

Н.И. БЕЛОКОНЬ

ТЕРМОДИНАМИКА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА

1954

ЛЕНИНГРАД

Изложение принципиальных положений термодинамики, в публикуемом труде проф. Н. И. Белоконь имеет ряд существенных особенностей сравнительно с общепринятыми построениями курса термодинамики; математическое выражение первого начала и расчетные равенства термодинамики обобщены для обратимых и необратимых процессов: принципы существования и возрастания энтропии, составляющие содержание второго начала классической термодинамики, разделены, причем принцип существования энтропии получил независимое обоснование на базе нового постулата автора и введен под названием второго начала термостатики; дан ряд новых дифференциальных соотношений между параметрами состояния тел; разработаны термодинамические основы теории предельных состояний тел и др.

Издательство, выпуская в свет книгу, полагает, что критические отзывы читателей будут содействовать развитию новых принципиальных положений термодинамики, предложенных автором.

Книга рассчитана на научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов теплофизических специальностей высших учебных заведений.

—

Автор БЕЛОКОНЬ НИКОЛАЙ ИОВИЧ

ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор А.М. Литвин

Технический редактор Л.М. Фридкин

Сдано в набор 5/VI - 1953г.

Подписано к печати 13/IX-1954 г.

Бумага 60 X 92 1/32

26 печ. л.

Уч.-изд. л. 27

T-06023

Тираж 4000 экз.

Цена 14р.50к.

Заказ178

Типография Госэнергоиздата. Москва, Шлюзовская наб., 10

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу классической термодинамики составляют ее первое и второе начала, первичные математические выражения которых были получены примерно 100 лет назад.

Первое начало термодинамики является математическим выражением закона сохранения энергии. Основным и неизменным подтверждением закона сохранения энергии служат результаты многовекового опыта познания природы. Попытки прямого отрицания закона сохранения энергии давно уже прекращены, однако, еще в недалеком прошлом имели место попытки ограничительного толкования этого принципа: закон сохранения энергии предполагался верным лишь в статистическом смысле слова, т.е. при большом числе элементарных процессов, например в условиях изменения состояния атома, закон сохранения энергии не считался неизменно обязательным. В настоящее время попытки ограничительного толкования закона сохранения энергии, как и попытки прямого его отрицания, убедительно опровергнуты, и нет никаких сомнений, что закон сохранения энергии действителен в условиях любых процессов, протекающих в природе.

Второе начало классической термодинамики формулируется как объединенный принцип существования и возрастания некоторой функции состояния вещества — энтропии. Принципы существования и возрастания энтропии по своему содержанию и научной значимости весьма различны и неравноценны.

Принцип существования энтропии приводит к выводу весьма важных общих дифференциальных соотношений термодинамики, устанавливающих связь между различными функциями состояния вещества. Эти дифференциальные соотношения являются контрольными или исходными соотношениями в изучении физических свойств тел и в построениях абсолютной термодинамической шкалы температур и их научное значение трудно переоценить.

Принцип возрастания энтропии формулируется как утверждение о необратимом течении непосредственно наблюдаемых в природе явлений: во всех случаях изменения состояния изолированных систем энтропия этих систем возрастает. Принцип возрастания энтропии используется главным образом в исследованиях равновесий термодинамических систем и в определении направления течения физических процессов, химических реакций и т.п., причем результаты всякого исследования на основе принципа возрастания энтропии выражаются в форме неравенств.

В основу построения второго начала классической термодинамики как объединенного принципа существования и возрастания энтропии в явном виде полагается лишь постулат о необратимом характере некоторых явлений природы: Р. Клаузиус в качестве явной предпосылки (постулата) использует утверждение о необратимости прямого теплообмена между телами, М. Планк — утверждение о необратимости превращений работы в тепло путем трения и т.п.

Мысль о необходимости разделения принципов существования и возрастания энтропии приводит к задаче независимого обоснования этих принципов, так как подобное разделение может быть в научном отношении оправдано лишь при неперменном условии независимого обоснования разделяемых принципов, причем должна быть также доказана незакономерность совмещенного обоснования обоих принципов.

Некоторые особенности построений основных принципов классической термодинамики и введение лишних предпосылок (в частности, введение условия обратимости вместо необходимого и достаточного условия равновесного течения процессов в построении первого начала термодинамики, использование постулатов необратимости в обосновании принципа существования энтропии и т. п.) привели к существенным ограничениям: *аналитические равенства классической термодинамики действительны лишь для обратимых процессов.*

Основу термодинамики составляет закон сохранения энергии. Высокая степень общности этого закона дает основания для постановки вопроса о необходимости уменьшения числа ограничивающих условий в обосновании и применении расчетных соотношений термодинамики. Руководствуясь этими соображениями, автор поставил перед собой задачу построения курса термодинамики на основе обобщенного выражения первого начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. В результате предлагаемый курс имеет ряд особенностей сравнительно с общепринятыми курсами классической термодинамики:

1. Пересмотрены аксиомы (постулаты) термодинамики и определения основных термодинамических величин.

2. Выражения основных принципов и расчетные уравнения термодинамики обобщены в форме равенств для обратимых и необратимых процессов. В основу соответствующих построений положено аналитическое выражение первого начала термодинамики, обобщенное для обратимых и необратимых процессов путем введения понятия приведенного теплообмена как суммы количеств тепла внешнего и внутреннего теплообмена ($Q = Q^* + Q^{**}$); введены также понятия возникновения и распределения термодинамической работы, в связи с чем изменения кинетической энергии и энергии положения рабочего тела (системы) в поле тяготения исключены из состава независимых слагаемых первого начала термодинамики.

3. Основные аналитические уравнения термодинамики даны в общей форме для любых тел и систем тел соответственно общему выражению термодинамической работы как суммы произведений обобщенных сил и обобщенных перемещений (деформаций) и общему выражению изменения внутренней энергии тел и систем тел.

4. В порядке прямого развития первого начала термодинамики, без каких-либо

дополнительных предпосылок (постулатов), получен принцип существования энтропии двухфазовых систем.

5. На основе определения свойств простейших термодинамических систем осуществлено построение принципа существования энтропии простых тел, состояние которых характеризуется значениями двух независимых переменных — функций состояния простого тела (координаты термодинамической работы или деформационная координата и температура).

6. Второе начало классической термодинамики разделено на два независимых принципа: принцип существования и принцип возрастания энтропии. Необходимость разделения мотивируется прежде всего различием содержания обоих принципов: принцип существования энтропии характеризует свойства вещества, а принцип возрастания энтропии — преимущественное направление течения наблюдаемых в природе необратимых явлений; кроме того, право и, необходимость разделения подтверждены различием исходных постулатов и схем обоснования принципов существования и возрастания энтропии.

Принцип существования энтропии и абсолютной температуры, получивший независимое обоснование и обобщенно выраженный в форме равенства для обратимых и необратимых процессов, назван «вторым началом термостатики». В качестве основной предпосылки (постулата) построения второго начала термостатики принят постулат о невозможности одновременного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно — от тел менее нагретых к телам более нагретым (первая формулировка) или о невозможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу и работы в тепло (вторая формулировка); постулат второго начала термостатики является частным выражением принципа причинной связи явлений природы.

Принцип возрастания энтропии, имеющий в качестве исходной предпосылки независимого обоснования один из постулатов необратимости (постулат необратимости прямого теплообмена как указание наблюдаемого направления самопроизвольного перехода тепла, или постулат необратимости превращений работы в тепло путем трения), назван «вторым началом термодинамики», что в наибольшей мере соответствует характеру постулатов и содержанию второго начала классической термодинамики как статистического закона.

Необходимость принятого состава постулатов и независимого обоснования принципов существования энтропии (второе начало термостатики) и возрастания энтропии (второе начало термодинамики) подтверждена исследованием особенностей общего математического выражения первого начала термодинамики (исследования интегрируемости выражений приведенного теплообмена как дифференциальных полиномов) и исследованием особенностей известных построений второго начала классической термодинамики (методы Р. Клаузиуса, В. Томсона, Н. Шиллера — К. Каратеодори, М. Планка и др.). В частности, анализ

методов обоснования принципа существования энтропии показал, что построения принципа существования энтропии в рамках второго начала классической термодинамики на основе постулатов необратимости ошибочны и содержат ряд неявных, совершенно нестрогих допущений (например, Р. Клаузиус ошибочно использует постулат необратимости в доказательстве теоремы Карно, неявно использует некоторые следствия принципа существования энтропии в качестве предпосылок обоснования этого принципа при выводе интеграла Клаузиуса, вводит постулат о возможности существования идеальных газов, подчиняющихся закону Джоуля и уравнению Клайперона, и т. п.) .

Введены некоторые новые понятия и определения: понятие стандартного веса как синонима массы (система кг-кГ-м-сек); общее понятие потенциальной работы и определение потенциальной работы простых тел как работы перемещения этих тел из области одного давления в область другого давления; понятие приведенного теплообмена как теплообмена по балансу рабочего тела, приводящее к объединению понятий адиабатического и изоэнтропийного процессов равновесных систем; определение относительной термодинамической вероятности состояния систем, основанное на различии выражений энтропии равновесных и неравновесных систем, и т.п.

8. Система математических символов бесконечно малых величин приведена в соответствие с содержанием понятий приращения функций состояния или эффекта элементарных процессов, причем выяснилась необходимость введения по меньшей двух символов:

δ — символ бесконечно малых величин, не являющихся приращением функций состояния (элементарные количества работы и тепла);

d — символ полного дифференциала, характеризующего приращения функций состояния (полные дифференциалы температуры, давления, удельного объема, внутренней энергии и т. п.).

Кроме того, в предлагаемом курсе даны некоторые новые точные соотношения и расчетные уравнения, не связанные с особенностями построения этого курса сравнительно с курсами классической термодинамики.

1. Для любого термодинамического процесса изменений состояния простого тела, как политропы с переменным показателем, получены расчетные выражения термодинамической и потенциальной работ и уравнение теплообмена, а отсюда выражения изменения температуры, внутренней энергии и энтальпии изменяющегося тела, причем выяснилась необходимость введения двух средних показателей политропы, различающихся по характеру усреднения (первый средний показатель получается в результате усреднения по величине потенциальной функции $\Pi = P\vartheta$, второй — по логарифму этой функции $\log \Pi = \log P\vartheta$); соответственно обобщены основные исследования термодинамических процессов и циклов тепловых машин, процессов истечения жидкостей, паров и газов и т. п., причем расчетные соотношения упрощены путем введения стабильных аналитических коэффициентов и

показателей (a и α — коэффициент полноты дополнительного элемента термодинамической и потенциальной работ и его показатель, — показатель истечения, и т.п.).

2. Получены выражения показателей термодинамических процессов — адиабатического, изотермического, изоэнергетического и изоэнтальпийного — для простых тел. В частности, получены точные аналитические выражения показателя адиабаты, а также показателей изоэнергетического и изоэнтальпийного процессов и истинной теплоемкости при постоянном объеме для двухфазовых систем и даны таблицы значений показателя адиабаты для насыщенных водяных паров.

3. Дан вывод некоторых новых дифференциальных соотношений термодинамики; в частности, получено общее контрольное дифференциальное соотношение на границах областей однофазового и двухфазового состояний, установлена зависимость между числом независимых переменных состояния равновесных систем и числом деформационных координат термодинамической работы этих систем ($\nu - n = 1$), получена теорема компенсации внутреннего теплообмена изолированных систем и т. п.

4. Получены некоторые новые неравенства термодинамики (в частности, теорема о неизменно положительных значениях теплоемкости тел во всех процессах изменения состояния тел и систем тел вблизи абсолютного нуля температуры).

5. Разработаны термодинамические основы теории предельных состояний простых тел и соответственно уточнены выражения функций состояния этих тел (удельный объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и т. п.), получаемые на основе дифференциальных соотношений термодинамики. Кроме того, введена классификация уравнений состояния простых тел (в частности, реальных газов) по признаку особенностей исходных предпосылок, необходимых для вывода такого рода уравнений из дифференциальных соотношений термодинамики.

6. Разработана теория термодинамических циклов паровых двигателей с ограниченным расширением пара (поршневые паровые машины) и двигателей внутреннего сгорания с наивыгоднейшим ступенчатым адиабатическим или политропическим сжатием, а также теория термодинамического цикла $n - T$, частными выражениями которого являются циклы Карно, Стирлинга и др. Кроме того, получены общие соотношения к. п. д. и холодопроизводительности обратимых и необратимых тепловых машин, использованные при построениях второго начала термостатики и второго начала термодинамики.

Предлагаемый курс является развитием ранее опубликованных работ автора по исследованию основных принципов термодинамики и ее технических приложений, а также лекций в высших учебных заведениях и в научно-исследовательских институтах по общей и технической термодинамике.

Н. Белоконь

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Глава первая. Основные понятия термодинамики	11
1. Содержание и метод термодинамики	11
2. Основные определения	13
3. Система единиц мер	36
4. Основные условные обозначения	37
Глава вторая. Физическое состояние простых тел	42
5. Виды агрегатного состояния	42
6. Непрерывность однофазного состояния	44
7. Двухфазовые системы	47
8. Идеальные газы	49
Глава третья. Первое начало термодинамики	57
9. Принцип сохранения	57
10. Принцип эквивалентности	59
11. Первое начало термодинамики как математическое выражение закона сохранения энергии	61
12. Первое начало термодинамики для простых тел	70
13. Первое начало термодинамики для двухфазовых систем	76
14. Эффект Джоуля-Томсона и закон Джоуля.....	80
15. Первое начало термодинамики для идеальных газов	82
Глава четвертая. Процессы изменения состояния.....	86
16. Классификация процессов изменения состояния	86
17. Политропа.....	90
18. Работа в термодинамических процессах простых тел.....	104
19. Теплообмен в термодинамических процессах простых тел.....	108
20. Процессы изменения состояния идеальных газов	115
Глава пятая. Круговые процессы (циклы).....	121
21. Тепловые машины.....	121
22. Цикл Карно	126
23. Цикл $p - T$	129
Глава шестая. Второе начало термостатики.....	135
24. Проблема существования и возрастания энтропии.....	135
25. Постулат второго начала термостатики	147
26. Принцип существования энтропии двухфазовых систем	160

27. Принцип существования энтропии простых тел	162
28. Второе начало термостатики (принцип существования абсолютной температуры и энтропии)	173
Глава седьмая. Второе начало термодинамики	202
29. Постулат второго начала термодинамики	202
30. Второе начало термодинамики (принцип возрастания, энтропии).....	210
31. Энтропия и вероятность	215
Глава восьмая. Особенности построений второго начала классической термодинамики.....	221
32. Метод Р. Клаузиуса	221
33. Метод В. Томсона (Кельвина).....	232
34. Метод сопряженных циклов.....	235
35. Метод Н. Шиллера-К. Каратеодори.....	241
36. Метод М. Планка.....	257
37. Постулаты обоснования принципов существования и возрастания энтропии.....	263
Глава девятая. Дифференциальные соотношения термодинамики	272
38. Общие дифференциальные соотношения термодинамики.....	272
39. Дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел.....	277
40. Дифференциальные соотношения термодинамики для двухфазных систем.....	295
41. Дифференциальные соотношения термодинамики для идеальных газов	309
42. Термодинамическая (абсолютная температурная шкала)	313
43. Термодинамические потенциалы	318
Глава десятая. Термодинамические равновесия	323
44. Общие условия равновесия	323
45. Равновесие простого тела	325
Глава одиннадцатая. Уравнения состояния простых тел.....	329
46. Предельные состояния простых тел.....	329
47. Построения уравнений состояния на основе дифференциальных соотношений термодинамики.....	348
48. Реальные газы	357
Глава двенадцатая. Технические приложения термодинамики	365
49. Энтропийные диаграммы	365

50. Истечение жидкостей, паров и газов	367
51. Термодинамические циклы паровых двигателей	384
52. Термодинамические циклы двигателей внутреннего сгорания	398
<i>Приложения. Таблицы 1 - 7.....</i>	<i>420</i>
Послесловие. (От составителя электронной версии).....	425

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика в своем историческом развитии формировалась сначала как учение о простейших превращениях энергии, главным образом как учение о превращении тепла в работу. В этой стадии развития получены исходные математические выражения основных законов классической термодинамики — первого и второго начал термодинамики.

В дальнейшем сфера влияния термодинамики расширяется, прежде всего в вопросах о физическом состоянии вещества, в развитии учения о термодинамических равновесиях, в исследовании сложных физических и химических явлений и т. п.

В настоящее время принимается следующее общее определение: *Термодинамика — наука, исследующая разнообразные явления природы (физические, химические, биологические, космические и т. п.) в свете двух основных законов, называемых первым и вторым началами термодинамики.* Специальные приложения термодинамики носят соответствующие наименования: *физической термодинамики* (исследования физических свойств твердых, жидких и газообразных тел, теория электрических и магнитных явлений), *химической термодинамики* (химические и физико-химические процессы), *технической термодинамики* (применения термодинамики в теплотехнике и хладотехнике) и т. п.

Метод исследований, принятый в термодинамике, заключается в строгом математическом развитии некоторых очевидных исходных положений - *физических постулатов*, являющихся обобщением многовекового опыта познания природы.

Первый постулат, являющийся основанием первого начала термодинамики, может быть принят в следующей формулировке: *Энергия изолированной системы сохраняет постоянную величину при всех изменениях, происходящих в этой системе.*

Изолированной системой называется такая система тел, которая не обменивается энергией (и массой) с внешним миром (с другими системами). Понятие изолированной системы является вспомогательным; последующие уравнения (равенства) термодинамики, построенные на основе принципа сохранения энергии изолированных систем, распространяются на все тела и системы тел, осуществляющие обмен энергией с внешней средой.

Второй постулат, являющийся основанием второго начала термодинамики (принципа существования энтропии и абсолютной температуры), формулируется как частное выражение принципа причинной связи явлений: *Между телами и элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный переход тепла в*

противоположных направлениях — от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно (первая формулировка) или: *Невозможно одновременное осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло* (вторая формулировка); обе формулировки постулата второго начала термостатики эквивалентны (вторая формулировка может быть непосредственно получена из первой и обратно — первая из второй).

В основу второго начала термостатики могут быть положены различные частные выражения принципа причинной связи явлений. Постулат второго начала термостатики в предлагаемых формулировках (*I* и *II*) имеет некоторые существенные преимущества сравнительно с другими возможными формулировками принципа причинной связи явлений: он удовлетворяет условиям наглядности, доступен проверке в условиях непосредственного наблюдения явлений природы и внешне наиболее близок известным постулатам второго начала классической термодинамики: постулату о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым (постулат Р. Клаузиуса), постулату о невозможности полного превращения тепла в работу (постулат В. Томсона — Кельвина) или постулату о необратимости превращения работы в тепло путем трения (постулат М. Планка). Внешнее сходство сравниваемых постулатов дает возможность с наибольшей наглядностью выявить принципиальное различие этих постулатов: постулат второго начала термостатики как частное выражение принципа причинной связи явлений природы не допускает лишь возможности различного течения процессов в одних и тех же условиях, но совершенно не затрагивает вопроса о преимущественном или единственно возможном направлении течения тех или иных явлений природы, а постулаты второго начала термодинамики сводятся именно к утверждению об определенной односторонней направленности непосредственно наблюдаемых в природе явлений.

Постулат второго начала термостатики дополняется вспомогательным определением температуры как независимой переменной состояния тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии.

Третий постулат, являющийся основанием второго начала термодинамики (принципа возрастания энтропии), формулируется как утверждение об определенной направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений: Тепло самопроизвольно переходит от тел более нагретых к телам менее нагретым.

Сопоставление постулатов второго начала термостатики и второго начала термодинамики приводят к выводам, составляющим содержание известных *постулатов запрещения* (постулатов отрицания возможности некоторых явлений), например, к отрицанию возможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым (постулат Р. Клаузиуса), к отрицанию возможности полного превращения тепла в работу (постулат В. Томсона-М. Планка) и т. п.

Опыт независимого обоснования принципов существования и возрастания энтропии

показал, что постулаты запрещения не могут быть непосредственно использованы ни в обоснованиях принципа существования энтропии, не имеющего отношения к утверждениям об определенной односторонней направленности, наблюдаемых в природе необратимых явлений, ни в обоснованиях принципа возрастания энтропии, в основу которого положено именно утверждение об определенной односторонней направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений, а не отрицание возможности противоположного течения необратимых процессов.

Утверждения об определенной направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений (постулаты второго начала термодинамики) имеют гораздо менее общий характер, чем постулаты первого начала термодинамики и второго начала термостатики. Наблюдаемое направление течения необратимых процессов следует рассматривать лишь как наиболее вероятное в рассматриваемых условиях, в связи с чем второе начало термодинамики (принцип возрастания энтропии) приобретает все признаки статистического закона.

Равенства термодинамики, характеризующие процессы энергетического взаимодействия тел и систем тел, и дифференциальные соотношения термодинамики, используемые в качестве основы учения о физических свойствах вещества, являются выражениями или прямыми следствиями первого начала термодинамики и второго начала термостатики, поэтому расчетные соотношения (равенства) термодинамики ни в какой мере не изменятся, если необратимые явления в природе вообще не будут наблюдаться или если наблюдаемое нами направление течения необратимых процессов изменятся на прямо противоположное. Непосредственные следствия второго начала термодинамики (принципа возрастания энтропии) могут привести лишь к неравенствам.

Постулаты термодинамики являются выражениями многовекового общечеловеческого опыта познания природы, причем закон сохранения энергии и принцип причинной связи явлений природы, являющиеся основанием расчетных соотношений (равенств) термодинамики, не допускают каких-либо исключений. Эти особенности обоснования основных принципов термодинамики сообщают высокую степень общности и строгости термодинамическому анализу самых разнообразных явлений природы.

2.ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Терминология термодинамики разработана достаточно детально, однако достижение единства в определении таких важнейших и распространенных терминов, как температура, теплота, работа и др., затруднено в связи с тем, что термодинамика предъявляет строгие требования точности и общности даже к предварительным определениям. Нужно, впрочем, заметить, что отсутствие предварительных вполне строгих определений даже важнейших терминов термодинамики не приводит к неясностям и неопределенностям в математическом

выражении законов термодинамики, так как методы количественных определений термодинамических величин, входящих в уравнения термодинамики, в принципе формулируются вполне отчетливо. Вместе с тем по мере развертывания содержания термодинамики выясняется и наиболее общее содержание ее терминов.

а) Масса, сила, вес, стандартный вес (термины I – IV)

В качестве меры количества вещества какого-либо тела может быть принята *масса* этого тела в состоянии покоя (M) или какая-либо другая величина, являющаяся синонимом массы покоящегося тела.

Сила — по определению классической механики — есть векторная (направленная) величина, равная произведению постоянной массы на ускорение, которое сообщает этой массе рассматриваемая сила.

Истинный вес тела (F) есть сила, равная произведению массы тела и истинного ускорения притяжения, действующего на эту массу (g):

$$F = Mg. \quad (1)$$

Стандартный вес тела (G) есть его вес при некотором принятом (стандартном) ускорении притяжения (g_n):

$$G = Mg_n. \quad (2)$$

Стандартный вес тела (G) есть синоним массы этого тела (M), так как множитель пересчета этих величин — стандартное ускорение (g_n) — есть принятая по соглашению постоянная величина — физическая константа.

Численные значения стандартного ускорения (g_n) характеризуют особенности систем механических единиц. В частности, в результате введения понятия стандартного веса ($G = Mg_n$) система единиц *кГ-м-сек* (техническая) переходит в более общую систему *кг-кГ-м-сек*; в этом случае соответственно определению единицы силы в исходной системе *кГ-кГ-м-сек* (табл.1), должно быть принято следующее численное значение стандартного ускорения в системе *кг-кГ-м-сек*:

$$g_n = 9,80665 \text{ м/сек}^2 \quad (2 \text{ а})$$

Тем самым исключается необходимость введения специальной единицы в определении стандартного веса ($1 \text{ кг} = 1 \text{ кГ}$), но различие обозначение единиц стандартного веса (кг) и истинного веса как силы (кГ) характеризует принципиальные особенности измерения и различие природы измеряемых величин.

Стандартный вес тела определяется независимо от величины фактического ускорения притяжения, действующего в пункте взвешивания, в частности, путем взвешивания

на рычажных весах: рычажные весы характеризуют равновесие *масс* взвешиваемого тела и эталона — гири. Определение стандартного веса помощью взвешивания на рычажных весах, являющееся одним из наиболее простых и вполне строгих количественных определений, получило широкое практическое применение; на этом основании в дальнейшем *стандартный вес* (G) рассматривается как *мера количества вещества*.

