов. – 5-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2007. – 261 с.
8. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: учеб. пособие. В 10 т. Т.1. Механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 5-е изд. М. : Физматлит, 2002. – 224 с.
9. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: учеб. пособие. В 10 т. Т.5. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 5-е изд. М. : Физматлит, 2002. – 616 с.
10. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг. – М. : Мир, 1974. – 846 с.
11. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики / Л.В. Радушкевич. М. : Просвещение, 1971. – 288 с.
12. Термодинамика: Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин / Отв. ред. И.И. Новиков. – М. : Наука, 1984.

**Учебное электронное текстовое издание**

Николаев Герман Петрович  
Лойко Арнольд Эрлихович

## **ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Редактор *Я.О. Смирнова*  
Компьютерная верстка *А.А. Гоглачева*  
Подготовка к публикации *Н.В. Лутовой*

Рекомендовано Методическим советом  
Разрешен к публикации 18.12.2013  
Электронный формат – pdf  
Объем 13,03 уч.-изд. л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ  
<http://www.ustu.ru>