Истинный вес тела (F) определяется помощью динамометрических приборов, в частности путем взвешивания на пружинных весах. Очевидно, истинный вес тела всегда пропорционален фактическому ускорению в пункте взвешивания (g) и, следовательно, не может быть рассматриваем как мера количества вещества.

Расчетное выражение массы тела (M):

$$M = \frac{G}{g_n} = \frac{F}{g}. \quad (3)$$

Соотношение истинного (F) и стандартного (G) весов тела пропорционально соотношению истинного (g) и стандартного (g_n) ускорений притяжения:

$$\frac{F}{G} = \frac{g}{g_n}. \quad (3 \text{ а})$$

В термодинамике используется также понятие обобщенной силы как множителя пропорциональности между величинами элементарной работы и обобщенной элементарной деформации (см. термин XI — «Работа»).

б) Удельный объем, удельный вес, плотность и истинный

удельный вес (термины V -VIII)

Удельный объем есть величина отношения объема тела (V) к стандартному весу этого тела (G):

$$\vartheta = \frac{V}{G} \quad (4)$$

Удельный вес есть величина отношения стандартного веса тела (G) к его объему (V). т.е. величина, обратная удельному объему:

$$\gamma = \frac{1}{\vartheta} = \frac{G}{V}. \quad (4 \text{ а})$$

Плотность есть масса единицы объема, т. е. величина, отношения массы тела (M) к объему этого тела (V):

$$\rho = \frac{M}{V}. \quad (5)$$

Соотношение удельного веса и плотности равно стандартному ускорению притяжения:

$$\frac{\gamma}{\rho} = \frac{G}{M} = g_n. \quad (5 \text{ а})$$

Истинный удельный вес есть истинный вес единицы объема тела т. е. величина отношения истинного веса тела (F) к его объему (V):

$$\gamma_F = \frac{F}{V}. \quad (6)$$

Истинный удельный вес (γ_F) зависящий от величины ускорения притяжения в пункте определения (взвешивания), не является термодинамической величиной; в состав термодинамических уравнений состояния тел входят удельный объем или удельный вес (4), (4 а), непосредственно определяемые помощью приборов типа рычажных весов независимо от величины ускорения притяжения в пункте определения (взвешивания).

В технических вычислениях нередко используется понятие относительной плотности или относительного удельного веса (d) как величины отношения удельного веса или плотности рассматриваемого вещества (γ, ρ) к удельному весу или плотности стандартного вещества в определенных физических условиях (γ_0, ρ_0):

$$d = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\rho}{\rho_0}.$$

В качестве стандартного вещества обычно принимается вода при температуре +4°C и давлении 760 мм рт. ст.

в) Моль (термин IX)

Моль есть количество вещества, стандартный вес которого численно равен его молекулярному весу (μ).

Количество вещества в молях ($\bar{G}$) равно отношению стандартного веса тела (G) к его молекулярному весу (μ):

$$\bar{G} = \frac{G}{\mu}. \quad (7)$$

Объем одного моля вещества (удельный молярный объем):

$$\bar{\vartheta} = \frac{V}{\bar{G}} = \frac{\mu}{G} V = \mu \vartheta. \quad (7 \text{ а})$$

Общее соотношение между удельными молярными величинами, ($\bar{z} = Z\bar{G}$) и удельными величинами, отнесенными к единице стандартного веса ($z = Z/G$):

$$\bar{z} = \frac{Z}{\bar{G}} = \frac{\mu}{G} Z = \mu z. \quad (7 \text{ б})$$

В условиях химических превращений возможно изменение числа молей системы тел, сохраняющей неизменную массу (стандартный вес), поэтому введение в расчеты молярных количеств вещества и удельных молярных величин $(\bar{G}, \bar{z})$ взамен соответствующих весовых величин (G, z) может быть оправдано лишь в разрешении некоторых специальных задач термодинамики.

г) Давление (термин X)

Давление есть предел величины отношения нормальной составляющей силы (F_n) к площади (f) на которую действует сила:

$$P = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{F_n}{f} = \left(\frac{\partial F}{\partial f} \right)_n. \quad (8)$$

Давление сплошных масс (жидкости, пары, газы — жидкости в общем смысле слова) есть давление этих масс на стенки ограждающих поверхностей (сосудов, труб и т. п.).

При измерении давлений жидкостей, паров и газов применяются два вида приборов — *барометрические* (фиг. 1) и *манометрические* (фиг. 2). Приборы барометрического типа показывают истинное, или *абсолютное, давление* (P) ; приборы манометрического типа показывают *избыточное давление* $(P_{\text{ман}} = P_{\text{изб}})$ т. е. разность абсолютного давления измеряемой среды (P) и абсолютного давления окружающей среды (P_0) :

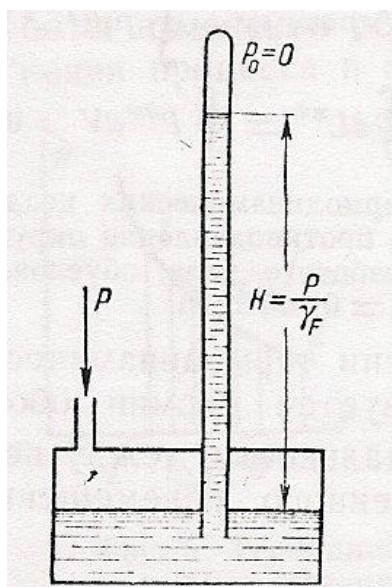
$$P = P_{\text{ман}} + P_0 = \gamma_F H + P_0. \quad (9)$$

Практически, в приборах барометрического типа невозможно обеспечить абсолютный вакуум со стороны противодействия $(P_0$ — давление паров жидкости в приборах барометрического типа), поэтому расчетное выражение абсолютного давления (9) является общим для приборов манометрического и барометрического типов. Нередко давления измеряются высотой столба жидкости (вода, ртуть); при этом, очевидно, одновременно должно быть указано значение истинного удельного веса жидкости в условиях рассматриваемого измерения давления (γ_F) или показания прибора должны быть приведены к условному значению удельного веса жидкости (γ_0) :

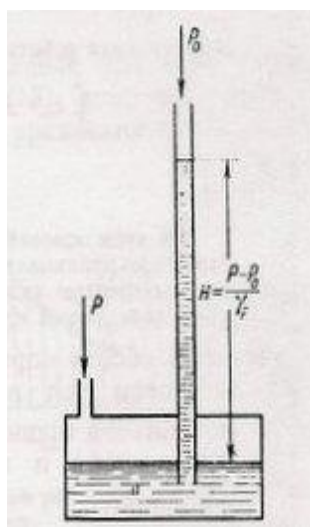
$$\gamma_F H = \gamma_0 H_p = P - P_0. \quad (9 \text{ а})$$

В дальнейшем предполагается, что высота столба жидкости, характеризующая величину давления, является величиной приведенной (H_p) .

В уравнения термодинамики входят лишь *абсолютные давления* (P) .



Фиг. 1. Принципиальная схема измерения абсолютных давлений (приборы барометрического типа).



Фиг. 2. Принципиальная схема измерения избыточных давлений (приборы манометрического типа).

д) Работа (термин XI)

Элементарная работа в обычном определении механики есть произведение проекции (F_s) силы (F) на величину элементарного перемещения точки приложения силы (ds):

$$\delta L = F_s ds; \quad (a)$$

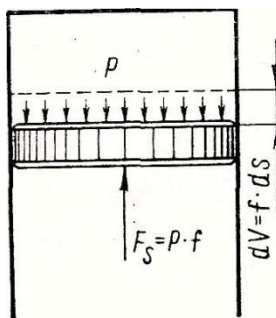
$$F_s = F \cos(F, s) \quad (б)$$

Работа есть эффект перемещения силы и выражается как произведение двух независимых величин (F_s, ds); следовательно, выражение элементарной работы не является полным дифференциалом; соответственно, для выражения элементарной работы в дальнейшем используется общий символ бесконечно малых величин (δ).

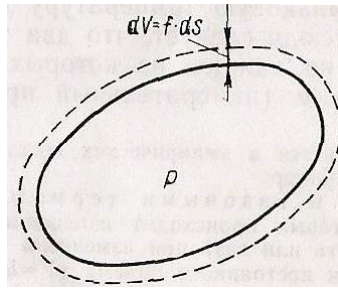
В простейшем случае элементарная работа сжимаемых тел определяется в зависимости от величины давления (напряжения) и изменения объема (фиг. 3 и 4):

$$F_s = Pf; \quad (в)$$

$$ds = \frac{1}{f} dV. \quad (г)$$



Фиг. 3. Работа расширения газа или пара в цилиндре поршневой машины.



Фиг. 4. Работа расширения тела (общий случай изменения объема).

Расчетное выражение элементарной работы сжимаемого тела при изменении состояния этого тела в замкнутом пространстве:

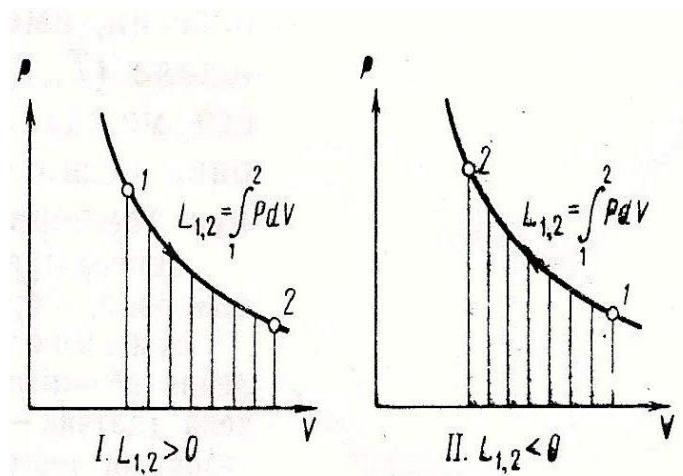
$$\delta L = F_s ds = P dV. \quad (10)$$

Выражение элементарной работы сжимаемого тела (10) в зависимости от абсолютного давления (P) и изменения объема (dV) в дальнейшем называется *термодинамической работой изменения объема*.

Термодинамическая работа изменения объема определяется как величина площади в координатах $P - V$ (фиг. 5):

$$L_{1,2} = \int_1^2 P dV = P_m \int_1^2 dV = P_m (V_2 - V_1). \quad (11)$$

Интегральное определение величины термодинамической работы (11) возможно лишь при наличии уравнения связи между давлением и объемом; это уравнение, характеризующее вид (направление) процесса изменения состояния рабочего тела, называется *уравнением*



Фиг. 5. Термодинамическая работа изменения объема.

процесса изменения состояния:

$$\varphi(P, V) = 0 \quad (11 \text{ а})$$

Удельная термодинамическая работа изменения объема есть работа, отнесенная к единице стандартного веса рабочего тела:

$$\delta l = \frac{1}{G} \delta L = \frac{1}{G} P dV = P d\vartheta; \quad (12)$$

$$l_{1,2} = \int_1^2 P d\vartheta = P_m \int_1^2 d\vartheta = P_m (\vartheta_2 - \vartheta_1). \quad (13)$$

Интегральное определение удельной термодинамической работы изменения объема (13) возможно лишь при наличии уравнения процесса в форме уравнения связи давления (напряжения) и удельного объема рабочего тела:

$$\varphi(P, \vartheta) = 0. \quad (13 \text{ а})$$

Термодинамическая работа изменения объема определяется в координатах давление-объем ($P - V$) независимо от свойств рабочего тела; на этом основании координаты $P - V$ называются *универсальными координатами термодинамической работы* (L); очевидно, также, что координаты ($P - \vartheta$) являются универсальными координатами удельной термодинамической работы (l).

Эффективная работа изменения объема равна произведению эффективного давления (P^*) и изменения объема (dV), причем эффективное давление равно разности абсолютного давления (P) и давления сопротивлений (P^{**} — трение, удары и т. п.):

$$\delta L^* = P^* dV = (P - P^{**}) dV.$$

Следовательно, эффективная работа изменения объема равна разности термодинамической работы изменения объема ($\delta L = P dV$) и работы сопротивлений ($\delta L^{**} = P^{**} dV$):

$$\delta L^* = (P - P^{**}) dV = \delta L - \delta L^{**}. \quad (14)$$

При вычислении эффективной работы изменения объема сжимаемых тел в некруговых процессах изменения состояния этих тел (т. е. в таких условиях, когда рабочее тело в конечный момент процесса не возвращается в исходное состояние) должны быть, учтены влияния противодействия окружающей среды (P_0) и изменения высоты центра тяжести рабочего тела в поле тяготения (dh) при изменения объема этого тела (dV):

$$\delta L^* = (P - P_0 - P^{**}) dV - M g dh = (P - P_0 - P^{**}) dV - \frac{G}{g_n} g dh. \quad (15)$$

В круговых процессах влияния противодействия окружающей среды и изменений высоты центра тяжести рабочего тела исключаются :

$$\oint P_0 dV = P_0 \oint dV = 0;$$

$$\oint M g dh = M g \oint dh = 0.$$

Работа сил трения в круговых процессах не равна нулю, так как произведение $P^{**} dV$ сохраняет неизменно положительный знак :

$$P^{**} dV > 0.$$

Эффективная работа в круговых процессах :

$$\oint \delta L^* = \oint (P - P^{**}) dV = \oint P dV - \oint \delta L^{**}; \quad (16)$$

$$\oint \delta L^{**} = \oint P^{**} dV > 0. \quad (17)$$

На этом основании в термодинамических исследованиях принципиального характера принимается, что противодействие окружающей среды и изменение высоты центра тяжести рабочего тела, обусловленное изменением объема этого тела, равны нулю ($P_0 = 0$; $dh = 0$).

В общем определении термодинамической работы любых тел и систем тел используется термин обобщенной силы (F_i) как множителя пропорциональности между величинами элементарной работы (δL_i) и обобщенного перемещения (обобщенной деформации dx_i):

$$\delta L_i = F_i dx_i. \quad (18)$$

Некоторые частные случаи.

а) Если в качестве обобщенной деформации фигурирует линейное перемещение (ds), то обобщенной силой является величина силы, действующей по направлению перемещения (F_s):

$$\delta L_i = F_s ds; \quad (18 \text{ а})$$

$$F_s = F \cos(F, s). \quad (18 \text{ б})$$

Величина механической работы может быть также выражена в зависимости от проекции силы и перемещения по осям пространственной системы координат (x, y, z):

$$\delta L_i = X dx + Y dy + Z dz. \quad (18 \text{ в})$$

б) Если обобщенной деформацией является изменение объема (dV), то обобщенная сила есть давление сплошных масс или напряжение при растяжении и сжатии твердых тел (P):

$$\delta L_i = P dV. \quad (18 \text{ г})$$

в) Если обобщенной деформацией является угол поворота ($d\varphi$), то обобщенная сила есть крутящий момент (M_φ):

$$\delta L_i = M_\varphi d\varphi \quad (18 \text{ д})$$

г) Если обобщенной деформацией является изменение величины поверхности пленки (df), то обобщенной силой является поверхностное натяжение (σ):

$$\delta L_i = -\sigma df. \quad (18 \text{ е})$$

д) Если обобщенной деформацией является элементарная величина электрического заряда (de), то обобщенная сила есть разность потенциалов (E):

$$\delta L_i = E de \quad (18 \text{ ж})$$

В наиболее общем случае *термодинамическая работа любых тел и систем тел определяется как сумма работ всех обобщенных сил:*

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} \delta L_i = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i \quad (19)$$

Дифференциальные выражения работы в общем случае (19) не являются полными дифференциалами, поэтому интегрирование возможно лишь при наличии уравнений зависимости обобщенных сил (F_i) и обобщенных координат (x_i):

$$L_{1,2} = \sum_{i=1}^{i=n} \int_1^2 F_i dx_i; \quad (20)$$

$$\varphi(F_i, x_i) = 0; \quad i = 1, 2, \dots n. \quad (20 \text{ а})$$

Выражение эффективной работы в общем случае (δL^{**} — потери работы в эффективном процессе, характеризующие прямые превращения работы в тепло путем трения, электронагрева и т. п.):

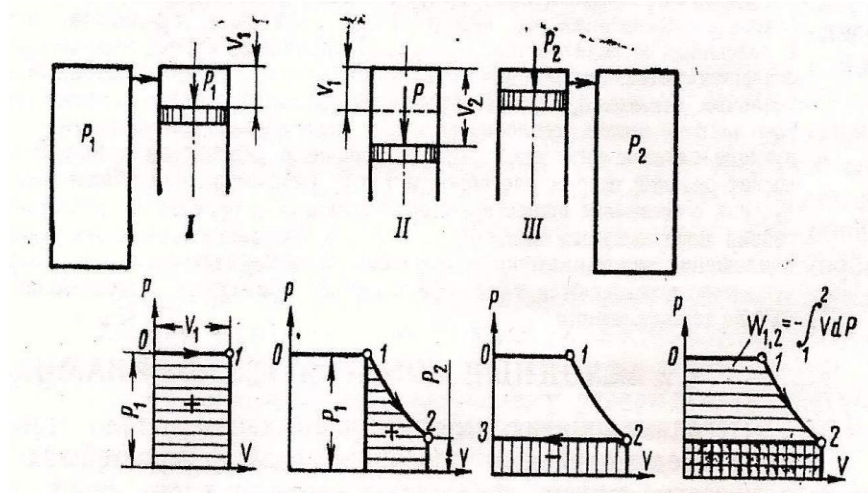
$$\delta L^* = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i - \delta L^{**}. \quad (21)$$

Элементарные деформации (dx_i) в общих выражениях работы тела (18 — 21) являются приращениями деформационных координат состояния тела (x_i).

е) Потенциальная работа (термин XII)

Потенциальной работой будем называть работу перемещения сплошных масс (жидкости, пары, газы) из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2); в дальнейшем определение потенциальной работы как работы перемещения из области

одного давления в область другого давления распространяется на все тела и системы тел (27).



Фиг. 6. Слагаемые потенциальной работы как работы перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2).

Основные этапы (стадии) потенциальной работы (фиг. 6) - наполнение (L_I) расширение (L_{II}) и выталкивание (L_{III}):

$$L_I = \int_0^{V_1} P_1 dV = P_1 \int_0^{V_1} dV = P_1 V_1; \quad (a)$$

$$L_{II} = \int_1^2 P dV; \quad (b)$$

$$L_{III} = \int_{V_1}^0 P_2 dV = P_2 \int_{V_2}^0 dV = -P_2 V_2. \quad (b)$$

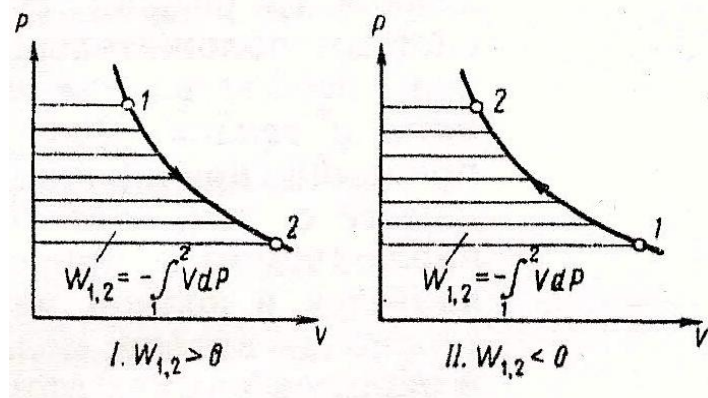
Потенциальная работа перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2):

$$W_{1,2} = L_I + L_{II} + L_{III} = P_1 V_1 - P_2 V_2 + \int_1^2 P dV = \int_1^2 P dV - \int_1^2 d(PV) = - \int_1^2 V dP. \quad (r)$$

Элементарные величины потенциальной работы соответствуют бесконечно малым изменениям давления δW — элементарная потенциальная работа любого количества вещества; δw — элементарная удельная потенциальная работа):

$$\delta W = -V dP; \quad (22)$$

$$\delta w = \frac{1}{G} \delta W = -\vartheta dP. \quad (22 \text{ a})$$



Фиг.7. Потенциальная работа перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2).

Потенциальная работа положительна при перемещении рабочего вещества из области высшего давления в область низшего давления ($P_1 > P_2$); этим объясняется появление в дифференциальных выражениях потенциальной работы (22) и (22а) знака минус (работа положительна при отрицательном приращении давления $dP < 0$).

Величина потенциальной работы определяется независимо от свойств рабочего тела в универсальных координатах термодинамической работы давление—объем ($P - V$ или $P - \vartheta$):

$$W_{1,2} = -\int_1^2 V dP = -V_m \int_1^2 dP = V_m (P_1 - P_2); \quad (23)$$

$$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = -\vartheta_m \int_1^2 dP = \vartheta_m (P_1 - P_2). \quad (23a)$$

При вычислении интегральной величины потенциальной работы (23) и (23 а), как и в случае вычисления интегральной величины термодинамической работы изменения объема (11) и (13), должно быть задано уравнение процесса изменения состояния рабочего тела (11 а), (13 а): $\varphi(P, V) = 0$ — для интегрального выражения работы любого количества вещества или $\varphi(P, \vartheta) = 0$ — для интегрального выражения удельной работы.

Простейшие частные случаи потенциальной работы как работы перемещения сплошных масс:

а) Положительная работа ($W_{1,2} > 0$) поршневой машины (фиг.6 и 7) с полным расширением рабочего вещества (пар, газ) от начального давления при впуске (P_1) до

конечного противодавления среды ($P_2 < P_1$), в которую осуществляется выхлоп: конденсатор в паровых двигателях с конденсацией пара, наружный воздух в двигателях внутреннего сгорания и в паровых машинах, работающих на выхлоп в атмосферу, и т.п.

б) Отрицательная работа ($W_{1,2} < 0$) компрессоров и насосов, нагнетающих жидкости, пары и газы из области низших давлений в область высших давлений ($P_2 > P_1$).

в) положительная теоретическая работа истечения сплошных масс (жидкости, пары и газы) из области высшего давления в область низшего давления в ($P_1 > P_2$).

Потенциальная работа (δW), как и термодинамическая работа (δL), есть сумма эффективной работы и необратимых превращений работы ($\delta W = \delta W^* + \delta L^{**}$). Эффективная работа непосредственно передается телам внешней системы (δL_{cz}^*) и используется на изменение энергии внешнего положения рабочего тела (dE_{cz}^*) — на изменение его кинетической энергии ($Mc_E dc_E$), на работу изменения положения в поле тяготения ($Mgdz$) и т.п.

В условиях механических процессов ($dE_{cz} = Mc_E dc_E + Mgdz$) уравнения распределения термодинамической и потенциальной работ формулируются следующим образом:

$$\delta W = -VdP = \delta L_{cz}^* + Md\left(\frac{c_E^2}{2}\right) + Mgdz + \delta L^{**}. \quad (24)$$

В простейшем случае потенциальная работа обращается на повышение кинетической энергии поступательного движения и изменение высоты центра тяжести перемещаемых масс (теоретические процессы истечения: $\delta L^{**} = 0$:

$$-VdP = Md\left(\frac{c^2}{2}\right) + Mgdz.$$

Заменяем:

$$\frac{V}{M} = \frac{g_n}{G} V = g_n \vartheta;$$

$$-\frac{VdP}{M} = -g_n \vartheta dP = g_n \delta w.$$

Соответственно формулируется уравнение распределения (использования) потенциальной работы в обратимых процессах истечения сплошных масс:

$$g_n \delta w = -g_n \vartheta dP = d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdz. \quad (25)$$

Уравнения распределения потенциальной работы (24) , (25) могут быть положены в основу учения об истечении жидкостей, паров и газов.

Уравнение распределения потенциальной работы при истечении (25) тождественно известному написанию уравнения Бернулли (подстановка $g_n \vartheta = g_n / \gamma = 1/\rho$):

$$\frac{dP}{\rho} + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + g dz = 0 \quad (25 \text{ а})$$

В результате деления слагаемых уравнения Бернулли (25а) на величину истинного ускорения (g) получим:

$$\frac{dP}{Y_F} + \frac{1}{g} d\left(\frac{c^2}{2}\right) + dz = 0. \quad (25 \text{ б})$$

Истинный удельный вес тел Y_F , зависящий от величины истинного ускорения в пункте измерения (g), не является термодинамической величиной, поэтому использование уравнения Бернулли в форме закона сохранения суммы трех высот (25 б) не может быть рекомендовано.

Разность работ:

$$\delta l - \delta w = P d\vartheta + \vartheta dP = d(P\vartheta). \quad (26)$$

Полученное выражение разности работ (26) может быть положено в основу определения потенциальной работы в общем случае изменения состояния любых тел и систем тел:

$$\delta W = \delta L - d(PV) = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i - d(PV). \quad (27)$$

Основным видом механической работы обычно считается работа изменения объема, соответственно определению В. Томсона — Кельвина: "В настоящее время известны два, и только два, различных пути, какими механическая работа может быть получена из теплоты. Один из них заключается в изменении объема, которое испытывают тела под действием теплоты; другой - через посредство термоэлектричества" ("Transactions", v.XVI, part 5, "Изложение теории Карно", § 4).

Термин *превращение тепла в работу* может быть применен лишь в условиях круговых процессов тепловых машин, когда рабочее тело в моменты замыкания круговых процессов неизменно возвращается в исходное состояние § 2, термин XIX), поэтому утверждение

В. Томсона о возможности получения работы только при изменении объема следует понимать в том смысле, что получение механической работы в круговых процессах изотропных твердых тел, жидкостей, паров и газов, состояние которых характеризуется значениями давления и удельного объема § 2, термин XX), может быть осуществлено лишь в том случае, если рабочее тело кругового процесса есть сжимаемое тело, допускающее возможность изменения объема в отдельных стадиях кругового процесса. В некруговых процессах рассматриваемых тел возможно получение механической работы как потенциальной работы перемещения сжимаемых и несжимаемых тел из области одного давления в область другого давления ($\delta w = - \vartheta dP$).

ж. Тепло и теплообмен (термин XIII)

Тепло, в обычном смысле этого слова, есть *количество энергии*, передаваемой от одного тела к другому путем непосредственного соприкосновения (теплопроводности) и излучения; *теплообмен* (процесс) есть *форма передачи энергии* от одних тел к другим путем теплопроводности и излучения (теплообмен при смешении и конвективных переносах является частным видом передачи тепла путем теплопроводности, что выявляется особенно наглядно при смешении сыпучих тел или твердых и жидких тел и т.п.).

Теплообмен между двумя телами не может быть осуществлен при наличии между ними теплоизолирующей (адиабатической) перегородки или, если одно из тел обладает свойствами такой перегородки.

Количество тепла, получаемое каким-либо телом, есть эффект процесса, зависящий от вида процесса, поэтому элементарные количества тепла, аналогично определениям работы ($\delta L, \delta l$,) рассматриваются как бесконечно малые величины, не являющиеся полными дифференциалами: δQ — элементарное количество тепла, полученное телом или системой тел; δq — элементарное количество тепла, отнесенное к единице стандартного веса тела ($\delta Q = G\delta q$).

з) Температура (термин XIV)

Тепловое равновесие тел есть такое состояние, которое допускает возможность осуществления обратимого теплообмена между телами и может продолжаться неограниченно долго без изменения состояния каждого из этих тел. Соответственно формулируется основное определение температуры: *Тела, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру (t, θ).*

Измерения температур осуществляются помощью различного рода приборов: *жидкостных термометров*, показания которых характеризуют явление теплового расширения жидкостей (ртуть, спирт); *манометрических термометров*, наполненных легкокипящими жидкостями и градуированных соответственно зависимости давления насыщенных паров термометрической жидкости от температуры; *газовых термометров* постоянного объема или постоянного давления, показания которых характеризуют явление теплового расширения газов (гелий, водород, азот и др.); *термометров сопротивления*, в устройстве которых используется явление возрастания электрического сопротивления металлической проволоки при повышении ее температуры (платина, никель и др.); *термопар (термоэлектрических пирометров)*, выполняемых из двух разнородных проводников, составляющих замкнутую цепь, в которой возникает термоэлектрический ток при повышении температуры одного из мест соединения проводников ("горячий спай") сравнительно с другим

("холодный спай"), и *оптических пирометров* для измерения высоких температур светящихся тел.

Численные значения точек температурной шкалы устанавливаются из наблюдений непрерывного изменения состояния тел при изменении их температуры, в частности из наблюдений теплового расширения газов и жидкостей (гелий, водород, ртуть и т. п.), причем значения температуры *в двух опорных точках температурной шкалы* принимаются по соглашению (например, в стоградусной международной температурной шкале опорными точками являются температуры плавления льда и кипения воды при давлении 760 мм рт. ст., которые соответственно обозначаются как 0 и 100 градусов этой температурной шкалы). Некоторые разногласия в численном определении температуры, возникающие в результате произвольного выбора термометрических тел (газы, жидкости), в дальнейшем устраняются путем введения термодинамической шкалы температур (§ 42).

и) Внутренняя энергия (термин XV)

Внутренняя энергия тела есть полный запас энергии внутреннего состояния этого тела, изменяющийся в процессах теплообмена и выполнения работы. Внутренняя энергия тел и систем тел (U — внутренняя энергия тела или системы тел; u — удельная внутренняя энергия тела, т. е. внутренняя энергия единицы количества вещества) определяется в зависимости от координат состояния системы ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_0$):

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (28)$$

$$u = \frac{1}{G} U = u(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (28 \text{ а})$$

Дифференциал внутренней энергии как дифференциал функции состояния есть полный дифференциал, не зависящий от вида (пути) процесса:

$$dU = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i; \quad (28 \text{ б})$$

$$du = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial u}{\partial x_i} dx_i; \quad (28 \text{ в})$$

В состав координат состояния любого тела (или системы тел) должны быть включены все *деформационные координаты* ($x_1, x_2, \dots, x_n$), входящие в общее выражение термодинамической работы ($\delta L = \sum F_i dx_i$), и координаты его *внутреннего состояния*

$(x_{n+1}, x_{n+2}, \dots, x_v)$ характеризующие изменения внутренней энергии тела в том случае, когда термодинамическая работа не совершается ($\delta L = 0$), причем в состав координат внутреннего состояния прежде всего включается температура тела ($x_v = t$), а в случае системы r тел, не находящихся в тепловом равновесии, — температуры всех тел системы ($x_v = t_r, x_{v-1} = t_{r-1} \dots$).

В простейшем случае все функции состояния тела и, в частности, его внутренняя энергия определяются значениями двух независимых переменных — температуры (t) и деформационной координаты (x_k), например, температуры и объема тела (t, V) или температуры и поверхности пленки (t, f), и т. п.

$$U = U(t, x_k); \dots x_k = V, f \text{ и т. п.}; \quad (28 \text{ г})$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left(\frac{\partial U}{\partial x_k}\right)_t dx_k; \dots x_k = V, f \text{ и т. п.} \quad (28 \text{ д})$$

В уравнения термодинамики входят не абсолютные (истинные) значения внутренней энергии, а лишь изменения внутренней энергии в термодинамических процессах. В связи с этим представляется возможным характеризовать значения внутренней энергии величиной разности истинных значений внутренней энергии в рассматриваемом состоянии и в условном нулевом состоянии:

$$U = U' - U'_0; \quad (28 \text{ е})$$

$$dU = d(U' - U'_0) = dU' \quad (28 \text{ ж})$$

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = (U'_2 - U'_0) - (U'_1 - U'_0) = (U'_2 - U'_1) = \int_1^2 dU'. \quad (28 \text{ з})$$

Нулевое значение внутренней энергии ($U_0 = U'_0 - U'_0 = 0$) может быть принято в любой условной точке состояния тела, и, соответственно, в состав независимых переменных внутренней энергии ($x_1, x_2, \dots, x_v$) могут быть включены лишь те координаты или потенциалы, которые не остаются постоянными в рассматриваемых термодинамических процессах (например, если исключаются из рассмотрения химические и атомно-ядерные реакции, то в состав координат состояния $x_1, x_2, \dots, x_v$ не включаются соответствующие величины масс).

Полная энергия (E) любого тела или системы тел равна сумме внутренней энергии (U) и энергии внешнего состояния (E_{cz}) этого тела или системы тел, причем слагаемые полной энергии выражены в одинаковых единицах (коэффициент A может быть в порядке предварительного определения рассматриваем как масштабный множитель):

$$E = U + AE_{cz}. \quad (29)$$

Механическая энергия внешнего состояния всякого тела равна сумме кинетической (E_c) и потенциальной энергии тела в поле тяготения (E_z):

$$E_{cz} = E_c + E_z. \quad (29 \text{ а})$$

Кинетическая энергия тела определяется в зависимости от скорости поступательного движения (c — скорость движения центра тяжести тела; M — масса тела) и угловой скорости вращательного движения тела (ω — угловая скорость вращения тела, $I = Mr_i^2$ — момент инерции тела; r_i — радиус инерции тела):

$$E_c = M \frac{c^2}{2} + I \frac{\omega^2}{2} = M \left(\frac{c^2}{2} + r_i^2 \frac{\omega^2}{2} \right) = M \frac{c_E^2}{2}; \quad (29 \text{ б})$$

$$c_E^2 = c^2 + r_i^2 \omega^2. \quad (29 \text{ в})$$

Потенциальная энергия положения тел в поле тяготения определяется из условия, что сила притяжения рассматриваемого тела, равная произведению массы этого тела на ускорение притяжения ($F = Mg$), является частной производной потенциальной энергии (r — радиус тяготения; k — постоянная, определяемая по закону тяготения масс):

$$F = Mg = \left(\frac{\partial E_z}{\partial r} \right)_M;$$

$$Mg = k \frac{MM_1}{r^2} = \frac{aM}{r^2};$$

$$g = \frac{a}{r^2};$$

$$\underline{M = const};$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial r} = \frac{aM}{r^2} = Mg$$

$$E_z = aM \int \frac{dr}{r^2} + C = C - \frac{aM}{r}.$$

На уровне поверхности земли (уровень моря) потенциальная энергия тел принимается равной нулю (r_0 — радиус земли или — в общем случае — радиус тяготения, соответствующий условно принятому нулевому уровню потенциальной энергии тел; $r = r_0 + z$ — радиус тяготения, соответствующий рассматриваемому положению тела над уровнем моря z):

$$E_z = aM \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) = \frac{aM}{r_0 r} (r - r_0) = \frac{a}{r_0 r} Mz.$$

Расчетное выражение потенциальной энергии тел (g — ускорение притяжения в рассматриваемой точке; g_0 — ускорение притяжения на уровне моря, т. е. на уровне нулевого отсчета потенциальной энергии тел):

$$E_z = Mz\sqrt{gg_0}; \quad (29 \text{ г})$$

$$g = \frac{a}{r^2} = \frac{a}{r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 = g_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \quad (29 \text{ д})$$

Значения всех функций состояния тела и, в частности, значения его внутренней энергии вполне однозначно определяются значениями деформационных координат и координат внутреннего состояния $(x_1, x_2, \dots, x_v)$ независимо от изменений уровня кинетической и потенциальной энергии тела, поэтому энергия внешнего состояния тел $(E_{cz} = E_c + E_z)$ не может быть рассматриваема как термодинамическая величина.

Определения внутренней энергии и полной энергии тел и систем тел как функций состояния $U = U(x_1, x_2, \dots, x_v)$ и $E = E(x_1, x_2, \dots, x_v, c, z)$ могут быть получены в порядке развития исходного выражения закона сохранения энергии (первый постулат термодинамики, §1); вместе с тем такие определения могут быть приняты непосредственно с момента введения понятия энергии, так как, очевидно, носителями энергии могут быть лишь материальные тела.

Рассмотрим два произвольных состояния тела — A и C . При переходе тела из состояния A в состояние C выделяется или затрачивается некоторое количество энергии. Положим, что на пути ABC выделяется одно количество энергии ΔE_1 , а на другом пути $AB'C$ — меньшее количество энергии ($\Delta E_2 < \Delta E_1$). В таком случае можно было бы осуществить объединенный (круговой) процесс $ABC + CB'A = ABCB'A$, единственным результатом которого были бы возвращение рассматриваемого изменяющегося тела в исходное состояние и выделение некоторого количества энергии ($\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2 > 0$), т. е. увеличение запаса энергии изолированной системы, в состав которой входит рассматриваемое тело. Такое предположение противоречит исходному утверждению, что энергия изолированной системы сохраняет постоянную величину при всех изменениях, происходящих в этой изолированной системе (§ 1); в равной мере противоречат закону сохранения энергии и предположения, приводящие к выводу о возможности уменьшения запаса энергии изолированной системы ($\Delta E < 0$). Следовательно, единственным возможным может быть лишь утверждение, что при переходе тела или системы тел из одного определенного состояния (A), характеризуемого значениями исходных координат (x_i, A) , в другое состояние (C), характеризуемое значениями конечных координат (x_i, C) , выделение энергии не зависит от пути перехода тела или системы тел из одного состояния в другое. Это значит, что существует функция состояния, значения которой определяются значениями всех координат состояния рассматриваемого тела или системы тел $(x_1, x_2, \dots, x_v, c, z, \dots)$, а выделение энергии в процессах изменения состояния этой системы равно изменению этой функции состояния; такая функция состояния называется *полной энергией тела* (E). Если рассмотрим такие процессы изменения состояния системы, в которых координаты внешнего состояния системы сохраняют неизменные значения ($c = idem, z = idem$), то получим вывод о существовании внутренней энергии (U), определяемой значениями деформационных координат и координат внутреннего состояния системы $(x_1, x_2, \dots, x_v)$. Очевидно, что дифференциалы внутренней энергии и полной энергии любых тел и систем тел, как дифференциалы функций состояния, есть полные дифференциалы (dU, dE), не зависящие от пути процессов изменения состояния этих тел и систем тел.

к) Термодинамическое равновесие, равновесный процесс, обратимый процесс (термины XVI — XVIII)

Термодинамическое равновесие элементов тела или системы тел есть такое состояние теплового, механического, химического и т. п. равновесий элементов тела или системы, которое без внешнего воздействия может сохраняться как угодно долго. Системы тел, находящихся в термодинамическом равновесии, называются равновесными системами.

Равновесным процессом называется непрерывная последовательность равновесных состояний тела или системы тел, осуществляющих рассматриваемый равновесный процесс. Равновесный процесс может быть осуществлен лишь как квазистатический (предельно замедленный) процесс. Примером равновесного процесса может служить квазистатический

процесс теплообмена между телами, находящимися в тепловом равновесии.

Обратимым процессом называется такой процесс, который в условиях изолированной системы, т. е. без внешнего воздействия, допускает возможность возврата этой системы из конечного состояния в исходное помощью обратного процесса или любого другого обратимого процесса. В обратимом процессе должны быть исключены необратимые явления (трение, диффузия, неравновесный теплообмен и т. п.), в связи с чем обратимые процессы должны быть рассматриваемы как наиболее идеализированные процессы.

В дальнейших исследованиях термодинамических процессов и состояний термодинамических систем *основными понятиями являются понятия равновесной системы и равновесного процесса*. Во всех случаях, когда особенности состояний термодинамических систем и характер течения термодинамических процессов особо не обусловлены, понятие "состояние" отождествляется с понятием "равновесное состояние", а понятие "процесс" — с понятием "равновесный процесс".

Наименьшим числом условий характеризуется квазистатический процесс, наибольшим — обратимый процесс, однако эти понятия в классической термодинамике обычно отождествляются. "Ничто нам не мешает ввести предельное понятие о "бесконечно-медленном" процессе, при котором действительное состояние всегда бесконечно мало отличается от "стационарного состояния". Подобные "процессы" мы назовем квазистатическими ... Квазистатический процесс отличается еще дальнейшим своеобразием. Мы можем рассматривать его как обратимый процесс, т. е. как такой, который может одинаково протекать как в направлении от исходного состояния к конечному, так и в обратном направлении" (*Вандер Ваальс и Констам*, Курс термостатики, ч. 1, §11, 1927, пер. 1936).

Квазистатический процесс — по определению — есть всего лишь предельно замедленный процесс, причем, очевидно, не всякий квазистатический процесс является обратимым или равновесным процессом. Например, процесс теплообмена между телами, имеющими различные температуры, может быть как угодно замедлен при введении термического сопротивления на пути теплового потока, однако такой квазистатический процесс необратим и далее не является равновесным процессом.

Равновесный процесс, осуществляемый как последовательность равновесных состояний, всегда является также и квазистатическим процессом, но не всякий равновесный процесс есть процесс обратимый. Например, а равновесном процессе изменений состояния какого-либо тела или системы тел может быть осуществлено прямое превращение работы в тепло (трение, электронагрев) с последующей передачей этого тепла путем равновесного процесса телам рассматриваемой системы; такой процесс во всех элементах изменений состояния тел является равновесным, но не может быть обратимым.

Следовательно, понятия квазистатического, равновесного и обратимого процессов должны быть рассматриваемы как понятия различной степени общности.

л) **Круговой процесс** (термин XIX)

Круговым процессом (циклом) в дальнейшем называется процесс, характеризующийся возвратом рабочего вещества (рабочего тела) в исходное состояние.

В момент замыкания кругового процесса все функции состояния рабочего тела этого процесса возвращаются в исходное состояние (A):

$$\oint dz = z_A - z_A = 0; z = P, \vartheta, t, U \text{ и т.п.} \quad (30)$$

Термодинамическая работа цикла изменений состояния сжимаемых тел, измеряемая в координатах $P - V$ величиной площади внутри замкнутого контура цикла, положительна (+) или отрицательна (–) в зависимости от направления процесса: по часовой стрелке или против часовой стрелки (фиг. 8). Величины работ изменения объема и давления ($\delta L, \delta W$) в любом круговом процессе равны между собой, так как — по определению — контурная линия кругового процесса (цикла) в координатах $P - V$ замкнута и, следовательно, изменения функции состояния рабочего тела (в частности, $\Pi = PV$) при возврате этого тела в исходное состояние (при замыкании цикла) равны нулю:

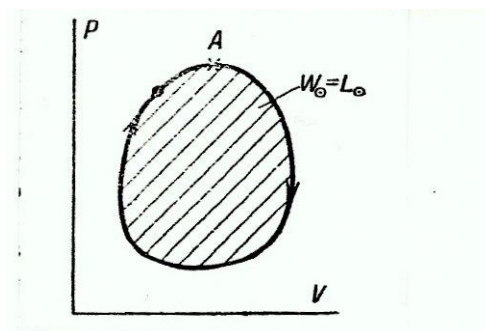
$$\oint \delta W = \oint [\delta L - d(PV)] = \oint \delta L - \oint d(PV) = \oint \delta L; \quad (30 \text{ а})$$

$$W_{\odot} = L_{\odot}. \quad (30 \text{ б})$$

Полученные результаты (30 а), (30 б), имеющие в основе общее определение потенциальной работы (27), действительны для всякого цикла и при любом выражении элементарной работы [т. е и в случае общего выражения термодинамической работы любых тел и систем тел как суммы работ всех обобщенных сил (19)] независимо даже от того, постоянное или переменное количество рабочего вещества участвует в промежуточных стадиях кругового процесса.

Диаграммы круговых процессов (циклов) широко используются в технике для вычислений положительной работы тепловых двигателей или отрицательной (подведенной извне) работы в установках компрессоров и насосов.

Обратимым круговым процессом (обратимым циклом) в дальнейшем называется замкнутый процесс, характеризующийся возвратом рабочего вещества (рабочего тела) в исходное состояние, а всей термодинамической системы (рабочего тела и внешних тел, принимающих участие в процессе) — в такое конечное состояние, которое допускает возврат всей термодинамической системы в исходное состояние без внешнего воздействия .



Фиг. 8. Круговой процесс (цикл).

м) Простейшая термодинамическая система, или простое тело (термин XX)

Простейшая термодинамическая система, или *простое тело*, есть такая система, физическое состояние которой вполне определяется значениями *двух независимых переменных* — функций состояния простого тела например, температура t и удельный объем ϑ , или давление P и удельный объем ϑ , координаты термодинамической работы F_i, x_i и т.п.).

Выражение зависимости трех характеристик состояния простого тела (x, y, z) , допускающих непосредственное измерение и являющихся попарно независимыми, мы будем называть *уравнением состояния этого тела*:

$$\varphi(x, y, z,) = 0. \quad (31)$$

Уравнение состояния простого тела $\varphi(P, \vartheta, t) = 0$ есть уравнение поверхности в пространственных координатах $P - \vartheta - t$, называемой *термодинамической поверхностью* состояний простого тела. В общем случае любого простого тела термодинамическая поверхность характеризуется уравнением связи температуры и координат термодинамической работы $\varphi(t, F_i, x_i)$.

Каждая *точка* на термодинамической поверхности характеризует заданное состояние простого тела и определяется значением любых двух независимых переменных (P, ϑ или t, ϑ и т. п., в общем случае — x, y).

Всякая *линия* на термодинамической поверхности характеризует процесс изменения состояния простого тела и определяется уравнением связи двух независимых переменных состояния, обычно уравнением связи координат термодинамической работы $\varphi(P, \vartheta) = 0$ или $\varphi(x, y) = 0$, причем $x = x_i$ — деформационная координата; $y = F_i$ — обобщенная сила (термин XI).

Исходное уравнение термодинамического процесса $\varphi(x, y) = 0$ и уравнение состояния простого тела $\varphi(x, y, z) = 0$ определяют зависимости всех переменных состояния этого тела в рассматриваемом процессе, например, $f(x, z) = 0$. Уравнения связи переменных состояния простого тела $\varphi(x, y) = 0$ и $f(x, z) = 0$, характеризующие рассматриваемый термодинамический процесс, есть проекции пространственной линии процесса: уравнение $\varphi(x, y) = 0$ — проекция линии процесса на плоскость $x - y$, уравнение $f(x, z) = 0$ — на плоскость $x - z$.

Простыми телами являются *изотропные тела* (isos- равный, tropos — направление, в целом - равенство характеристик состояния и физических свойств тела во всех его точках и во всех направлениях), в частности: газы, пары, жидкости, пленки и многие твердые тела, находящиеся в термодинамическом равновесии и не подверженные действию поверхностного натяжения, гравитационных и электромагнитных сил и химических превращений. Исследования простых тел в термодинамике представляют наибольший теоретический и практический интерес.

3. СИСТЕМА ЕДИНИЦ МЕР

Уравнения термодинамики действительны в любой системе единиц мер. Термодинамические константы (справочные величины) имеют различные численные значения в зависимости от принятой системы единиц мер.

Существующие системы механических единиц (CGS, MTS, *кГ-м-сек*) построены на трех не зависящих одна от другой единицах, от которых производятся все остальные единицы системы, называемые производными.

В технике приняты в качестве основных следующие единицы: метр (*M*), килограмм-сила (*кГ* или *KG*) и секунда (*S*); эта система носит традиционное наименование *технической кГ-м-сек* или MKGS (соответственно составу ее основных единиц).

В физике основными единицами являются: линейные единицы - сантиметр (*C*) или метр (*M*); единицы массы — грамм — масса (*G*) или тонна — масса (*T*) и единица времени — секунда (*S*); соответствующие системы именуются CGS и MTS; в некоторых случаях упоминается также система эталонов: метр-килограмм (масса) — секунда или MKgS (системы MKGS и MKgS часто путают, особенно при сокращенном обозначении MKS).

Международный эталон килограмма в принципе является основной единицей всех систем — CGS, MTS и *кГ-м-сек*, причем он принимается в качестве эталона единицы массы (*1кг*) в системах CGS — MTS, а вес его при нормальном ускорении притяжения — в качестве единицы силы (*1 кГ*) в системе *кГ-м-сек*; численное равенство выражения веса тела как силы (*F кГ*) при нормальном ускорении $g_n = 9,80665 \text{ м/сек}^2$ в системе *кГ-м-сек* и массы того же тела (*m кг*) в системах CGS и MTS делает эти системы несовместимыми ($g_n \neq 1 \text{ м/сек}^2$).

Термодинамика, разрешающая специальные задачи физики и техники, пользуется всеми системами единиц.

В целях обобщения численных данных термодинамики при разрешении физических и технических задач мы ввели понятие *стандартного веса* (термин IV) как синонима покоящейся массы.

Принимая в дальнейшем в качестве единицы количества вещества *1 кг* — стандартный вес, а в качестве единицы силы *1 кГ* — силу, приходим к системе единиц *кг-кГ-м-сек*.

В этой системе единиц численные значения стандартного веса тел (*G*) точно равны численным значениям массы в физических системах единиц ($m = G$), чем оправдывается сохранение объединенного обозначения единицы количества вещества (*кг*). Вместе с тем достигается важное преимущество системы *кг-кГ-м-сек* в части определений количества вещества (стандартного веса), удельных весов и удельных объемов и т. п. независимо от величины фактического ускорения притяжения.

Само собой разумеется, единицы измерения *кГ* и *кг* численно равны, и различие обозначений характеризует лишь различие природы измеряемых величин; это значит также, что система механических единиц *кг-кГ-м-сек* сохраняет все признаки трехзвенной системы, причем пересчет размерностей осуществляется

на базе определения размерности стандартного ускорения по уравнению связи истинного и стандартного весов (3а):

$$g_n = 9,80665 \frac{\text{м}}{\text{сек}^2} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кг}}. \quad (32)$$

Значения ускорений притяжения, необходимые в некоторых случаях для подсчетов истинных удельных весов тел (например, при измерениях разностей давлений помощью ртутных, водяных, спиртовых и подобных манометров, фиг. 2), определяются по обобщенному выражению (29д) ускорений притяжения (r_0 — средний радиус земли на уровне моря: $r_0 \approx 6367 \cdot 10^3 \text{м}$):

$$g = g_\varphi \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 = g_\varphi \cdot \frac{1}{\left(\frac{r}{r_0} \right)^2} = g_\varphi \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{z}{r_0} \right)^2}, \quad (32 \text{ а})$$

где z — высота рассматриваемого пункта над уровнем моря, м;

g_φ — ускорение притяжения на уровне моря для данной параллели (широта φ)

φ	0°	30°	40°	50°	60°	70°	90°
$g_\varphi, \text{м/сек}^2$	9,7805	9,7934	9,8018	9,8108	9,8193	9,8262	9,8324

4. ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Условные обозначения и единицы измерения важнейших термодинамических величин, соответствующие приведенным выше определениям (§ 2 и 3), даны в табл. 2; размерности термодинамических величин даны в системе единиц *кг-кг-м-сек* (табл. 1 и 2), однако те же обозначения сохраняются в любой другой системе единиц, но уже с соответствующими этой системе единицами измерения.

Обозначения стандартного веса, работы, тепла и внутренней энергии, (G, L, W, Q, U) соответствуют общим определениям этих терминов для любого тела или системы тел ($\delta L = \sum F_i dx_i$ и т. п.). Выражения удельной термодинамической работы как работы изменения объема единицы количества вещества ($\delta l = P d\vartheta$) и удельной потенциальной работы как работы изменения давления единицы количества вещества (работа перемещения вещества из области одного давления в область другого давления $\delta w = -\vartheta dP$) характеризуют процессы изменения состояния простого тела (§ 2, термин XX).

Строго говоря, для обозначения бесконечно малых величин в термодинамике следовало бы применить три символа d, ∂, δ .

Первый символ (d) есть символ полного дифференциала, характеризующий бесконечно малые

изменения (приращения) функции состояния тел, например, изменения удельного объема (v), давления (P), температуры (t), внутренней энергии (u) и т. п.

Второй символ (∂) есть символ неполного дифференциала, характеризующий произведения функций состояния на бесконечно малые приращения координат состояния, например, выражения термодинамической работы ($\partial L = PdV$ или $\partial L = \sum F_i dx_i$) и потенциальной работы ($\partial W = \partial L - d\Pi$), определения элементарных величин приведенного теплообмена, соответствующие математическому выражению второго начала термостатики ($\partial Q = TdS$), и т. п.

В случае неполных дифференциалов могут существовать интегрирующие множители или делители, превращающие неполные дифференциалы в полные; например, абсолютная температура (T) является интегрирующим делителем выражений приведенного теплообмена ($dS = \partial Q/T$).

Третий символ (δ) есть общий символ произвольных бесконечно малых величин, не являющихся полными дифференциалами или произведением функций состояния на приращение координат состояния (неполные дифференциалы), например, этот символ должен быть использован в обозначениях элементарных величин эффективной работы ($\delta L^*, \delta l^*$) и внешнего теплообмена ($\delta Q^*, \delta q^*$).

Использование трех символов создает некоторые трудности и отвлекает внимание от существа рассматриваемых вопросов, поэтому в предлагаемом курсе используются лишь *два символа* бесконечно малых величин: символ полного дифференциала в обозначении приращений функций состояния (d) и объединенный символ неполных дифференциалов и произвольных бесконечно малых величин (δ), используемый, в частности, в обозначении элементарных количеств работы и тепла.

Основные механические и тепловые единицы

№ п/п	Наименование единиц	Определения	Обозначения	
			Русские	Между- народные
1	2	3	4	5
1	Единица времени - <i>секунда</i>	Средняя солнечная, по определению, равна 1/86400 средних солнечных суток (тропический год равен 365,2422 средних солнечных суток)	<i>сек</i>	sec
2	Линейная единица (единица длины)- <i>метр</i>	Эталон -международный прототип метра: нарезная платино - иридиевая мера, хранящаяся в международном бюро мер и весов (в Севре, Франция); в СССР-копии международного метра №11 и28	<i>м</i>	m
3	Единица количества вещества- <i>килограмм</i>	Эталон- международный прототип килограмма: платино-иридиевая гиря, хранящаяся в международном бюро мер и весов; в СССР- копии международного килограмма №12 и 26	<i>кг</i>	kg
4	Единица силы (веса) - <i>килограмм-сила</i>	Единица силы 1кГ есть сила, сообщаящая 1кг вещества нормальное ускорение $g_n = 9,80665 \frac{\text{м}}{\text{сек}^2}$ или, что то же 1кГ - вес международного килограмма (1кг) при нормальном ускорении $g_n = 9,80665 \text{ м/сек}^2$	<i>кГ</i>	kG
5	Единица измерения температуры- <i>градус международной стоградусной (°C) шкалы</i>	Одна сотая температурного промежутка между температурой плавления льда (0°C) и температурой кипения воды (100°C) при нормальном атмосферном давлении (760 мм. рт.ст.)	°C	°C
6	Единица количества тепла - <i>килокалория</i>	Количество тепла, необходимое для нагревания 1кг воды на 1°C при нормальном атмосферном давлении(760 мм.рт. ст.): ккал _{20°} -от19,5°C до20,5°C; ккал _{15°} -от 14,5°C до 15.5°C ккал(э), или международная =1860квтч=1,0013= ккал _{20°} =1,0006ккал _{15°}	<i>ккал</i>	kcal

Условные обозначения основных термодинамических величин

№ п/п.	Обозначения	Единицы измерения	Наименования и определения
1	2	3	4
1	t T	$^{\circ}\text{C}$ $^{\circ}\text{K}$	Температура, отсчитываемая от 0°C (международная температурная шкала) Абсолютная температура, отсчитываемая от 0°K (термодинамическая температурная шкала)
2	P p	кГ/м^2 кГ/см^2 или ат и др.	Абсолютное давление (упругость) в основных единицах системы мер. Абсолютное давление в любых единицах и, в частности, в атмосферах: $p = 10^{-4} \text{Па} \text{т}(a)$
3	μ	($\text{кг/кг}\cdot\text{моль}$)	Молекулярный вес вещества.
4	G $\bar{G}$	кг моль	Стандартный вес тела или системы тел ($g_n = 9,80665 \frac{\text{м}}{\text{сек}^2}$) Количество вещества в молях: $\bar{G} = \frac{1}{\mu} G$
5	V	м^3	Объем
6	γ ϑ $\bar{\vartheta}$ ρ	кг/м^3 $\text{м}^3 / \text{кг}$ $\text{м}^3 / \text{моль}$ $\text{кг сек}^2 / \text{м}^4$	Удельный вес вещества (стандартный вес единицы объема): $\gamma = \frac{G}{V}$ Удельный объем вещества: $\vartheta = \frac{V}{G} = \frac{1}{t}$ Объем одного моля вещества: $\bar{\vartheta} = \frac{V}{\bar{G}} = \mu \vartheta$ Плотность (масса единицы объема): $\rho = \frac{M}{V} = \frac{\gamma}{g_n}$
7	Q q	ккал ккал/кг	Количество подведенного тепла Удельное количество подведенного тепла, в частности, количество подведенного тепла на 1кг вещества: $q = \frac{1}{G} Q$
8	L	кГм	Термодинамическая работа: $\delta L = \sum F_i dx_i$

№ п/п	Обозначения	Единицы измерения	Наименования и определения
1	2	3	4
	l	кГМ/кг	Удельная термодинамическая работа, в частности, термодинамическая работа изменения объема 1кг вещества: $l = \frac{1}{G} L$
9	W w	кГМ кГМ/кг	Потенциальная работа: $\delta W = \delta L - d(PV)$ Удельная потенциальная работа, в частности, работа изменения давления 1кг жидкости (работа перемещения жидкости): $w = \frac{1}{G} W$
10	U u	ккал ккал/кг	Внутренняя энергия тела или системы тел Удельная внутренняя энергия: $u = \frac{1}{G} U$
11	Z, Z^*, Z^{**}	—	Слагаемые энергетического баланса ($Z = L, Q$): Z — слагаемые энергетического баланса (баланс рабочего тела) Z^* — слагаемые внешнего баланса Z^{**} — слагаемые внутреннего баланса: $Z = Z^* + Z^{**}$
12	0,760	—	Условные параметры нормального физического состояния: температура 0°C, давление 760 мм. рт. ст. = 10332 кГ/м ²
13	$const$	—	Постоянная, численно вполне определяемая величина (в принципе, справочная величина).
14	$idem$	—	Величина, сохраняющая в рассматриваемом процессе неизменное значение (текстуально -"то же самое" или "так же")
15		—	Абсолютные значения величин
16	ln, lg, log	—	ln- натуральные логарифмы (основание e) lg- десятичные логарифмы (основание 10) log- общий символ логарифма (основание любое)
17	d, δ	—	d — символ полного дифференциала δ — символ неполного дифференциала и общий символ бесконечно малых величин

ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОСТЫХ ТЕЛ

5. ВИДЫ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Различают следующие виды агрегатного состояния простых тел: твердое, жидкое и газообразное; для твердых тел характерны различия структурного строения — аморфные состояния высоковязких тел, в которых процессы кристаллизации сильно затруднены значительным внутренним трением частиц (смолы), и кристаллические структуры собственно твердых тел.

В исследованиях видов агрегатного состояния простых тел предполагаются следующие особенности состояния этих тел: *во-первых*, простые тела рассматриваются как равновесные системы (§2, термин XVI), состояние которых является вполне установившимся (стационарным), и *во-вторых*, размеры тел в трехмерном пространстве предполагаются достаточно значительными, в связи с чем исключается влияние поверхностных явлений (например, влияние жидких пленок), самопроизвольных отклонений тел от состояний термодинамического равновесия. (§31) и т.п.

Переход химически однородного (однокомпонентного) простого тела из одного вида агрегатного состояния в другое характеризуется диаграммой агрегатных состояний — фазовой диаграммой (фиг. 9).

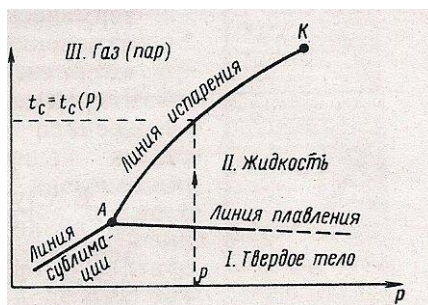
Переход тела из жидкого состояния (*II*) в газообразное (пар, *III*) при постоянной температуре протекает с сообщением тепла и называется процессом *испарения* (кипения); обратный процесс превращения пара (*III*) в жидкость (*II*), протекающий с отъемом того же количества тепла, называется *конденсацией*. Температура перехода химически однородного тела из жидкого состояния в газообразное (и обратно) называется *температурой испарения* (кипения) или *конденсации*.

Температура и теплота испарения определяются в зависимости от величины абсолютного давления; точки испарения при различных давлениях образуют непрерывную *линию испарения* (конденсации), уравнение которой есть уравнение зависимости температуры испарения, кипения (конденсации) от давления.

При температуре испарения одновременно существуют и находятся в термодинамическом равновесии две фазы: жидкая (кипящая жидкость) и газообразная (сухой насыщенный пар); такая система называется *насыщенным паром*; жидкая фаза при этом может быть отделена от пара поверхностью раздела (мениск) и может находиться во взвешенном состоянии (например, частицы влаги в потоке насыщенного пара).

Состояние двухфазовой (двухфазной) системы пар — жидкость вполне определяется

величиной температуры (t) или абсолютного давления (P) и концентрацией пара (паросодержание x) или жидкости (влагосодержание, или влажность, $1 - x$).



Фиг. 9. Диаграмма фазовых состояний чистого вещества (однокомпонентная система).

Переход вещества из твердого состояния (I) в жидкое (II) называется *плавлением* (обратный процесс — затвердевание); температура перехода вещества из твердого состояния в жидкое (и обратно) называется *температурой плавления или затвердевания*.

Температура и теплота плавления (затвердевания) определяются в зависимости от величины абсолютного давления; точки плавления при различных давлениях образуют непрерывную *линию плавления*, уравнение которой есть уравнение зависимости между температурой плавления (затвердевания) и давлением; при высоких давлениях границей между твердым и жидким состояниями является область пластического состояния (пунктир на диаграмме фиг. 9).

При температуре плавления находятся в термодинамическом равновесии твердая и жидкая фазы, причем состояние системы определяется величиной абсолютного давления или температуры и концентрацией одного из компонентов (например, твердой фазы x).

Точка пересечения линий испарения и плавления (точка A) называется *тройной точкой*; в этой точке находятся в термодинамическом равновесии три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Давление и температура вещества в тройной точке — совершенно определенные величины (P_A, t_A) таким образом, состояние вещества в тройной точке вполне определяется концентрациями двух из трех фаз. В тройной точке берет начало также линия *возгонки* или *сублимации* (переход твердого вещества в пар), т. е. линия термодинамического равновесия твердого вещества (I) и пара (III).

Теплоты испарения, плавления и сублимации есть теплоты изотермических превращений, т. е. превращений, протекающих без изменения температуры вещества, поэтому обычно они называются скрытыми теплотами фазовых превращений (скрытые

теплоты испарения, плавления и сублимации):

В случае химически неоднородной (многокомпонентной) смеси различных жидкостей пространство над свободным уровнем зеркала жидкости заполнено смесью паров всех жидкостей. В условиях термодинамического равновесия пары любой смеси жидкостей находятся в состоянии полного перемешивания (диффузное равновесие) и образуют одну фазу — газообразную; жидкости-компоненты могут быть в состоянии неразделимой смеси (одна фаза) или разделены по компонентам (любое число жидких фаз).

Таким образом, понятия фазы и вида агрегатного состояния вещества, совпадающие в случае чистых (химически однородных) веществ, в общем случае различны. *Фазами системы — в общем случае — называются физически различные и механически разделимые части системы*; в простейшем случае фазы могут быть разделены поверхностями соприкосновения (например, вода — лед, пар — лед, пар — жидкость и т. п.). В термодинамической системе может быть только одна газовая фаза (индивидуальный газ или смесь газов), любое количество жидких фаз (несмешивающиеся жидкости) и любое количество механически разделимых твердых фаз.

6. НЕПРЕРЫВНОСТЬ ОДНОФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Особенности видов агрегатного состояния вещества обычно определяются следующим образом.

Газ — вещество, обнаруживающее способность распространения по всему доступному для него пространству и не имеющее заметного поверхностного натяжения.

Жидкость — вещество, удельный объем которого изменяется в небольших пределах и которое не оказывает заметного сопротивления квазистатическому сдвигу (кроме того, жидкость характеризуется наличием измеримого поверхностного натяжения).

Твердое вещество, аморфное и кристаллическое — вещество, обнаруживающее способность сохранения собственной геометрической формы (имеющее измеримую твердость).

Приведенные выше определения, разумеется, весьма условны. Единственным реальным признаком различия видов агрегатного состояния вещества является наличие энергетической границы между фазами: теплота испарения как граница между жидкостью и ее паром и теплота плавления как граница между твердым веществом и жидкостью.

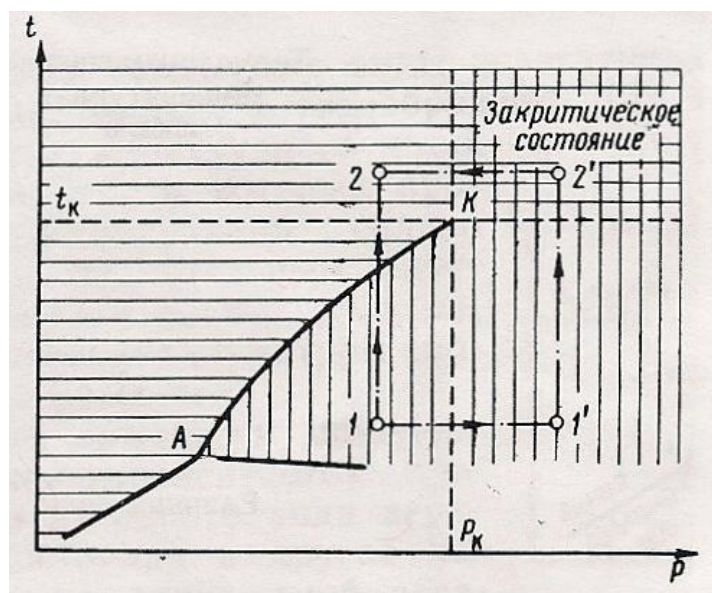
По мере повышения давления различие удельных объемов и прочих физических характеристик равновесных элементов — кипящей жидкости и сухого насыщенного пара — уменьшается, а вместе с тем уменьшается и величина теплоты испарения. В критической точке K (конечная точка линии испарения — фиг. 9 и 10) исчезают всякие различия между жидкостью и ее паром: удельные объемы и прочие характеристики кипящей жидкости и сухого насыщенного пара равны, а величина теплоты испарения обращается в нуль.

Параметры критической точки:

P_k — *критическое давление*, при котором и выше которого жидкость не может быть испарена;

t_k — критическая температура, при которой и выше которой пар не может быть сконденсирован.

На фазовой диаграмме чистого вещества (фиг. 10) нанесены, в соответствии с определениями критических параметров, области жидкости и пара, причем оказывается, что критическая точка является началом условных координат новой области — области *закритического состояния* ($P > P_k; t > t_k$) в пределах которой вещество может быть только в однофазовом состоянии (переходная фаза — в равной мере жидкость и пар).



Фиг. 10. Закритическое состояние вещества.

Переход из состояния жидкого (1) в газообразное (2) возможен, помимо прямого пути (1 — 2), также и через закритическую область (1 — 1' — 2' — 2) путем непрерывных изменений состояния без прохождения энергетического барьера (испарение) и, следовательно, без изменения агрегатного состояния.

Аналогично, переход из жидкого состояния в твердое можно осуществить через переходную однофазовую область пластического состояния.

Таким образом, представляется возможным осуществить переход из любого однофазового исходного состояния (твердого, жидкого, газообразного) в любое однофазовое конечное состояние (твердое, жидкое, газообразное) *путем непрерывных изменений состояния*, помимо фазовых энергетических барьеров (испарение, плавление), что является исчерпывающим признаком *непрерывности однофазового состояния вещества*.

Физическое состояние простого тела, по определению (§ 2), вполне характеризуется значениями двух независимых переменных — параметров физического состояния тел.

Уравнения состояния простых тел (31) формулируются как выражения зависимости трех характеристик физического состояния тела (x, y, z) , попарно независимых:

$$\varphi(x, y, z) = 0.$$

При наличии точного уравнения состояния простого тела (31) в форме зависимости трех его характеристик состояния (x, y, z) можно на базе общих дифференциальных соотношений *I* и *II* начал термодинамики (термостатики) составить уравнения зависимости других характеристик физического состояния простого тела.

Переменные однофазовых состояний простых тел $(P, t, \vartheta$ и т.п.) не имеют попарных зависимостей, поэтому для любых трех переменных — характеристик однофазового состояния простых тел — в принципе может быть сформулировано уравнение состояния:

$$\varphi = (P, t, \vartheta) = 0. \quad (33)$$

или

$$\varphi_z(P, t, z) = 0; \quad z = u, \vartheta \text{ и т.п.} \quad (33a)$$

Термодинамическим уравнением состояния однофазовых систем в узком смысле слова называется первое из приведенных выше уравнений (33), т. е. уравнение зависимости между давлением (P), температурой (t) и удельным объемом (ϑ) однофазовых систем, разрешаемое обычно относительно удельного объема:

$$\vartheta = (P, t) \quad (33 б)$$

Следует отметить, что выражение удельного объема простых тел в зависимости от давления и температуры (33 б) действительно лишь для однофазовых состояний этих тел и, следовательно, не может быть общим уравнением состояния простых тел, так как в условиях фазовых равновесий давление и температура связаны функциональными зависимостями вида $\varphi(P, t) = 0$, характеризующими особенности фазовых превращений (испарение, плавление, сублимация). Более общий характер имеют уравнения состояния простых тел, разрешаемые относительно давления (P) или температуры тел (T):

$$P = P(\vartheta, t); \quad (33 в)$$

$$T = T(P, \vartheta). \quad (33 г)$$

Термодинамические уравнения состояния простых тел в однофазовом состоянии этих

тел (33), (33а) должны быть действительны для всех видов однофазового состояния — твердого, жидкого и газообразного, что является прямым следствием установленного выше принципа непрерывности однофазового состояния вещества; например, точное термодинамическое уравнение состояния для перегретых паров какого-либо вещества должно быть действительно также для жидкого и твердого состояний того же вещества.

Точных термодинамических уравнений физического состояния однофазовых систем в настоящее время нет. Термодинамика пользуется, как точными, термодинамическими уравнениями *условных физических состояний* вещества, из которых наибольшее теоретическое и практическое значение имеют уравнение состояния идеальных газов ($P\vartheta = RT$) и уравнение состояния несжимаемых тел ($\vartheta = \text{const}$ — по определению).

7. ДВУХФАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

Двухфазовые состояния простых тел (системы пар — жидкость, жидкость — твердое тело и твердое тело — пар) характеризуются равенством температур и давлений фаз системы и наличием зависимости между температурой (t) и давлением (P) системы.

$$\varphi(P, t) = 0. \quad (34)$$

Уравнения зависимости между температурой и давлением двухфазовых систем (34) являются уравнениями граничных линий в фазовых диаграммах (фиг. 9 и 10) — линий испарения, плавления и сублимации.

Наиболее распространенной и практически наиболее важной двухфазовой системой является насыщенный (влажный) пар, т. е. система пар — жидкость, находящаяся в термодинамическом равновесии; при этом жидкость и пар или разделены непрерывной свободной поверхностью (пар над зеркалом кипящей жидкости), или жидкость находится во взвешенном состоянии (поток пара в трубопроводе).

Состояние двухфазовой системы определяется давлением или температурой и весовой концентрацией одной из фаз (x), представляющей величину отношения веса этой фазы G_x к общему весу системы (G):

$$x = \frac{G_x}{G}; \quad (35)$$

$$0 \leq x \leq 1 \quad (35 \text{ а})$$

Сумма концентраций обеих фаз двухфазовой системы, очевидно, равняется единице. Например, в случае насыщенного пара в качестве определяющей концентрации принимается концентрация сухого насыщенного пара в смеси пара и жидкости, называемая *паросодержанием* (x); концентрация жидкости в составе насыщенного пара называется

влажностью (1 – x).

Физические свойства каждой фазы (удельный объем v , внутренняя энергия u и т. п.) и скрытые теплоты каждого вида фазовых превращений (r) определяются в зависимости от температуры или давления двухфазовой системы;

$$r = r(t) = r_1(P). \quad (36)$$

Первая фаза:

$$z' = z'(t) = z'_1(P); z' = v', u' \text{ и т.п.} \quad (37)$$

Вторая фаза:

$$z'' = z''(t) = z''_1(P); z'' = v'', u'' \text{ и т.п.} \quad (37 \text{ а})$$

В основу учения о двухфазовых состояниях положено утверждение об аддитивности объемов фаз двухфазовых систем (аддитивные величины допускают прямое алгебраическое сложение): объем двухфазовой системы равен сумме объемов первой ($V' = v'G'$) и второй ($V'' = v''G''$) ее фаз:

$$V = V' + V'' = v'G' + v''G''. \quad (38)$$

Удельный объем (v) двухфазовой системы (например, удельный объем насыщенного пара) есть величина отношения полного объема системы ($V = V' + V''$) к полному весу системы ($G = G' + G''$):

$$v = \frac{V}{G} = x'v' + x''v'' = (1 - x)v' + xv'', \quad (39)$$

где v' — удельный объем первой фазы (для насыщенного пара — удельный объем кипящей жидкости);

v'' — удельный объем второй фазы (для насыщенного пара — удельный объем сухого насыщенного пара);

x — весовая концентрация второй фазы (паросодержание в случае насыщенного пара);

$$x = \frac{G''}{G} = \frac{v''}{v' - v''}. \quad (39 \text{ а})$$

Утверждение об аддитивности объемов первой и второй фаз двухфазовых систем непосредственно вытекает из определения пространственной независимости обеих фаз как при наличии непрерывной поверхности раздела между фазами, так и в условиях взвешенного состояния одной из фаз.

В *тройной точке* (точка A на фазовой диаграмме — фиг. 9) сосуществуют и находятся в термодинамическом равновесии три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Давление и температура фаз в тройной точке $(P_A), (t_A)$ — величины вполне определенные для каждого вещества; например, тройная точка воды характеризуется значениями температуры и давления:

$$T_A = 0,0076^\circ\text{C} \text{ и } P_A = 4,579 \text{ мм. рт. ст.} = 0,006247 \text{ кГ/см}^2.$$

Состояние термодинамической системы в тройной точке определяется концентрацией двух из трех фаз:

$$x_1 = \frac{G'}{G} = \frac{G'}{G' + G'' + G'''}; \quad (40)$$

$$x_2 = \frac{G''}{G} = \frac{G''}{G' + G'' + G'''}; \quad (40 \text{ а})$$

Сумма концентрации всех трех фаз в тройной точке, очевидно, равняется единице ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$).

В силу пространственной независимости фаз в тройной точке (A) объем системы в тройной точке равен сумме объемов всех трех фаз системы (принцип аддитивности объемов фаз в тройной точке):

$$V = V' + V'' + V''' = \vartheta' G' + \vartheta'' G'' + \vartheta''' G'''. \quad (41)$$

Удельный объем вещества в тройной точке есть величина отношения полного объема

($V = V' + V'' + V'''$) к полному весу системы ($G = G' + G'' + G'''$):

$$\vartheta = \frac{V}{G} = x' \vartheta' + x'' \vartheta'' + x''' \vartheta''' = x' \vartheta' + x'' \vartheta'' + (1 - x' - x'') \vartheta'''. \quad (42)$$

В связи с изменением структурных свойств твердой фазы при изменении давления и температуры возможны *вторичные тройные точки*, в которых сосуществуют жидкая фаза и две модификации твердой фазы или три твердых фазы.

8. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Учение об идеальных газах покоится на экспериментальных исследованиях физических свойств реальных газов в XVIII и XIX столетиях. Вначале предполагалось, что газообразное состояние есть особый вид постоянного физического состояния ("Газ есть газ при всех физических условиях"). Сжижение хлора (1823 г.) нанесло первый удар этим представлениям. В настоящее время можно утверждать, что, строго говоря, ни один реальный газ не может подчиняться специфическим газовым законам. Реальные газы с точки зрения классификации физических состояний) есть перегретые пары, достаточно удаленные от областей конденсации (линия испарения) и критического состояния; любой газ может быть превращен в жидкость как путем конденсации, так и путем непрерывных изменений однофазового состояния (прохождение через закритическую область, фиг. 10). Следовательно, точным уравнением состояния реального газа может быть только термодинамическое уравнение состояния

простого тела (31), (33,)), действительное для твердых, жидких и газообразных тел. Тем не менее специфические газовые законы в термодинамике сохранены, как принципиально важные законы некоторых условных физических состояний реальных газов, именно — как законы "идеальных газов".

Учение об идеальных газах широко используется в технике, так как законы идеальных газов весьма несложны и с точки зрения точности технических вычислений достаточно удовлетворительно характеризуют поведение и свойства реальных газов невысоких давлений и не очень низких температур, вдали от областей насыщения и критического состояния.

а) Закон Бойля-Мариотта

Бойль (1662 г.) следующим образом выразил результаты многочисленных экспериментальных исследований сжимаемости воздуха, выполненных им при постоянной температуре воздуха: "Давления и объемы находятся в обратном отношении", т. е.

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{P_1}{P_2},$$

или

$$P_1 \vartheta_1 = P_2 \vartheta_2 = idem$$

К тем же выводам, независимо от Бойля, пришел Мариотт (1676 г.). Закон Бойля—Мариотта, как закон физического состояния идеальных газов, может быть сформулирован следующим образом: произведение абсолютного давления и удельного объема идеального газа при неизменной температуре сохраняет неизменную величину или, что то же, *произведение абсолютного давления и удельного объема идеального газа зависит только от температуры (и химической природы) газа:*

$$P\vartheta = f(t). \quad (43)$$

Удельный объем идеального газа:

$$\vartheta = \frac{f(t)}{P}. \quad (43 \text{ а})$$

Удельный объем идеального газа при температуре 0°C и любом заданном давлении ($\vartheta_0 = \vartheta_{0,P}$):

$$\vartheta_0 = \frac{f(0^\circ\text{C})}{P} = \frac{const}{P}. \quad (44)$$

Значения постоянной ($const$) могут быть, очевидно, определены как произведения давления и удельного объема идеальных газов при температуре 0°C и любом давлении (P), в частности, в нормальных физических условиях (температура 0°C , давление 760 мм рт. ст):

$$const = \vartheta_{0,760} \cdot 10332 = \frac{10332}{\gamma_{0,760}} \text{ кгм/кг.} \quad (44 \text{ а})$$

б) Закон Гей Люссака

Закон Гей Люссака (1802 г.) следующим образом характеризует расширение газов при нагревании: *Относительное расширение идеальных газов при нагревании под неизменным давлением ($P = idem$) прямо пропорционально повышению температуры:*

$$\frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta_0} = \alpha_0(t - t_0).$$

$$t_0 = 0^{\circ}\text{C}; \quad \vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha_0 t), \quad (45)$$

где ϑ — удельный объем газа при температуре $t^{\circ}\text{C}$ и давлении P ;

ϑ_0 — удельный объем газа при температуре 0°C и том же (P) давлении;

α_0 — температурный коэффициент объемного расширения идеальных газов при 0°C , сохраняющий одно и то же значение при всех давлениях и одинаковый для всех идеальных газов.

В настоящее время принята следующая величина температурного коэффициента расширения идеальных газов (Международная конференция по таблицам водяного пара, 1934г):

$$\alpha_0 = \frac{1}{273,16} \approx \frac{1}{273,2} ^{\circ}\text{C}^{-1}. \quad (46)$$

Величина температурного коэффициента объемного расширения идеальных газов (46) является первой универсальной постоянной (константой) идеальных газов.

Таким образом, содержание закона Гей Люссака о расширении идеальных газов при нагревании (и охлаждении) в принципе сводится к нижеследующим утверждениям:

I. Объемное расширение идеальных газов при изменении температуры (и постоянном давлении) имеет линейный характер для всех идеальных газов; при этом измерение температуры в принципе осуществляется помощью газового термометра с вполне

определенным термометрическим телом (индивидуальный газ в идеальном состоянии — водород, гелий и т.п.)

II. Температурный коэффициент объемного расширения (α_0) имеет одинаковую величину для всех идеальных газов (46), т.е. является универсальной постоянной идеальных газов.

в) Уравнение Клапейрона

Сопоставление законов Бойля — Мариотта и Гей Люссака приводит к соединенному закону Бойля — Гей Люссака.

Подставляем выражение удельного объема идеального газа ϑ_0 при температуре 0°C и любом заданном давлении P (44) в выражение удельного объема этого газа при любой температуре (t) и том же давлении P (45):

$$\vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha_0 t) = \frac{\text{const}}{P}(1 + \alpha_0 t). \quad (\text{a})$$

или

$$P\vartheta = \text{const}(1 + \alpha_0 t) = \alpha_0 \cdot \text{const}\left(\frac{1}{\alpha_0} + t\right). \quad (\text{б})$$

Заменяем

$$\alpha_0 \cdot \text{const} = R, \quad (\text{в})$$

$$\frac{1}{\alpha_0} + t = T. \quad (\text{г})$$

Соответственно формулируется характеристическое уравнение состояния идеальных газов, как соединенный закон [предельное выражение уравнения состояния простых тел (31)]:

$$P\vartheta = RT, \quad (47)$$

где ϑ — удельный объем идеального газа;

P — абсолютное давление идеального газа;

R — характеристическая постоянная идеального газа;

T — абсолютная температура идеального газа (шкала газового термометра):

$$T = \frac{P\vartheta}{R} = t + \frac{1}{\alpha_0} = t + 273,16 \approx t + 273,2^\circ\text{K} \quad (48)$$

Определение абсолютной температуры по шкале газового термометра (48) тождественно определению абсолютной температуры по термодинамической шкале ($T^{\circ}K$ по шкале Кельвина), что непосредственно следует из соединенного закона Бойля — Джоуля и из дифференциальных соотношений термодинамики (§41).

Характеристическое уравнение состояния идеальных газов (47) впервые получено Клапейроном (1834 г.) и в настоящее время называется уравнением Клапейрона.

Видоизменения характеристического уравнения состояния идеальных газов (47), как расчетные выражения удельного объема (ϑ) и удельного веса (γ) идеального газа в зависимости от абсолютного давления (P) и абсолютной температуры ($T = t + 273,2^{\circ}K$) этого газа:

$$\vartheta = \frac{RT}{P}, \quad (47 \text{ а})$$

$$\gamma = \frac{P}{RT}. \quad (47 \text{ б})$$

Умножение правой и левой частей выражения удельного объема идеальных газов (47а) на стандартный вес любого количества газа (G) приводит к выражению полного объема этого количества газа ($V = \vartheta G$):

$$V = \frac{GRT}{P}.$$

Отсюда известная формулировка характеристического уравнения идеальных газов для любого количества газа:

$$PV = GRT, \quad (49)$$

где G — стандартный вес газа;
 V — полный объем газа.

Дифференцирование уравнения Клапейрона (47) при неизменном давлении ($Rdt = Pd\vartheta = \delta l$) приводит к выводу, что характеристическая постоянная идеального газа (R) есть работа расширения единицы количества газа (1 кг) в изобарическом процессе ($P = idem$) при нагревании газа на $1^{\circ}C$:

$$R = \frac{\delta l_p}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{\delta L_p}{dt}. \quad (50)$$

Уравнение Клапейрона может быть получено при некоторых допущениях на основе кинетической теории газов. Важнейший результат молекулярно-кинетических выводов: идеальный газ есть система свободных (не подверженных действию сил сцепления,

притяжения и т. п.) материальных точек. В настоящее время обычно ограничиваются чисто формальным определением, что идеальный газ есть газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона.

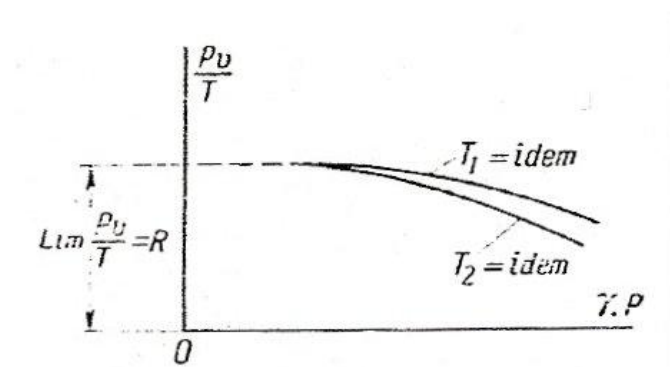
Термодинамическая теория предельных состояний простых тел (гл.11) показывает, что реальные газы подчиняются уравнению Клапейрона в условиях весьма высоких разрежений (T_c — температура фазового превращения, в рассматриваемом случае — температура испарения или сублимации):

$$\lim \gamma = 0 \quad (51)$$

или

$$\lim P = 0; T > T_c \quad (51 a)$$

Таким образом, представляется возможным определить величину характеристической постоянной идеального газа, как предел соотношения $P\vartheta/T$ для соответствующего реального газа при высоких разрежениях (экстраполяции к $\gamma = 0$ фиг. 11):



11. Опытное определение характеристической постоянной идеального газа (R).

$$R = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \quad (52)$$

Значения характеристических постоянных идеальных газов приведены в приложении (табл. 1).

Определение характеристической постоянной идеального газа из уравнения Клапейрона (47) по истинному удельному объему или удельному весу соответствующего реального газа в нормальных физических условиях, как это нередко практикуется в

технической термодинамике, не может быть признано удовлетворительным. Параметры нормального физического состояния реальных газов (0°C, 760 мм рт.ст.) далеки от условий идеального состояния (51); в большинстве случаев вообще даже исключено газообразное состояние вещества в нормальных физических условиях (например, для водяного пара и т. п.)

г) Закон Авогадро

А. Авогадро (1811 г). выдвинул гипотезу, что одинаковые объемы различных газов при одинаковых физических условиях (давление, температура) содержат одинаковое количество молекул.

Гипотеза Авогадро может быть формулирована независимо от молекулярно-кинетических представлений, как чисто опытный закон: *Объем одного моля идеального газа ($\bar{v} = \mu v$) не зависит от природы газа и вполне определяется параметрами физического состояния газа (давление и температура P, t):*

$$\bar{v} = f(P, t) \quad (53)$$

Выражение объема 1 моля идеальных газов по уравнению Клапейрона (47а)

$$\bar{v} = \mu v = \mu R \frac{T}{P}.$$

По закону Авогадро (53) правая часть последнего уравнения не зависит от природы газа; следовательно, произведение молекулярного веса (μ) и характеристической постоянной идеального газа (R) не зависит от природы газа и является *универсальной характеристической постоянной идеальных газов*:

$$\mu R = \bar{R} = const.$$

Характеристическое уравнение состояния 1 моля идеального газа

$$P\bar{v} = \mu RT = \bar{R} T, \quad (54)$$

где $\bar{v}$ — объем 1 моля идеального газа (молярный удельный объем);

$\bar{R}$ — универсальная характеристическая постоянная идеальных газов.

Характеристическое уравнение состояния для любого объема идеального газа ($V = v\bar{G}$) может быть получено из уравнения состояния 1 моля (54) путем умножения обеих частей этого уравнения на число молей газа ($\bar{G}$):

$$GRT = P\vartheta G = PV.$$

Общее выражение зависимости давления (P) абсолютной температуры (T) и полного объема идеального газа (V)

$$PV = \bar{G} \bar{R} T = GRT, \quad (55)$$

где G — полный стандартный вес газа;

$\bar{G}$ количество молей газа;

R и $\bar{R}$ — характеристическая постоянная рассматриваемого идеального газа (R) и универсальная характеристическая постоянная идеальных газов ($\bar{R}$).

Универсальная характеристическая постоянная идеальных газов ($\bar{R}$) есть работа расширения 1 моля идеального газа в изобарическом процессе ($P = idem$) при нагревании газа на 1°C ; это определение является прямым следствием выражения характеристической постоянной R , как работы расширения 1 кг газа (50):

$$\bar{R} = \mu R = \frac{\mu}{G} \frac{\delta L_p}{dt} = \frac{1}{\bar{G}} \frac{\delta L_p}{dt}. \quad (56)$$

В настоящее время принимается следующая расчетная величина универсальной характеристической постоянной идеальных газов (Международная конференция по таблицам водяного пара, 1934 г.):

$$\bar{R} = 847,8 \approx 848. \text{ кГм/моль } ^\circ\text{C}. \quad (57)$$

Величина молярного удельного объема идеальных газов в нормальных физических условиях (0, 760)

$$\bar{\vartheta}_{0,760} = \frac{847,8 \cdot 273,16}{10332} = 22,414 \text{ м}^3/\text{моль}. \quad (58)$$

Величины удельных объемов и удельных весов идеальных газов в нормальных физических условиях

$$\vartheta_{0,760} = \frac{\bar{\vartheta}_{0,760}}{\mu} = \frac{22,414}{\mu} \text{ м}^3/\text{кг} \quad (59)$$

$$\gamma_{0,760} = 1/\vartheta_{0,760} = \frac{\mu}{22,414} \text{ кг/м}^3 \quad (59 \text{ а})$$

Расчетные значения характеристических постоянных идеальных газов (приложения, табл. 1), соответствующие принятой расчетной величине универсальной характеристической постоянной идеальных газов (57):

$$R = \frac{\bar{R}}{\mu} = \frac{847,8}{\mu} \text{ кГ м/кг}^\circ\text{С}. \quad (60)$$

В системах единиц, имеющих в основе единицу массы (например, CGS - см-г-сек, 1 моль CGS = 10^{-3} моль), величина универсальной характеристической постоянной идеальных газов составляет $\bar{R}_{CGS} = g_n \bar{R} = 9,80665 \cdot 847,8 = 8314 \text{ Дж/моль}^\circ\text{С} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль (CGS)}^\circ\text{С}$; соответственно изменяются численные значения характеристических постоянных идеальных газов (60).

Закон Авогадро приводит к существенному обобщению законов идеальных газов, однако этот же закон как закон эмпирический, вносит и неизбежные ограничения степени точности в определения характеристических постоянных идеальных газов (60). Не исключено, что при прямом опытным определении характеристических постоянных идеальных газов (фиг. 11) молярные характеристические постоянные идеальных газов, как произведения молекулярных весов и измеренных значений характеристических постоянных (μR) могут быть несколько различными для различных идеальных газов.

Современные данные о молярных характеристических постоянных высоко разреженных реальных газов $\mu R = \lim_{P \rightarrow 0} P \bar{v} T$ позволяют установить наличие измеримых отклонений молярных характеристических постоянных отдельных газов от принятой универсальной газовой постоянной ($\bar{R} = \text{const}$), соответствующей закону Авогадро; впрочем, эти отклонения сравнительно невелики (порядка $\pm 0,1\%$ для метана, аммиака и т.п.), так что использование расчетной величины универсальной газовой постоянной ($\bar{R} = 847,8 \text{ кГм/моль}^\circ\text{С}$) для определений характеристических постоянных идеальных газов (60) в условиях технических расчетов не встречает возражений. Более важной является принципиальная сторона вопроса: если и последующими исследованиями будет подтверждено наличие измеримых отклонений от закона Авогадро, то, очевидно, в состав строгой термодинамической теории идеальных газов (§ 41) закон Авогадро не может быть включен.

Глава третья

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

9. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ

Первое начало термодинамики является математическим выражением закона сохранения энергии.

В современной науке роль закона сохранения энергии исключительно велика; законы сохранения материи и энергии являются базой научного естествознания. Предпосылками открытия закона сохранения энергии послужили экспериментальные и теоретические исследования в области физики и химии и успехи развития тепловых двигателей в XVIII и XIX столетиях.

Михаил Васильевич Ломоносов в письме к Эйлеру (1748г.) высказал следующие соображения: "Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-

либо нечто прибавилось, то это отнимется у чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется к какому-либо телу, столько же теряется у другого ... Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения: тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому" (М. В. Ломоносов, соч. т. 2, 1951).

Эти соображения, составляющие исходное выражение принципа сохранения, повторены М. В. Ломоносовым в его докладе "Рассуждение о твердости и жидкости тел" (1760 г.) и тесно связаны с представлениями М. В. Ломоносова о кинетической природе тепла (внутренней энергии тел).

Экспериментальные подтверждения закона сохранения материи выполнены М. В. Ломоносовым (1756 г.) и Лавуазье (1772- 1777 гг.).

Экспериментальные подтверждения закона сохранения энергии и точные количественные определения понятий работы и энергии осуществлены лишь в середине XIX столетия, причем в предварительных этапах борьбы за общее выражение закона сохранения энергии в форме первого начала термодинамики последовательно получены частные выражения закона сохранения энергии: принцип исключенного Perpetuum mobile I рода, закон Гесса и принцип эквивалентности.

Принцип исключенного Perpetuum mobile I рода есть отрицание возможности построения вечного двигателя I рода, т. е. такого двигателя, который без затраты какой-либо энергии может производить механическую работу.

Принцип исключенного Perpetuum mobile I рода в несколько неявной форме использовался в доказательствах отдельных теорем механики (в доказательстве законов равновесия тел на наклонной плоскости, в теории физического маятника, в формулировке принципа возможных перемещений и др.). Невозможность построения Perpetuum mobile I рода как механическими, так и другими средствами стала совершенно ясной лишь в конце XVIII столетия в связи с безуспешными попытками построения таких двигателей, особенно многочисленными в XVIII столетии (век увлечения автоматами, доведенными до высокого совершенства). В 1775 г. Французская Академия объявила "раз и навсегда", что не будет принимать решений проблемы Perpetuum mobile.

В настоящее время принцип исключенного Perpetuum mobile I рода является всего лишь простейшим следствием первого начала термодинамики: вечный двигатель первого рода, будучи осуществлен в рамках какой-либо изолированной системы, способен безгранично увеличивать запас энергии этой изолированной системы, что противоречит постулату первого начала термодинамики (постулату сохранения энергии изолированных систем — §1).

Закон Гесса (1840 г.) формулируется как утверждение о независимости теплового

эффекта химических реакций от пути этих реакций: *Алгебраическая сумма тепловых эффектов некоторого ряда последовательных реакций равна алгебраической сумме тепловых эффектов любого другого ряда реакций, если начальные и конечные состояния системы одинаковы.*

Например, горение углерода по схеме $2C + 2O_2 = 2CO_2$ или по схеме $2C + O_2 = 2CO$ и далее $2CO + O_2 = 2CO_2$ характеризуется тождественностью исходных ($2C + 2O_2$) и конечных ($2CO_2$) состояний системы, а потому и суммарные тепловыделения для обеих схем реакции на одинаковом пути оказываются одинаковыми.

Закон Гесса получил широкое применение в термохимии как средство контроля определений теплот реакций и, в особенности, как средство определений теплового эффекта таких промежуточных реакций, осуществление которых в данных условиях сопряжено с непреодолимыми трудностями. Например, если осуществление реакции $2C + O_2 = 2CO$ (реакция I) затруднительно, а эффекты реакций $2C + 2O_2 = 2CO_2$ (реакция II) и $2CO + O_2 = 2CO_2$, (реакция III) известны, то по закону Гесса теплота реакции I равна разности теплот реакций II и реакции III.

Закон Гесса, предшествовавший открытию первого начала термодинамики, в настоящее время рассматривается как частное выражение первого начала термодинамики в термохимии.

10. ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Принцип эквивалентности характеризует взаимные превращения тепла и работы: Превращения тепла в работу и работы в тепло осуществляются в одном и том же строго постоянном соотношении, которое характеризуется величиной теплового эквивалента работы (тепловой эквивалент работы есть количество теплоты, получаемое при прямой затрате единицы работы, например, в процессе прямого превращения работы в тепло путем трения).

Установление принципа эквивалентности было труднейшим этапом в формировании закона сохранения энергии, поэтому даты установления эквивалентности тепла и работы обычно отождествляются с датой открытия первого начала термодинамики.

Явления прямого превращения работы в тепло принадлежат к числу наиболее общедоступных и непосредственно наблюдаемых явлений в сфере общечеловеческого опыта; достаточно указать лишь на известный с древнейших времен способ добывания огня помощью трения. Тем не менее для установления принципа эквивалентности, даже в рамках экспериментальной физики нового времени (считая от Галилея, т. е. примерно с начала XVII века), потребовались столетия. Здесь сказались влияния медленного нарастания потребностей в источниках энергии и тормозящая роль унаследованных от античной физики воззрений о невесомых жидкостях, как носителях специфических свойств (теплород, флогистон и т. п.).

Потребовалось развитие термометрии, калориметрии и, в особенности, тщательное экспериментальное исследование особенностей прямого превращения работы в тепло, и только в результате такой систематической подготовки оказалось возможным установление принципа эквивалентности и последующее выражение закона сохранения энергии в форме первого начала термодинамики.

Повидимому, около 1830 г. Сади Карно (1795 - 1832гг. , автор фундаментального исследования по теории тепловых двигателей — "Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу" (1824 г.), впервые отчетливо формулировал принцип эквивалентности тепла и работы и установил приблизительную величину теплового эквивалента работы. Запись в его дневнике, опубликованном в 1878 г. содержит следующее замечание.

"Тепло - не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратно: всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила. Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает. По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы потребует затраты 2,70 единиц тепла".

За единицу тепла Карно принимает 1 ккал, а за единицу движущей силы (работы) 1000 кГм; таким образом, величина теплового эквивалента работы по определению Карно составляет 2,70: 1 000 = 1/ 370 ккал/кГм что весьма близко к величине этого эквивалента, найденной спустя 12 лет Р. Майером (1/365 ккал/кГм). Повидимому, судя по характеру примечаний Карно в его основной работе, метод Карно, как и метод Майера, был основан на исследовании разности теплоемкостей газов при постоянном давлении и постоянном объеме (§ 15, закон Майера). Работа Карно о принципе эквивалентности не была своевременно опубликована и не оказала влияния на ход событий, связанных с установлением этого принципа; однако характер замечаний Карно и дата записи его определений вполне объясняют факт последовавшего вскоре выступления ряда исследователей по вопросу об эквивалентности тепла и работы: решение было подготовлено, принцип эквивалентности должен был служить последним звеном исследований по математическому оформлению первого начала термодинамики, как общего выражения закона сохранения энергии.

В период 1842 — 1850 гг. целый ряд исследователей почти одновременно устанавливает величину теплового эквивалента работы:

1) Р. Майер в 1842 г. — по разности теплоемкостей газов при постоянном давлении и постоянном объеме, на основе воззрений «о сохранении силы» (энергии);

2) Д. П. Джоуль в 1841 — 1843 гг. и Ленц в 1844 г, — по тепловыделению в цепи электрического тока;

3) Кольдинг и Д. П. Джоуль в период 1843 — 1850 гг. — по тепловыделению при трении и т. п.

В настоящее время тепловой эквивалент работы принимается равным нижеследующей величине (Международная конференция по таблицам водяного пара, 1934г.):

$$A = \frac{1}{427} \cdot \frac{\text{ккал(э)}}{\text{кгм}} \quad (61)$$

Выражение теплового эквивалента работы в других тепловых единицах:

Тепловая единица	ккал(э)	ккал 15°	ккал 20°
$A, \text{ккал/кгм}$	$\frac{1}{427}$	$\frac{1}{426,6}$	$\frac{1}{426,4}$

Тепловые эквиваленты укрупненных единиц работы:

$$1 \text{ л. с. ч.} = \frac{75 \cdot 3600}{427} = 632,3 \text{ ккал (э)}, \quad (61 \text{ а})$$

$$1 \text{ кВтч} = \frac{101,972 \cdot 3600}{427} = 860,0 \text{ ккал (э)} \quad (61 \text{ б})$$

11. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, КАК МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Принцип сохранения энергии в механике после установления понятий работы и кинетической энергии был сведен к формально-математическим преобразованиям уравнений динамики. Распространение подобного рода преобразований на другие процессы (в частности, электромагнитные), выполненное Гельмгольцем ("О сохранении силы", 1847 г.), ничего существенно нового не внесло.

Современная формулировка первого начала термодинамики для обратимых процессов и последующие построения принципиальных положений классической термодинамики, до второго начала термодинамики включительно, выполнены Рудольфом Клаузиусом (1850 — 1865 гг.) и В. Томсоном — Кельвином (1851 — 1857 гг.). Ревизия построений классической термодинамики, начатая на грани XIX и XX столетий, относится главным образом к проблеме второго начала термодинамики (Н. Шиллер, 1900 г.; Каратеодори, 1909 г.; Т. Афанасьева-Эренфест, 1928 г.).

Важнейшим моментом в построении первого начала термодинамики, последовавшим вслед за открытием принципа эквивалентности, является введение понятия внутренней энергии тел (В. Томсон, 1851 г.). Внутренняя энергия тел вначале рассматривалась как сумма внутреннего тепла и внутренней работы тела (Р. Клаузиус, "Механическая теория тепла", гл. I), однако подобное определение в настоящее время не может быть принято, так как, очевидно, ни тепло, ни работа в теле не содержатся. Тепло и работа, полученные телом извне,

обращаются на повышение его внутренней энергии и, наоборот, за счет уменьшения внутренней энергии тела от него могут быть получены тепло и работа, однако, в рамках одной и той же суммы, в зависимости от вида процесса, соотношение количеств тепла и работы может быть совершенно различным.

С точки зрения кинетической теории строения вещества внутренняя энергия тела измеряется уровнем кинетической энергии молекул этого тела, однако подобные воззрения недостаточны для объяснения всех известных явлений выделения энергии (химические и атомно-ядерные реакции и т. п.). Вопрос об истинной природе внутренней энергии тел тесно связан и изучением строения материи, причем решение этой специальной задачи, базирующееся на представлениях о природе непосредственно ненаблюдаемых явлений, выходит за рамки возможностей лишь одного закона сохранения энергии.

В основу построений основных принципов термодинамики может быть принято лишь такое общее определение внутренней энергии тел, которое не ограничивает возможностей строгого построения термодинамики на базе постулатов общечеловеческого опыта. Внутренней энергией тела называется (§ 2, термин XV) полный запас энергии внутреннего состояния тела, определяемый в зависимости от деформационных координат и координат внутреннего состояния этого тела (объема, температуры, химического потенциала тела и т. п.).

К числу важнейших понятий термодинамики относится также понятие изолированной системы. *Изолированной системой* называется такая система тел, которая не находится в материальном и энергетическом взаимодействии с внешними телами, т. е. изолированная система не получает энергии извне и не отдает ее телам внешней системы и, кроме того, обмен веществом этой системы с внешней системой исключен. При рассмотрении термодинамических процессов изменения состояния какой-либо системы тел всегда предполагается, как само собой разумеющееся, что система изолирована во всех отношениях, кроме рассматриваемого энергетического или материального обмена, осуществляемого через условную границу области системы.

В качестве исходного постулата первого начала термодинамики может быть принято следующее утверждение (§ 1): энергия изолированной системы сохраняет постоянную величину при всех изменениях, происходящих в этой изолированной системе, или, что то же: *Энергия не возникает из ничего и не может обратиться в ничто.*

При построении термодинамики принимается, что все возможные энергетические взаимодействия между телами сводятся лишь и передаче тепла и работы. Строго говоря, это утверждение может быть рассматриваемо как второй постулат первого начала термодинамики, если в отношении теплообмена принимается какое-либо ограничивающее определение (например, если теплообменом называется непосредственная передача

энергии теплопроводностью и радиацией — § 2, термин XIII). При построении первого начала термодинамики ограничивающие определения теплообмена не являются обязательными, но совершенно необходимо отметить принципиальные особенности работы, как формы энергетического взаимодействия тел: *В условиях обратимого течения явлений все виды работы допускают возможность полных взаимных превращений.*

К этому следует лишь добавить, что определения тепло и работа являются определениями количества полученной или переданной рабочим телом энергии, причем различны лишь формы передачи энергии — это может быть теплообмен или передача работы, а отсюда и различное наименование количеств переданной энергии — тепло и работа. Источниками энергии во всех случаях энергетического взаимодействия любых тел и систем тел являются материальные тела, как носители энергии.

Принципиальное различие форм передачи энергии (теплообмен и передача работы) в наибольшей мере сказывается в последующих построениях второго начала термостатики (принцип существования энтропии) и второго начала термодинамики (принцип возрастания энтропии), причем выясняется, что выполнение рабочим телом внешней работы (передача работы внешним телам) и изменение энергии внешнего положения тел должны быть отнесены к одной и той же категории явлений — выполнению рабочими телами термодинамической работы. На этом основании в последующих построениях первого начала термодинамики изменения энергии внешнего положения рабочего тела ($\Delta E_{cz} = \Delta E_c + \Delta E_z$) включены в состав внешней работы тела (L^*).

Кроме того, при построениях принципов существования и возрастания энтропии дополнительно вводится ограничивающее определение теплообмена: *Единственным признаком, характеризующим возможности прямого теплообмена между телами является температура тел* (обратимый теплообмен в условиях равенства температур $t_1 = t_2$ необратимый теплообмен в условиях неравенства температур $t_1 \neq t_2$).

Итак, теплообмен и передача работы являются единственными видами передачи энергии. Соответственно формулируется исходное выражение первого начала термодинамики как математическое выражение закона сохранения энергии: *Изменение внутренней энергии тела или системы тел равно алгебраической сумме полученных (переданных) количеств тепла и работы или, что то же: Тепло, полученное системой извне (Q^*), последовательно обращается на изменение внутренней энергии системы ($\Delta U = U_2 - U_1$) и на выполнение (отдачу) внешней работы (AL^*):*

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2}^* - AL_{1,2}^* \quad (62)$$

$$Q_{1,2}^* = U_2 - U_1 + AL_{1,2}^* \quad (62 \text{ а})$$

или в дифференциальной форме

$$\delta Q^* = dU + A\delta L^*, \quad (62 \text{ б})$$

где $U_2 - U_1 = \Delta U$ — изменение внутренней энергии рассматриваемого рабочего тела или системы тел в конечном процессе;

dU — изменение внутренней энергии тела или системы тел в элементарном процессе;

$Q^*, \delta Q^*$ — количества подведенного извне тепла в элементарном (δQ^*) или конечном (Q^*) процессах;

$L^*, \delta L^*$ — внешняя (эффективная) работа, выполненная телом в элементарном (δL^*) — или конечном (L^*) процессах, выраженная в механических единицах;

A — тепловой (термический) эквивалент механической работы

(множитель приведения выражений работы и тепла к единому измерению в тепловых единицах), характеризующий взаимные эквивалентные превращения тепла и работы.

Знаки работы и количеств тепла в уравнениях первого начала термодинамики:

$L > 0$ — выполнение рабочим телом положительной работы (например, работа расширения газа);

$Q > 0$ — сообщение тепла рабочему телу.

В физике, в физической химии и т. п. в качестве единиц измерения внутренней энергии и количеств тепла и работы принимаются механические единицы системы CGS (эрг, джоуль и т. п.), в связи с чем математическое выражение первого начала термодинамики несколько упрощается (исключается множитель A):

$$\delta Q = dU + \delta L.$$

Нужно, однако, заметить, что подобная система не только приводит к практическим неудобствам в части численного выражения термодинамических величин (единицы измерения тепла — эрг, джоуль, килограмметр и т. п., единицы измерения теплоемкостей — $\text{дж/г } ^\circ\text{C}$ или $\text{кГм/кг } ^\circ\text{C}$ и т. п.), но имеет и существенный принципиальный недостаток: одновременно с исключением в математическом выражении первого начала термодинамики теплового эквивалента работы (A) первое начало термодинамики приобретает вид лишь математического выражения закона сохранения энергии в то время как наличие этого множителя сообщает всем математическим выражениям первого начала термодинамики более общий характер закона сохранения и эквивалентности превращений энергии.

В исходной формулировке первого начала термодинамики (62), (62б) содержится несколько необычное указание, что подведенное тепло *последовательно* обращается на изменение внутренней энергии и выполнение внешней работы. Утверждение о последовательности процессов изменения внутренней энергии и выполнения внешней работы является условным и носит характер некоторого предупреждения. В самом деле, если процесс изменения состояния системы протекает при неизменной величине ее внутренней энергии ($\Delta U = 0$, или $U = \text{idem}$) < то выражение первого начала термодинамики, будучи прочитано без слова "последовательно", сведется к утверждению, что "тепло, полученное системой извне, обращается на выполнение внешней работы". Такое утверждение верно лишь в том смысле слова, что численные величины тепла и работы равны. В действительности, положительная работа системы выполняется за счет изменения ее потенциального состояния

(например, за счет увеличения объема), и подвод тепла лишь *компенсирует* происходящее при этом уменьшение внутренней энергии (уменьшение, эквивалентное выполненной внешней работе), так что в конечном итоге внутренняя энергия системы оказывается не изменившейся.

Предупредительное указание (*последовательно*) предназначено для восстановления условной картины последовательного снижения и восстановления уровня внутренней энергии при сопутствующем изменении потенциального состояния системы.

Вся современная термодинамика, следуя Клаузиусу, вводит в уравнения первого начала термодинамики выражения термодинамической или обратимой работы (§ 2, термин XI):

$$\delta L_{\text{обр}}^* = \delta L = \sum F_i dx_i.$$

В частности, в случае простых тел (§ 2, термин XX) выражение работы отождествляется с выражением термодинамической работы изменения объема:

$$\delta L_{\text{обр}}^* = \delta L = PdV.$$

Введение в расчеты термодинамической работы (δL) вместо эффективной (δL^*) приводит к следующему выражению первого начала классической термодинамики:

общий случай

$$\delta Q_{\text{обр}}^* = dU + \sum AF_i dx_i \quad (62 \text{ в})$$

простое тело

$$\delta Q_{\text{обр}}^* = dU + APdV \quad (62 \text{ г})$$

Очевидно, выражения первого начала классической термодинамики (62 в), (62 г) действительны лишь для обратимых процессов, что резко ограничивает возможности последующего развития принципов и практических приложений расчетных уравнений классической термодинамики.

Между тем представляется возможным, не снижая высокой степени общности исходных выражений первого начала термодинамики (62), (62 б), развернуть в них и выражения внешней работы, что необходимо для последующего развития основных принципов и расчетных уравнений термодинамики.

Эффективная внешняя работа (δL^*) равна по определению (§ 2, термин XI) разности термодинамической работы ($\delta L = \sum F_i dx_i$) и необратимых потерь работы (δL^{**}):

$$\delta L^* = \delta L - \delta L^{**}. \quad (\text{а})$$

Потерянная в необратимых процессах работа ($A\delta L^{**}$) превращается в тепло, характеризующее *внутренний теплообмен* тела (δQ^{**}); это тепло возвращается рассматриваемому телу или передается телам внешней системы, причем соответственно уменьшается итоговая величина подвода тепла извне:

$$A\delta L^{**} = \delta Q^{**}$$

С точки зрения первого начала термодинамики, как математического выражения закона сохранения энергии, внутренний теплообмен может иметь любой знак: $\delta Q^{**} > 0$ — работа необратимо превращается в тепло (например, путем трения) или $\delta Q^{**} < 0$ тепло необратимо превращается в работу; в дальнейшем на основе второго начала термодинамики (принцип возрастания энтропии) устанавливается, что практически единственно возможно (наиболее вероятно) лишь необратимое превращение работы в тепло:

$$\delta Q^{**} > 0 \quad (\text{в})$$

Полное количество тепла, полученное телом (δQ), характеризует *термодинамический* (приведенный) теплообмен тела и определяется как сумма двух величин: тепло, подведенное извне (δQ^*), и тепло внутреннего теплообмена (δQ^{**}):

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}. \quad (\text{г})$$

В условиях системы тел, не находящихся в тепловом равновесии, количество тепла, полученное отдельным телом, δQ_i определяется как сумма трех слагаемых: внешний теплообмен (δQ_i^*), необратимые превращения работы в тепло $A\delta L_i^{**}$ и теплообмен рассматриваемого тела с другими телами системы ($\delta Q_i^{(*)}$):

$$\delta Q_i = \delta Q_i^* + A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)} = \delta Q_i^* + \delta Q_i^{**},$$

$$\delta Q_i^{**} = A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)} = \delta Q_i^{(1)} + \delta Q_i^{(2)}.$$

Следовательно, в наиболее общем случае тепло внутреннего теплообмена определяется как сумма двух величин: внутренний теплообмен *первого рода*, характеризующий прямые превращения работы в тепло ($\delta Q_i^{(1)} = A\delta L_i^{**}$), и внутренний теплообмен *второго рода*, характеризующий теплообмен между рассматриваемым телом и другими телами системы ($\delta Q_i^{(2)} = \delta Q_i^{(*)}$). Очевидно, внутренний теплообмен второго рода для всякой системы тел в целом равен нулю:

$$\delta Q^{(2)} = \sum \delta Q_i^{(*)} = 0.$$

Заменяем выражение внешней работы ($A\delta L^*$) в исходном дифференциальном выражении первого начала термодинамики (62 б):

$$\delta Q^* = dU + A\delta L^* = dU + A\delta L - A\delta L^{**}, \quad (\text{д})$$

$$\delta Q^* + A\delta L^{**} = \delta Q^* + \delta Q^{**}. \quad (е)$$

Соответственно может быть преобразовано исходное выражение первого начала термодинамики (62 б):

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = dU + A\delta L \quad (ж)$$

В дальнейшие расчеты вводится новая функция состояния, равная сумме внутренней энергии (U) и потенциальной функции (APV) – *энтальпия* или *теплосодержание* (I):

$$I = U + APV, \quad (63)$$

$$dI = dU + Ad(PV). \quad (63 а)$$

Отсюда

$$dU = dI - Ad(PV),$$

$$dU + A\delta L = dI + A\delta L - Ad(PV).$$

Вводим в расчеты общее выражение потенциальной работы (27):

$$\delta W = \delta L - d(PV),$$

$$dU + A\delta L = dI + A\delta L - Ad(PV) = dI + A\delta W.$$

Соответственно формулируются *обобщенные* выражения первого начала термодинамики для сложных систем и отдельных тел систем в условиях обратимых и необратимых процессов:

$$\delta Q = dU + A\delta L = dI + A\delta W, \quad (64)$$

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + AL_{1,2} = I_2 - I_1 + AW_{1,2} \quad (64 а)$$

где δQ – количество тепла, характеризующее термодинамический (приведенный) теплообмен тела или системы тел, определяемое как сумма двух величин – тепла, подведенного извне (δQ^*), и тепла внутреннего теплообмена (δQ^{**}):

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}, \quad (64 б)$$

δQ^{**} – количество тепла внутреннего теплообмена тел системы, равное сумме необратимых потерь работы (прямые превращения работы в тепло путем трения или электронагрева и т. п.):

$$\delta Q^{**} = A\delta L^{**} \quad (64 \text{ в})$$

δW — потенциальная работа рассматриваемого тела или системы тел:

$$\delta W = \delta L - d(PV); \quad (64 \text{ г})$$

δL — термодинамическая работа рассматриваемого тела или системы тел:

общий случай

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i; \quad (64 \text{ д})$$

простое тело

$$\delta L = PdV. \quad (64 \text{ е})$$

Исходные (62), (62 а) и обобщенные (64), (64 а) выражения первого начала термодинамики могут быть представлены в форме объединенного ряда равенств дифференциальных или конечных величин: изменение внутренней энергии тела или системы тел равно алгебраической сумме полученных (переданных) количеств тепла и работы:

$$dU = \delta Q^* - A\delta L^* = \delta Q - A\delta L, \quad (65)$$

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2}^* - AL_{1,2}^* = Q_{1,2} - AL_{1,2}. \quad (65 \text{ а})$$

Работа и тепло в объединенном ряде равенств первого начала термодинамики (65), (65 а) характеризуют *внешний энергетический баланс* рассматриваемой системы ($\delta Q^*, \delta L^*$.) или являются приведенными термодинамическими величинами ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$); $\delta L = \sum F_i dx_i$) — элементами *термодинамического баланса* (баланса рабочего тела).

Конечные величины, характеризующие термодинамический теплообмен ($Q_{1,2}$) и выполнение термодинамической работы ($L_{1,2}$) в обобщенных выражениях первого начала термодинамики (64) — (64 а), (65) — (65 а), являются определенными интегралами, пределы которых (границы процесса) фигурируют в качестве индексов в обозначениях тепла и работы:

$$Q_{1,2} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 (\delta Q^* + \delta Q^{**}). \quad (65 \text{ б})$$

$$L_{1,2} = \int_1^2 \delta L = \sum_{i=1}^{i=n} \int_1^2 F_i dx_i. \quad (65 \text{ в})$$

Возникновение термодинамической работы вполне характеризуется изменением деформационных координат рабочего тела или системы тел ($\delta L = \sum F_i dx_i$), в частности — изменением объема в случае простых тел ($\delta L = PdV$); координаты внешнего состояния тела

(c, z) не входят в состав деформационных координат, поэтому в состав слагаемых термодинамической работы не входят изменения энергии внешнего положения рабочего тела или системы тел.

Распределение термодинамической работы прежде всего характеризуется балансовым уравнением: термодинамическая работа равна сумме эффективной работы и необратимых потерь работы:

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i = \delta L^* + \delta L^{**} \quad (66)$$

Выполненная рабочим телом или системой тел эффективная работа может быть передана по назначению двояко: или непосредственно в момент выполнения работы (например, передача работы, полученной в цилиндре теплового двигателя, на вал двигателя), или через посредство самого рабочего тела, как носителя энергии внешнего положения (например, кинетической энергии и энергии положения в поле тяготения $E_{cz} = E_c + E_z$), играющего в этом случае также роль представителя внешней системы. Изменения энергии внешнего положения рабочего тела (системы тел) мы рассматриваем как работу, переданную внешней системе; например, потенциальная работа истечения газов, паров и жидкостей считается переданной внешней системе с момента повышения кинетической энергии струи, так что последующая передача этой энергии на лопасти турбины или по другому назначению уже не имеет отношения к термодинамическому процессу получения потенциальной работы.

Следовательно, *изменения энергии внешнего положения рабочего тела или системы тел* ($dE_{cz} = dE_c + dE_z + \dots$) *не могут входить в виде отдельных слагаемых уравнений первого начала термодинамики, но входят в уравнения распределения эффективной работы* (δL^* — полная величина эффективной работы, включающая также изменения энергии внешнего положения тел рассматриваемой системы, δL_{cz}^* — внешняя эффективная работа, непосредственно переданная телам внешней системы):

$$\delta L^* = \delta L_{cz}^* + dE_{cz} = \delta L_{cz}^* + Md\left(\frac{c_z^2}{2}\right) + Mgdz + \dots \quad (66 \text{ а})$$

Следовательно, введение понятия термодинамического теплообмена ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$) и различий возникновения ($\delta L = \sum F_i dx_i$) и распределения термодинамической работы ($\delta L = \delta L^* + \delta L^{**} = \delta L_{cz}^* + dE_{cz} + \delta L^{**}$) дают возможность обобщения выражений первого начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов с одновременным исключением энергии внешнего положения тела (системы) из состава слагаемых аналитического выражения первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \sum AF_i dx_i$).

Исходные выражения первого начала термодинамики (62), (62 а) могут быть преобразованы с учетом особенностей распределения термодинамической работы (66), (66 а):

$$dU = \delta Q^* - A\delta L^* = \delta Q^* - A\delta L_{cz}^* - AdE_{cz}, \quad (a)$$

$$dE = dU + AdE_{cz} = \delta Q^* - A\delta L_{cz}^* \quad (6)$$

$$dE_{cz} = dE_c + dE_z = Md\left(\frac{c_E^2}{2}\right) + Mgdz + \dots \quad (в)$$

Следовательно, выражения первого начала термодинамики могут быть сформулированы с учетом изменений полной энергии рассматриваемой системы тел ($E = U + E_{cz}$), но при этом в расчеты входит лишь та часть эффективной работы, которая непосредственно передана телам внешней системы (L_{cz}^*):

$$\delta Q^* = dE + A\delta L_{cz}^*, \quad (67)$$

$$dE = dU + AdE_{cz} = dU + AMd\left(\frac{c_E^2}{2}\right) + AMgdz + \dots \quad (67 а)$$

Выражения первого начала термодинамики с учетом изменений полной энергии рабочего тела (67) не могут быть рекомендованы, так как энергия внешнего положения тел (сумма кинетической энергии и энергии положения в поле тяготения и т. п. — E_{cz}) не является термодинамической величиной.

12. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Состояние всякого простого тела (§ 2, термин XX) вполне определяется значениями двух независимых переменных — функций состояния тела, в частности — значениями давления и удельного объема (P, ϑ), а при заданном значении стандартного веса тела (G) — значениями давления и объема (P, V). Соответственно определяется величина термодинамической работы простых тел, как величина обратимой работы изменения объема (10), (11):

$$\delta L = PdV. \quad (a)$$

Все части однородного тела находятся в тепловом равновесии (температуры всех точек тела одинаковы), поэтому прямой теплообмен между частями однородного тела исключен ($\delta Q^{(2)} = 0$) и приведенный теплообмен представляет сумму внешнего теплообмена (δQ^*) и необратимых потерь работы ($A\delta L^{**} = \delta Q^{**}$):

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}, \quad (6)$$

$$\delta Q^{**} = A\delta L^{**} = A\delta L - A\delta L^*. \quad (в)$$

Выражения первого начала термодинамики для простых тел, как и в общем случае

любых тел и систем тел (65 б) (65 а), могут быть представлены в форме ряда равенств дифференциальных или конечных величин: изменение внутренней энергии простого тела равно алгебраической сумме полученных (переданных) количеств тепла и работы, причем термодинамическая работа простого тела определяется, как работа изменения объема тела:

$$dU = \delta Q^* - A\delta L^* = \delta Q - APdV, \quad (68)$$

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2}^* - AL_{1,2}^* = Q_{1,2} - A \int_1^2 PdV \quad (68 \text{ а})$$

Выражения первого начала термодинамики для единицы количества вещества (например, 1 кг) формулируются как уравнения баланса удельных величин теплообмена ($\delta q = \delta q^* + \delta q^{**}$) работы ($\delta l = Pd\vartheta$) и изменений внутренней энергии (du):

$$du = \delta q^* - A\delta l^* = \delta q - APd\vartheta.$$

При изучении процессов перемещения сплошных масс (жидкостей, паров и газов) вводится в расчеты потенциальная работа (§ 2, термин XII):

$$\delta w = -\vartheta dP = Pd\vartheta - d(PV),$$

$$\delta q = du + APd\vartheta = du + Ad(P\vartheta) - A\vartheta dP = d(u + AP\vartheta) - A\vartheta dP.$$

Функция состояния, равная сумме внутренней энергии (u) и потенциальной функции ($AP\vartheta$), называется энтальпией или теплосодержанием (63):

$$i = u + AP\vartheta,$$

$$di = du + Ad(P\vartheta).$$

Соответственно формулируется *основное* выражение первого начала термодинамики для простых тел, состояние которых определяется значениями двух независимых переменных (в частности, значениями давления P и удельного объема ϑ):

$$\delta q = du + A\delta l = di + A\delta w = du + APd\vartheta = di - A\vartheta dP, \quad (69)$$

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = \delta q^* + A\delta l^{**}, \quad (69 \text{ а})$$

$$i = u + AP\vartheta. \quad (69 \text{ б})$$

Уравнение первого начала термодинамики для эффективных процессов изменения состояния простых тел, соответствующее исходному выражению первого начала термодинамики (62), (62 а):

$$\delta q^* = du + A\delta l^*, \quad (70)$$

$$q_{1,2}^* = u_2 - u_1 + Al_{1,2}^*, \quad (70 \text{ a})$$

$$Al_{1,2}^* = A \int_1^2 P d\vartheta - Al_{1,2}^{**} \quad (70 \text{ б})$$

Аналогично формулируется выражение первого начала термодинамики как уравнение связи внешнего теплообмена, потенциальной работы и изменения энтальпии простых тел:

$$\delta q^* = di + A\delta w^*, \quad (71)$$

$$q_{1,2}^* = i_2 - i_1 + Aw_{1,2}^* \quad (71 \text{ a})$$

$$Aw_{1,2}^* = -A \int_1^2 \vartheta dP - Al_{1,2}^{**} \quad (71 \text{ б})$$

Внутренняя энергия (u) и энтальпия (i) есть функции состояния, поэтому приращения этих переменных в выражениях первого начала термодинамика (69) – (71) должны быть рассматриваемы как полные дифференциалы: приращения функций состояния вполне определяются значениями этих функций в начальной и конечной точках процессов, т. е. не зависят от пути процессов и, следовательно, дифференциалы функций состояния есть полные дифференциалы.

Внутренняя энергия простого тела есть функция состояния, определяемая значениями двух независимых переменных — давления и удельного объема (P, ϑ) или температуры и удельного объема (t, ϑ) и т. п.; наиболее целесообразно общее исследование зависимости внутренней энергии от температуры и удельного объема (t, ϑ):

$$u = u(t, \vartheta); \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\vartheta} dt + \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t d\vartheta, \quad (\text{a})$$

$$dU + APd\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\vartheta} dt + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP\right] d\vartheta. \quad (\text{б})$$

Энтальпия простого тела, как и внутренняя энергия, есть также функция состояния двух независимых переменных — давления и удельного объема (P, ϑ) или температуры и удельного объема (t, ϑ) и т. п.; в случае однофазовых состояний простых тел может быть использована зависимость энтальпии от температуры и давления (t, P), так как в случае однофазовых состояний, в отличие от двухфазовых, между температурой и давлением нет функциональной связи — обе переменные являются независимыми. В дальнейшем энтальпия простых тел рассматривается как функция температуры и давления (однофазовые состояния простых тел) или давления и удельного объема (общий случай — однофазовые и двухфазовые состояния, тройные точки):

$$\underline{i = i(t, P)}; \quad di = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t dP, \quad (B)$$

$$\underline{i = i(\vartheta, P)}; \quad di = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_\vartheta dP, \quad (r)$$

$$di - A\vartheta dP = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_\vartheta - A\vartheta\right] dP = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta dP. \quad (д)$$

Соответственно формулируются развернутые выражения первого начала термодинамики для простых тел, как *дифференциальные биномы независимых переменных* — непосредственно измеряемых величин:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\vartheta dt + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP\right] d\vartheta = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p dt + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta\right] dP = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta dP \quad (72)$$

Количество подведенного или отнятого тепла, отнесенное к единице количества вещества, может быть представлено как произведение теплоемкости вещества (удельной теплоемкости) и изменения температуры:

$$\delta q_z = C_z dt, \quad (73)$$

$$q_{1,2} = \int_{t_1}^{t_2} C_z dt = C_{zm}(t_2 - t_1), \quad (73 a)$$

где C_z — истинная теплоемкость единицы количества вещества в процессе $z = idem$ (например, $\vartheta = idem$ или $P = idem$);

C_{zm} — средняя теплоемкость единицы количества вещества в рассматриваемом температурном интервале ($t_1 \div t_2$)

Отсюда определения:

а) *Истинная теплоемкость* вещества (C_z) в процессе $z = idem$ есть дифференциальное отношение количества тепла, полученного или отданного единицей количества вещества (например, 1 кг) к соответственному изменению — повышению или понижению — температуры вещества (72):

$$C_z = \frac{\delta q_z}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\vartheta + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP\right] \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_z; \quad (74)$$

б) *Средняя теплоемкость* вещества (C_{zm}) в процессе $z = idem$ есть отношение конечных величин — количества тепла, полученного или отданного единицей количества вещества, к соответствующему изменению температуры вещества (индекс m в обозначении

средней теплоемкости есть общий индекс средних величин):

$$C_{zm} = \frac{q_{1,2}}{t_2 - t_1} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_z dt \quad (74 \text{ а})$$

Единицы измерения теплоемкостей:

система CGS: *кал/г °С*;

система *кг-кГ-м-сек*: *ккал/кг°С*.

Численные значения теплоемкостей в тепловых единицах одинаковы во всех системах единиц, так как теплоемкость воды в определениях единицы количества тепла (при обусловленной температуре и давлении 760 мм. рт. ст.) всегда принимается численно равной единице.

Выражения истинных теплоемкостей как дифференциальных отношений приведенного количества тепла к изменению температуры тела в заданном процессе приобретают характер частных производных функций состояния.

В частности, в процессах $\vartheta = idem$ (изохора) и $P = idem$ (изобара) истинные теплоемкости выражаются как частные производные внутренней энергии и энтальпии [прямые следствия уравнения (74)]:

$$\underline{\vartheta = idem:} \quad C_{\vartheta} = \frac{\delta q_{\vartheta}}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{\vartheta}, \quad (75)$$

$$\underline{P = idem:} \quad C_p = \frac{\delta q_p}{dt} = \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right)_p. \quad (75 \text{ а})$$

Истинные теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_{ϑ}) как частные производные функций состояния — энтальпии (i) и внутренней энергии (u) есть также функции состояния:

$$C_p = C_p(t, P) = C_{p1}(t, \vartheta) = \dots \quad (75 \text{ б})$$

$$C_{\vartheta} = C_{\vartheta}(t, \vartheta) = C_{\vartheta1}(t, P) = \dots \quad (75 \text{ в})$$

Вводим в расчеты калорические коэффициенты — дифференциальные отношения приведенного количества тепла к изменению объема или давления в изотермических процессах (изотермических превращениях вещества), входящие в развернутые выражения первого начала термодинамики (72):

$$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP,$$

$$h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta.$$

Соответственно формулируются *аналитические* выражения первого начала термодинамики для простых тел, как тождественные преобразования развернутых выражений первого начала термодинамики (72):

$$\delta q = C_{\vartheta} dt + h_{\vartheta} d\vartheta = C_p dt + h_p dP = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{\vartheta} dP, \quad (76)$$

$$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = \frac{\delta q_t}{d\vartheta}, \quad (76 \text{ а})$$

$$h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta = \frac{\delta q_t}{dP}. \quad (76 \text{ б})$$

Выражения первого начала термодинамики для простых тел (69), (76) приводятся к форме дифференциального бинорма:

$$\delta q = M dx + N dy, \quad (77)$$

$$M = M(x, y), \quad (77 \text{ а})$$

$$N = N(x, y). \quad (77 \text{ б})$$

Значения коэффициентов дифференциального бинорма (M, N) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Независимые переменные (x, y) и коэффициенты (M, N) дифференциального бинорма ($\delta q = M dx + N dy$), характеризующего термодинамический теплообмен простых тел

Первое начало термодинамики	x	y	M	N
$\delta q = du + AP d\vartheta$	ϑ	u	AP	1
$\delta q = di - A\vartheta dP$	P	i	$-A\vartheta$	1
$\delta q = C_{\vartheta} dt + h_{\vartheta} d\vartheta$	ϑ	t	$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP$	C_{ϑ}
$\delta q = C_p dt + h_p dP$	P	t	$h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta.$	C_p
$\delta q = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{\vartheta} dP$	ϑ	P	$\left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_p$	$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_{\vartheta}$

Разность истинных теплоемкостей простых тел при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_v):

$$C_p - C_v = h_v \frac{d\vartheta}{dt} - h_p \frac{dP}{dt}.$$

Истинные теплоемкости (C_p, C_v — функции состояния, следовательно, разность теплоемкостей ($C_p - C_v$) есть также функция состояния, не зависящая от вида процесса; в частности, в условиях процессов $P = idem$ (изобара) $\vartheta = idem$ (изохора) находим:

$$C_p - C_v = h_v \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_p = -h_p \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_\vartheta. \quad (78)$$

Очевидно, что истинные теплоемкости тел, незначительно расширяющихся под действием теплоты, в частности, истинные теплоемкости твердых тел и капельных жидкостей, практически не зависят от вида процесса (§ 46).

13. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ДВУХФАЗОВЫХ СИСТЕМ

Непосредственно из представлений о сохранении энергии или из постулата первого начала термодинамики следует, что внутренняя энергия всякой системы r тел равна сумме внутренних энергий всех тел этой системы, т. е. внутренняя энергия есть аддитивная функция состояния:

$$U = \sum_{i=1}^{i=r} U_i. \quad (79)$$

В случае двухфазовых систем принцип аддитивности внутренней энергии сводится к утверждению, что внутренняя энергия двухфазовой системы (U) равна сумме внутренних энергий обеих фаз системы (U' и U''):

$$U = U' + U'', \quad (a)$$

$$U'' = G''u'' = xGu'' \quad (б)$$

$$U' = G'u' = (1 - x)Gu' \quad (в)$$

где u', u'' — удельные величины внутренней энергии фаз системы;
 G', G'' — веса фаз системы;
 G — полный вес системы:

$$G = G' + G''; \quad (г)$$

x — весовая концентрация второй фазы (например, паросодержание в случае насыщенного пара);

$$x = \frac{G''}{G}. \quad (\text{д})$$

Соответственно определяется удельная величина внутренней энергии двухфазовой системы:

$$u = \frac{U}{G} = \frac{1}{G}(u'G' + u''G'') = (1-x)u' + xu'' = u' + x(u'' - u'). \quad (\text{е})$$

Энтальпия каждой из фаз системы:

$$I' = U' + APV' = G'i' = (1-x)Gi', \quad (\text{ж})$$

$$I'' = U'' + APV'' = G''i'' = xGi''. \quad (\text{з})$$

Внутренняя энергия ($U = U' + U''$) и объем ($V = V' + V''$) аддитивные функции, а давления фаз равны, следовательно, и энтальпия двухфазовой системы есть также аддитивная функция (в общем случае энтальпия может быть не аддитивной функцией):

$$I = I' + I'' = (U' + U'') + AP(V' + V'') = U + APV \quad (\text{и})$$

Удельная величина энтальпии двухфазовых систем:

$$i = \frac{I}{G} = \frac{1}{G}(U + APV) = u + AP\vartheta, \quad (\text{к})$$

$$i = \frac{I}{G} = \frac{1}{G}(I' + I'') = (1-x)i' + xi''. \quad (\text{л})$$

Процессы фазовых превращений могут протекать в различных условиях, в частности, при постоянном давлении ($P = idem$). Процессы, протекающие при постоянном давлении, являются вместе с тем и изотермическими процессами ($i = idem$) так как в условиях равновесия двухфазовых систем давление и температура связаны функциональной зависимостью (34):

$$\varphi(P, t) = 0.$$

Изотермические фазовые превращения ($t, P = idem$) протекают при неизменных значениях удельных величин — внутренней энергии, удельного объема и энтальпии каждой из фаз системы ($u', \vartheta', i' = idem$ и $u'', \vartheta'', i'' = idem$) так как единственной независимой переменной, характеризующей процесс изотермического фазового превращения, является изменение концентрации фаз (в частности, изменение концентрации второй фазы — x). Затрата тепла в процессе $P = idem$ определяется из уравнения первого начала термодинамики для простых тел (69):

$$\delta q_{p=idem} = di, \quad (\text{м})$$

$$q_{P=idem} = i_2 - i_1, \quad (н)$$

Граничные значения энтальпии при полном превращении первой фазы во вторую фазу, т. е. от $x = 0$ до $x = 1$:

$$i_{x=0} = i', \quad (о)$$

$$i_{x=1} = i'' \quad (п)$$

Затрата тепла при изотермическом превращении фаз называется *скрытой теплотой фазового превращения* (например, скрытая теплота испарения жидкости, т. е. затрата тепла в процессе превращения кипящей жидкости $x = 0, i = i'$ в сухой насыщенный пар $x = 1, i = i''$):

$$r = i'' - i'. \quad (80)$$

В процессе полного фазового превращения от $x = 0$ до $x = 1$ выполняется *внешняя работа* изменения объема:

$$Al = A \int_1^2 P d\vartheta = AP \int_1^2 d\vartheta = AP(\vartheta'' - \vartheta'), \quad (80 а)$$

Внутренняя теплота испарения как характеристика затраты энергии на изменение агрегатного состояния вещества при переходе его из состояния первой фазы ($x = 0, \vartheta = \vartheta'$) в состояние второй фазы ($x = 1, \vartheta = \vartheta''$):

$$\rho = r - Al = (i'' - i') - AP(\vartheta'' - \vartheta') = u'' - u'. \quad (80 б)$$

Соответственно формулируются расчетные выражения внутренней энергии u и энтальпии i двухфазовых систем для единицы количества вещества (1кг):

$$u = (1 - x)u' + xu'' = u' + x\rho, \quad (81)$$

$$i = u + AP\vartheta = (1 - x)i' + xi'' = i' + xr. \quad (82)$$

Значения внутренней энергии u', u'' , энтальпии (i', i'') , удельного объема $(\vartheta', \vartheta'')$, фаз и теплот превращения фаз (r, ρ) определяются в зависимости от давления или температуры:

$$z' = z'(t) = z'_1(P); \quad z' = \vartheta', u', i', \quad (82 а)$$

$$z'' = z''(t) = z''_1(P); \quad z'' = \vartheta'', u'', i''. \quad (82 б)$$

Первое начало термодинамики для двухфазовых систем, как для простых тел (69):

$$\delta q = du + APd\vartheta = di - A\vartheta dP.$$

Развертываем выражения энтальпии и удельного объема:

$$\vartheta = (1 - x)\vartheta' + x\vartheta'',$$

$$i = (1 - x)i' + xi'' = i' + xr,$$

$$di = di' + xdr + rdx = di' + xd(i'' - i') + rdx = (1 - x)di' + xdi'' + rdx.$$

Преобразования исходного выражения первого начала термодинамики (69):

$$\begin{aligned}\delta q = di - A\vartheta dP &= [(1 - x)di' + xdi'' + rdx] - [(1 - x)\vartheta' + x\vartheta'']AdP = \\ &= (1 - x)(di' - A\vartheta'dP) + x(di'' - A\vartheta''dP) + rdx.\end{aligned}$$

Соответственно формулируется аналитическое выражение первого начала термодинамики для двухфазовых систем:

$$\delta q = C_x dt + rdx, \quad (83)$$

$$C_x = (1 - x)C' + xC'', \quad (83 \text{ а})$$

где C_x — теплоемкость двухфазовой системы при неизменном значении концентрации фаз ($x = idem$):

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dt}, \quad (83 \text{ б})$$

C' и C'' — теплоемкости фаз системы при неизменных граничных значениях концентраций ($x = 0$ для C' и $x = 1$ для C''):

$$C' = \frac{\delta q_{x=0}}{dt} = \frac{di'}{dt} - A\vartheta' \frac{dP}{dt} = \frac{du'}{dt} + AP \frac{d\vartheta'}{dt}. \quad (83 \text{ в})$$

$$C'' = \frac{\delta q_{x=1}}{dt} = \frac{di''}{dt} - A\vartheta'' \frac{dP}{dt} = \frac{du''}{dt} + AP \frac{d\vartheta''}{dt}. \quad (83 \text{ г})$$

$$C'' - C' = \frac{dr}{dt} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dt} \quad (83 \text{ д})$$

Теплоемкости фаз системы при неизменных граничных значениях концентраций (C', C'') определяются в зависимости от давления или температуры:

$$C' = C'(t) = C'_1(P), \quad (83 \text{ е})$$

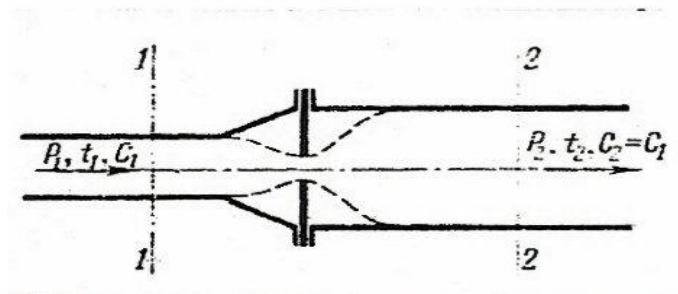
$$C'' = C''(t) = C''_1(P). \quad (83 \text{ ж})$$

Выражение приведенного количества тепла (83) в случае двухфазовых систем

представляется в форме зависимости от приращений и значений двух независимых переменных — давления или температуры (P, t) и концентрации одной из фаз (x), т. е. в форме *дифференциального бинома*, причем существенно важно отметить, что концентрация (x) входит в *линейной форме*.

14. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА И ЗАКОН ДЖОУЛЯ

В основу изучения физических свойств простых тел полагаются экспериментальные исследования функций состояния этих тел — удельного объема (v) и истинных теплоемкостей при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v). Эти функции состояния в принципе могут быть определены на основе непосредственных измерений и, следовательно, может быть установлена их функциональная связь с другими непосредственно измеряемыми величинами, как независимыми переменными, например, с температурой (t) и давлением (P) для однофазовых состояний простых тел.



Фиг. 12. Принципиальная схема исследования дроссельных процессов.

К числу непосредственно определяемых функций состояния реальных газов (паров) принадлежит характеристика дроссельных процессов — коэффициент Джоуля—Томсона (Кельвина).

Дроссельный процесс есть процесс необратимого превращения в тепло всей работы изменения давления при перемещении сплошных масс — жидкостей, паров и газов ($Aw = Aw^{**} = q^{**}$). Принципиальная схема экспериментальных определений характеристик дроссельных процессов такова (фиг. 12): поток газа движется по каналу 1 (давление P_1 температура t_1 скорость c_1), затем проходит через дроссель (диафрагма или кран) и, наконец, поступает в канал 2 (давление P_2 температура t_2 скорость c_2), причем сечение 2 выбрано так, что в нем восстанавливается начальная скорость течения газа:

$$c_2 = c_1.$$

Практически, строгое соблюдение этого условия ($c_2 = c_1$) затруднительно, однако влияние небольших различий скоростей ($c_2 > c_1$) может быть исключено путем введения в расчеты скорректированного значения конечной температуры потока (t_2) взамен истинного значения (t'_2). Корректированное значение конечной температуры потока определяется по условию, что в дроссельном процессе при снижении кинетической энергии потока от фактического уровня (скорость c_2) до заданного (скорость c_1) избыточная энергия обращается в тепло, в связи с чем повышается энтальпия газа процесс $P_2 = idem$):

$$i_2 - i'_2 = C_{pm}(t_2 - t'_2) = \frac{A}{2g_n}(c_2^2 - c_1^2).$$

Отсюда расчетные (корректированные) значения конечной температуры (t_2) и температурного перепада (Δt):

$$t_2 = t'_2 + \frac{A}{2g_n C_{pm}}(c_2^2 - c_1^2), \quad (a)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1. \quad (б)$$

Вся система на участке граничных сечений потока (1– 2) изолирована; следовательно, тепло извне не подводилось ($\delta q^* = 0$) и эффективная работа изменения давления, характеризуемая изменением кинетической энергии газа [ось потока (1 – 2) горизонтальна], равна нулю ($\delta w^* = 0$); соответственно формулируется первое начало термодинамики (71a):

$$q_{1,2}^* = i_2 - i_1 + Aw_{1,2}^*, \quad (в)$$

$$q_{1,2}^* = 0, \quad (г)$$

$$Aw_{1,2}^* = 0. \quad (д)$$

Отсюда следует, что энтальпия газа в дроссельных процессах не изменяется:

$$i_2 = i_1 = i = idem \quad (84)$$

Характеристикой дроссельного процесса или коэффициентом Джоуля – Томсона называется предел отношения изменения температуры газа к изменению его давления в изоэнтальпийном ($i = idem$) процессе:

$$D_i = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{\Delta P} \right)_i = \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_i = D_i(i, P), \quad (85)$$

$$D_{mi} = \frac{\Delta t}{\Delta P} = \frac{1}{P_2 - P_1} \int_{P_1}^{P_2} D_i dP. \quad (85 a)$$

Закон Джоуля формулируется как утверждение, что коэффициент Джоуля — Томсона для идеальных газов равен нулю.

$$D_i = \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_i = 0. \quad (86)$$

Нулевые значения коэффициента Джоуля — Томсона для идеальных газов означают, что при неизменном уровне энтальпии (в частности, дроссельные процессы, $i = idem$), сохраняет неизменную величину и температура идеального газа ($t = idem$), независимо от изменения давления газа; таким образом, закон Джоуля может быть сформулирован еще и следующим образом: энтальпия идеального газа зависит только от температуры газа.

$$i = i(t). \quad (87)$$

Обе формулировки закона Джоуля для идеальных газов (86), (87) тождественны.

Сопоставление законов Джоуля и Бойля — Мариотта (43) приводит к выводу, что внутренняя энергия идеального газа также зависит лишь от температуры газа:

$$u = i - AP\vartheta = i(t) - Af(t) = u(t). \quad (87 \text{ a})$$

По аналогии с выражением коэффициента Джоуля — Томсона (85), как температурного градиента в изоэнтальпийных процессах может быть введено понятие температурного градиента в изоэнергетических процессах ($u = idem$):

$$D_u = \lim_{\Delta\vartheta \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{\Delta\vartheta} \right)_u = \left(\frac{\partial t}{\partial \vartheta} \right)_u = D_u(u, \vartheta), \quad (88)$$

$$D_{mu} = \frac{\Delta t}{\Delta\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} D_u d\vartheta. \quad (89)$$

Известные формулировки закона Джоуля (87), (87a) исторически предшествуют введению понятия о коэффициенте Джоуля — Томсона для дроссельных процессов (85) и являются результатом не вполне точных утверждений Гей Люссака (1807г.) и Джоуля (1843-1845гг.) об изотермическом ($t = idem$) характере необратимых расширений воздуха в дроссельных процессах.

Законы Джоуля (86) или (89) и Бойля — Мариотта (43) достаточны для вывода уравнения Клапейрона (47) и построения вполне строгой теории идеального состояния газов на основе дифференциальных соотношений термодинамики (§41).

15. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Идеальные газы подчиняются закону Джоуля и уравнению Клапейрона (точнее, законам Бойля и Джоуля — §41).

Из закона Джоуля $i = i(t)$ или $u = u(t)$ непосредственно следует, во-первых, что истинные теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении и постоянном объеме (C_p, C_v), как частные производные энтальпии и внутренней энергии по температуре, также зависят только от температуры:

$$C_p = \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right)_p = \frac{di(t)}{dt} = C_p(t), \quad (90)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_v = \frac{du(t)}{dt} = C_v(t). \quad (90 \text{ а})$$

И, во-вторых, что любые частные производные энтальпии и внутренней энергии идеальных газов при неизменной температуре равны нулю (так как при постоянной температуре равны нулю числители производных):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = 0, \quad (91)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_t = 0. \quad (91 \text{ а})$$

Это значит также, что изменения энтальпии и внутренней энергии идеальных газов выражаются исключительно лишь в зависимости от изменений температуры:

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right)_p dt + \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t dP = C_p dt, \quad (91 \text{ б})$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_v dt + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_t dv = C_v dt. \quad (91 \text{ в})$$

Соответственно формулируются основные выражения первого начала термодинамики (69) для идеальных газов:

$$\delta q = C_v dt + AP dv = C_p dt - A v dP. \quad (92)$$

Разность истинных теплоемкостей идеальных газов (92):

$$C_p - C_v = \frac{AP dv + A v dP}{dt} = \frac{Ad(Pv)}{dt}.$$

По уравнению Клапейрона ($Pv = RT$; $dT = dt$) находим:

$$\frac{d(Pv)}{dt} = \frac{d(RT)}{dt} = R.$$

Отсюда следует, что разность истинных теплоемкостей идеального газа при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_v) равняется величине характеристической постоянной газа, выраженной в тепловых единицах (AR):

$$C_p - C_v = AR. \quad (93)$$

Выражение разности истинных теплоемкостей идеальных газов (93), полученное впервые Р. Майером (1842 г.), носит наименование *закона Майера*.

Термодинамическая теория предельных состояний простых тел (гл.11) приводит к выводу, что закону Майера ($C_p - C_v = AR$) подчиняются все простые тела в условиях весьма малых плотностей ($\lim \gamma = 0$ или $\lim P = 0, T > T_c$).

Молярные теплоемкости:

$$\bar{C}_p = \mu C_p, \quad (93 \text{ а})$$

$$\bar{C}_v = \mu C_v. \quad (93 \text{ б})$$

Разность молярных теплоемкостей идеальных газов:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = \mu(C_p - C_v) = \mu AR = A\bar{R}$$

или

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = A\bar{R} = \frac{847,8}{427} = 1,987 \approx 2 \text{ ккал/моль } ^\circ\text{C}. \quad (93 \text{ в})$$

Разность весовых теплоемкостей идеальных газов:

$$C_p - C_v = AR = \frac{A\bar{R}}{\mu} = \frac{1,987}{\mu} \approx \frac{2}{\mu} \text{ ккал/кг } ^\circ\text{C}. \quad (93 \text{ г})$$

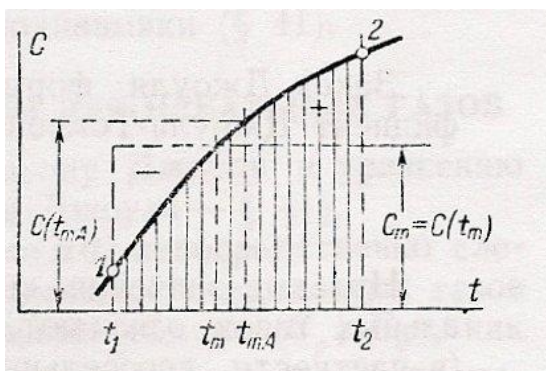
Зависимость истинных теплоемкостей идеальных газов (C_p, C_v) от температуры в пределах небольших расчетных интервалов достаточно точно подчиняется линейному закону ($C = a_0 + a_1 t$); в этом случае должно быть принято, по теореме о средней линии трапеции, что средняя теплоемкость (C_m) в заданном температурном интервале численно равна истинной теплоемкости при средней арифметической температуре интервала (t_{mA}),

$$C_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C dt = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a_0 + a_1 t) dt = a_0 + \frac{1}{2} a_1 (t_1 + t_2) = a_0 + a_1 t_{mA} = C(t_{mA}) \quad (94)$$

$$t_{mA} = \frac{1}{2} (t_1 + t_2). \quad (94 \text{ а})$$

В условиях нелинейной зависимости истинной теплоемкости от температуры средняя теплоемкость в рассматриваемом температурном интервале может быть не равна истинной теплоемкости при средней арифметической температуре интервала (фиг. 13):

$$C_m = C(t_m) = C(t_{mA}) + \Delta C. \quad (95)$$



Фиг. 13. Средняя теплоемкость (усреднение по температуре).

Например, в случае параболической зависимости ($C = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$) поправка (ΔC) составляет:

$$\Delta C = \frac{C(t_1) + C(t_2) - 2C(t_{mA})}{6}. \quad (95 \text{ a})$$

В более сложных случаях усреднение производится по общеизвестным методам квадратур Ньютона — Котеса, Чебышева, Гаусса и др.

Дифференциальные выражения первого начала термодинамики для идеальных газов (92) имеют следующую особенность: в результате деления правой части дифференциального бинома $\delta q = Mdx + Ndy$ на абсолютную температуру (T) достигается разделение переменных (u, T или P, T) и этот дифференциальный бином превращается в полный дифференциал некоторой s — функции:

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_\vartheta}{T} dT + \frac{AP\vartheta}{T} \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{C_p}{T} dT - \frac{AP\vartheta}{T} \frac{dP}{P}. \quad (a)$$

Заменяем (по уравнению Клапейрона и закону Джоуля):

$$\frac{P\vartheta}{T} = R, \quad (б)$$

$$C_z = C_z(T); \quad z = P, \vartheta. \quad (в)$$

Переменные в исходном дифференциальном выражении (а) разделены; тем самым доказано существование s — функции состояния идеального газа, математические определения которой формулируются следующим образом:

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{\delta q^* + \delta q^{**}}{T} = \frac{c_{\vartheta}(T)}{T} dT + AR \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{c_p(T)}{T} dT - AR \frac{dP}{P}, \quad (96)$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_{\vartheta}(T)}{T} dT + AR \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT - AR \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}, \quad (96 \text{ а})$$

или

$$s - s_0 = C_{m\vartheta} \ln \frac{T}{T_0} + AR \ln \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = C_{mp} \ln \frac{T}{T_0} - AR \ln \frac{P}{P_0}. \quad (96 \text{ б})$$

Теплоемкости $C_{m\vartheta}$ и C_{mp} усредняются по логарифму абсолютной температуры ($\ln T, \log T$) совершенно аналогично тому, как усредняются по температуре (T, t) теплоемкости $C_{\vartheta m}$ и C_{pm} , входящие в выражения конечных изменений внутренней энергии и энтальпии ($\Delta u, \Delta i$):

$$C_{mz} = \frac{1}{\ln T - \ln T_0} \int_{T_0}^T \frac{c_z(T)}{T} dT = \frac{1}{\log T - \log T_0} \int_{T_0}^T c_z(T) d \log T; \quad z = P, \vartheta. \quad (96 \text{ в})$$

Точка начала отсчета s — функции ($T = T_0, P = P_0$ и $s = s_0 = 0$) обычно совмещается с точкой начала отсчета энтальпии ($i_0 = 0$); в настоящее время начало отсчета энтальпии и s — функции идеальных газов принимается в точке нормального физического состояния газов ($t_0 = 0^\circ\text{C}, P_0 = 760 \text{ мм рт.ст.}$).

Определение полного дифференциала s — функции, как величины отношения приведенного теплообмена к абсолютной температуре ($ds = \delta Q/T$), для любых тел и равновесных систем тел и обобщение понятия абсолютной температуры осуществляются в рамках второго начала термостатики (гл. 6), причем s — функция получает наименование *энтропии*.

Глава четвертая

ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

16. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Любой термодинамический процесс изменения состояния тела или системы тел характеризуется наличием связи независимых переменных состояния рассматриваемого тела или системы тел $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, причем это уравнение называется *уравнением процесса*.

Исследование термодинамических процессов изменения состояния осуществляется прежде всего на основе первого начала термодинамики. Наличие уравнения состояния тела или системы тел, процессы которых рассматриваются (например, для идеальных газов $P\vartheta = RT$), существенно расширяет возможности анализа процессов изменения состояния этих тел.

В общем случае любого тела или системы тел, определяющие независимые переменные которых неизвестны, возможности исследования процессов изменения состояния ограничены рамками общих выражений (62), (64) первого начала термодинамики (табл. 4).

Таблица 4

Процессы изменения состояния любого тела или системы тел

Уравнение процесса	Характеристика процесса	Основные соотношения
$U = idem$	Изоэнергетический процесс, протекающий при неизменном уровне внутренней энергии системы	$Q_{1,2} = AL_{1,2}$ $Q_{1,2}^* = AL_{1,2}^*$
$t = idem$	Изотермический процесс	—
$\delta Q = 0$	Адиабатический процесс: приведенный теплообмен в каждый рассматриваемый момент равен нулю	$A\delta L = -dU$ $AL = U_1 - U_2$

Наибольший практический и теоретический интерес представляют исследования изменений состояния простых тел (§ 2, термин XX), когда число независимых переменных сводится к двум (например, P и ϑ , t и ϑ и т.п.); эти процессы и рассматриваются в дальнейшем.

В исследованиях процессов изменения состояния простых тел основной интерес представляют изображения процессов изменения состояния в универсальных координатах работы давление — удельный объем для 1 кг вещества:

$$\varphi(P, \vartheta) = 0. \quad (97)$$

Термодинамическими функциями состояния простых тел являются давление и температура (P, t) , удельный объем (ϑ) , внутренняя энергия единицы количества вещества (u) и т. п.; на этом основании термодинамические процессы изменения состояния простых тел в дальнейшем характеризуются условиями изменения функций состояния (табл. 5) или непосредственно уравнением зависимости удельного объема и давления (97).

В исследованиях процессов изменения состояния простых тел основной интерес представляют определения величин теплообмена ($q_{1,2}$) и работ изменения объема и давления ($l_{1,2}$ и $w_{1,2}$); кроме того, в некоторых специальных случаях ставится задача определения изменений температуры ($\Delta t = t_2 - t_1$), внутренней энергии ($\Delta u = u_2 - u_1$) и энтальпии ($\Delta i = i_2 - i_1$).

Таблица 5

Классификация термодинамических процессов изменения состояния простых тел (в скобках - наименования изображений процессов)

Уравнение процесса	Наименование процесса	Определение процесса
1	2	3
$\delta Q = 0$	Адиабатический (адиабата)	Процесс, протекающий без сообщения и отъема тепла в каждый момент процесса
$P = idem$	Изобарический (изобара)	Процесс, протекающий при постоянном давлении рабочего тела
$\vartheta = idem$	Изохорический (изохора)	Процесс, протекающий при неизменном значении удельного объема рабочего тела
$P\vartheta = idem$	Изопотенциальный (равноосная гипербола в координатах $P - \vartheta$)	Процесс, протекающий при неизменном значении потенциальной функции рабочего тела
$t = idem$	Изотермический (изотерма)	Процесс, протекающий при неизменной температуре рабочего тела
$u = idem$	Изоэнергетический	Процесс, протекающий при неизменном значении внутренней энергии тела
$i = idem$	Изоэнтальпийный	Процесс, протекающий при неизменном значении энтальпии (теплосодержания) рабочего тела

Расчетные характеристики процессов изменения состояния (табл. 6) устанавливаются в результате рассмотрения первого начала термодинамики (69) и уравнения процесса (97); в том случае, если уравнение процесса в координатах давление — удельный объем ($P - \vartheta$) не дано, оно должно быть предварительно получено в дифференциальной или интегральной форме из первого начала термодинамики (69), соответственно условию, характеризующему процесс (например, $u = idem$ или $i = idem$ и т. п.).

Основные расчетные соотношения процессов изменения состояния простых тел.

Уравнение процесса	Работа	Теплообмен	Изменения внутренней энергии и энтальпии
1	2	3	4
$\delta Q = 0$	—	$\delta q = 0$ $q_{1,2} = 0$	$u_1 - u_2 = Al_{1,2}$ $i_1 - i_2 = Aw_{1,2}$
$P = idem$	$l_{1,2} = \int_1^2 P d\vartheta = P \int_1^2 d\vartheta = P(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ $w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP = 0$	$\delta q = di$ $q_{1,2} = i_2 - i_1$	$di = C_p dt$ $i_2 - i_1 = C_{pm}(t_2 - t_1)$
$\vartheta = idem$	$l_{1,2} = \int_1^2 P d\vartheta = 0$ $w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP = -\vartheta \int_1^2 dP = \vartheta(P_1 - P_2)$	$\delta q = du$ $q_{1,2} = u_2 - u_1$	$du = C_\vartheta dt$ $u_2 - u_1 = C_{\vartheta m}(t_2 - t_1)$
$P\vartheta = idem$ $(P\vartheta = C)$	$d(P\vartheta) = Pd\vartheta + \vartheta dP = \delta l - \delta w = 0$ $l_{1,2} = w_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = C \int_1^2 \frac{d\vartheta}{\vartheta} = P_1\vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = P_1\vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$		$d(P\vartheta) = 0$ $di = du$ $u_2 - u_1 = i_2 - i_1$
$u = idem$	$\delta q = A\delta l = APd\vartheta$ $q_{1,2} = Al_{1,2} = - \int_1^2 APd\vartheta$		$du = 0$ $di = AdP\vartheta$ $i_2 - i_1 = A(P_2\vartheta_2 - P_1\vartheta_1)$
$i = idem$	$\delta q = A\delta w = -A\vartheta dP$ $q_{1,2} = Aw_{1,2} = - \int_1^2 A\vartheta dP$		$di = 0$ $du = -Ad(P\vartheta)$ $u_2 - u_1 = A(P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2)$

Характеристики изотермического процесса ($t = idem$), как и дополнительные расчетные характеристики уже рассмотренных процессов (табл. 6), устанавливаются на

основе последующего анализа аналитических выражений первого начала термодинамики (табл. 10).

Представления термодинамических процессов в координатах $P - \vartheta$ или $P - V$ приводят к тождественным результатам лишь в том случае, если количество рабочего вещества остается неизменным ($G = idem$) и, следовательно, когда полный (V) и удельный (ϑ) объемы различаются лишь постоянным множителем ($V = \vartheta G$).

В общем случае, когда количество рабочего вещества (G) в течение рассматриваемого процесса изменяется (например, процесс изменения состояния пара в цилиндре поршневой паровой машины при наличии пропусков пара), работа определяется в координатах давление – объем ($P - V$), но исследование процесса в принципе производится в координатах давление – удельный объем ($P - \vartheta$).

Примечание. Равенство $q_{1,2} = Al_{1,2}$ в изоэнергетическом ($u = idem$) процессе изменения состояния любого тела показывает, что количество подведенного в этом процессе тепла численно равно выполненной работе, чем обеспечивается поддержание постоянного уровня внутренней энергии ($u = idem$); аналогичное равенство $q_{1,2} = Aw_{1,2}$ в изоэнтальпийном ($i = idem$) процессе показывает, что подвод тепла обеспечивает в этом процессе поддержание постоянного уровня энтальпии ($i = idem$). Не может быть рекомендовано обычное определение, что в изоэнергетическом процессе ($u = idem$) тепло полностью превращается в термодинамическую работу, а в изопотенциальном процессе ($i = idem$) – в потенциальную работу, так как о превращениях тепла в работу можно говорить лишь в случае круговых процессов (циклов), когда рабочее тело возвращается в исходное состояние. Работа всегда выполняется лишь за счет изменения потенциального состояния рабочего тела (простые тела $\delta l = -Pd\vartheta, \delta w = -\vartheta dP$), и подвод тепла в некруговых процессах лишь компенсирует изменение уровня той или иной функции состояния (в общем случае $z = idem$, например, $i = idem, u = idem, i = idem$ и т. п.).

17. ПОЛИТРОПА

В целях обобщения исследований термодинамических процессов изменения состояния простых тел (работа, теплообмен, изменения температуры, внутренней энергии и энтальпии) уравнения термодинамических процессов приводятся к общему виду уравнения *политропы* (греч. poly – много и tropos – поворот, путь или trope – обращение, изменение).

а) Политропа с постоянным показателем

Обобщающим выражением простейших процессов изменения состояния ($P = idem; \vartheta = idem; P\vartheta = idem$) и некоторых более сложных процессов является уравнение политропы с постоянным показателем:

$$P\vartheta^n = idem = C, \quad (98)$$

$$P^{\frac{1}{n}} \vartheta = idem = C_1 \quad (98 \text{ а})$$

где n — показатель политропы, являющийся в рассматриваемом процессе постоянной величиной, но который может иметь любые частные значения — положительные (от 0 до $+\infty$) и отрицательные (от 0 до $-\infty$);

C, C_1 — постоянные, характеризующие прохождение политропы через какую-либо точку диаграммы процесса, например, через начальную точку 1 или конечную точку 2:

$$C = P_1 \vartheta_1^n = P_2 \vartheta_2^n = \dots, \quad (98 \text{ б})$$

$$C_1 = P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta_1 = P_2^{\frac{1}{n}} \vartheta_2 = \dots. \quad (98 \text{ в})$$

Уравнения политропы с участием потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$):

$$P\vartheta^n = P\vartheta\vartheta^{n-1} = C,$$

$$P^{\frac{1}{n}}\vartheta = P\vartheta P^{\frac{1}{n}-1} = C_1$$

или

$$\Pi\vartheta^{n-1} = idem = C, \quad (99)$$

$$\Pi P^{\frac{1-n}{n}} = idem = C_1. \quad (99 \text{ а})$$

При дифференцировании исходного уравнения политропы с постоянным показателем (98) правая часть уравнения обращается в нуль:

$$\vartheta^n dP + n\vartheta^{n-1} P d\vartheta = 0, \quad (\text{а})$$

отсюда

$$- \vartheta dP = nP d\vartheta \quad (\text{б})$$

или

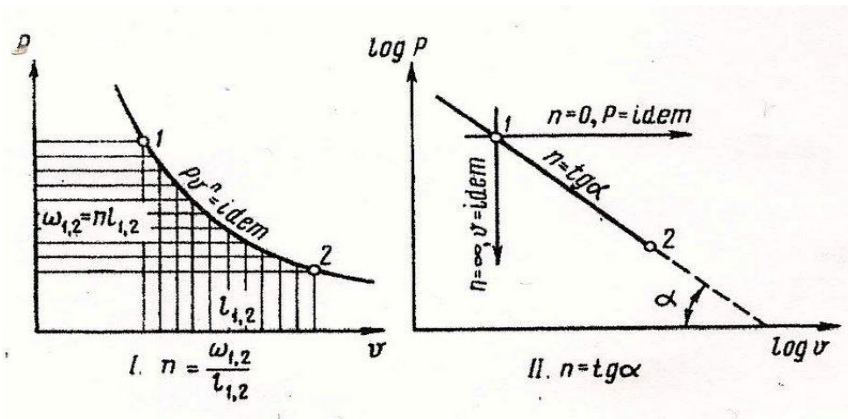
$$\delta w = n\delta l. \quad (\text{в})$$

Интегрируем:

$$w_{1,2} = nl_{1,2}. \quad (\text{г})$$

Расчетные выражения постоянного показателя политропы:

$$n = \frac{-\vartheta dP}{P d\vartheta} = \frac{\delta w}{\delta l} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}. \quad (100)$$



Фиг. 14. Политропа с постоянным показателем.

Это значит, что постоянный показатель политропы равен отношению элементарных или конечных величин удельных работ — потенциальной (w) и термодинамической (l), определяемых в координатах $P - \vartheta$ (фиг.14, I).

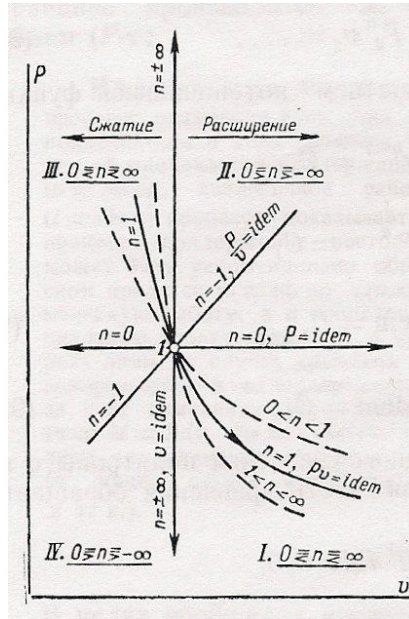
В логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (основание логарифмов—любое) политропа с постоянным показателем представляет прямую линию, причем показатель политропы равен тангенсу угла наклона этой прямой (фиг.14, II), что непосредственно устанавливается в результате логарифмирования исходного уравнения политропы (98):

$$\log P + n \log \vartheta = \log C, \quad (101)$$

$$n = \operatorname{tg} \alpha. \quad (101 \text{ а})$$

Значения постоянных показателей политропы в частных случаях изменения состояния (фиг. 15) приведены в табл. 7; основные расчетные соотношения для этих процессов приведены в табл. 6.

Построения политропы с постоянным показателем (n) в логарифмических координатах ($\log P - \log \vartheta$) сводятся к построению прямой линии по заданным координатам исходной точки (P_1, ϑ_1) и тангенсу угла наклона этой прямой ($\operatorname{tg} \alpha = n$).



15. Процессы изменения состояния простого тела.

Построения политропы с постоянным показателем (n) в координатах $P - v$ обычно осуществляются по вычисленным точкам, причем вычисления точек политропы могут быть несколько облегчены применением метода средних геометрических точек; непосредственно по уравнению политропы [98], (98 а) вычисляются координаты только двух крайних точек политропы (1 и 2), а координаты промежуточных точек подсчитываются как средние геометрические координат смежных точек:

$$P_3 = \sqrt{P_1 P_2},$$

$$v_3 = \sqrt{v_1 v_2},$$

далее

$$P_4 = \sqrt{P_1 P_3},$$

$$v_4 = \sqrt{v_1 v_3}$$

и т.д.

Любые две точки политропы (i, j) и их средняя геометрическая (m) определяются одним и тем же уравнением политропы (n, C):

$$P_i v_i^n = C, \tag{a}$$

$$P_j v_j^n = C. \tag{б}$$

**Значения постоянных показателей политропы
простейших термодинамических процессов**

n	Уравнение процесса	Наименование процесса	Исходное уравнение политропы
0	$P = idem$	Изобарический	$P\vartheta^n = idem$
1	$P\vartheta = idem$	Изопотенциальный	$P\vartheta^n = idem$ или $P^{\frac{1}{n}}\vartheta = idem$
$\pm\infty$	$\vartheta = idem$	Изохорический	$P^{\frac{1}{n}}\vartheta = idem$

Произведение:

$$P_i P_j (\vartheta_i \vartheta_j)^n = C^2,$$

$$\sqrt{P_i P_j} \sqrt{(\vartheta_i \vartheta_j)^n} = C \quad (в)$$

$$P_m = \sqrt{P_i P_j}, \quad (г)$$

$$\vartheta_m = \sqrt{\vartheta_i \vartheta_j}, \quad (д)$$

$$P_m \vartheta_m^n = C. \quad (е)$$

Следовательно, все три точки (i, j, m) расположены на одной на той же политропе (n, C) :

$$P_i \vartheta_i^n = P_j \vartheta_j^n = P_m \vartheta_m^n = \sqrt{P_1 P_2} (\sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2})^n = C. \quad (102)$$

Известны графические методы построения политропы в координатах $(P - \vartheta)$ (метод средних геометрических точек, метод сопряженных углов и др.); нужно, однако, заметить, что графические построения политропы в координатах $P - \vartheta$, более сложны и менее точны, чем построения по вычислительным точкам.

б) Политропа с переменным показателем

Многие процессы изменения состояния ($\delta q = 0, t = idem, i = idem$ и т.п.) в общем случае не могут быть представлены в форме политропы с постоянным показателем, но любой термодинамический процесс изменения состояния простых тел может быть представлен как политропа с переменным показателем.

Истинный показатель политропы (n) в данной точке процесса (P, ϑ) принимается равным соотношению удельных элементарных работ — потенциальной (δw) и термодинамической (δl) в координатах $P - \vartheta$ или соответственно равным тангенсу угла наклона касательной в логарифмических координатах $\log_{10} P - \log \vartheta$ (фиг. 16):

$$n = \frac{\delta w}{\delta l} = -\frac{\vartheta dP}{Pd\vartheta} = -\frac{d \ln P}{d \ln \vartheta} = -\frac{d \log P}{d \log \vartheta} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (103)$$

Выражение истинного показателя политропы для процессов, характеризующихся неизменным значением какой-либо функции состояния ($z = \text{idem}$):

$$n_z = -\frac{\vartheta}{P} \left[\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right]_z; \quad z = t, u, i \text{ и т.п.} \quad (104)$$

Показатель адиабатического процесса ($k = n_s$) определяется непосредственно из основного выражения первого начала термостатики ($\delta q = du + APd\vartheta = di - A\vartheta dP = 0$, отсюда $APd\vartheta = -du$; $A\vartheta dP = di$):

$$k = n_s = -\left(\frac{\vartheta dP}{Pd\vartheta} \right)_s = \left(\frac{\partial i}{\partial u} \right)_s. \quad (104 \text{ a})$$

Средний показатель политропы (фиг. 14, I), как и в случае политропы с постоянным показателем, принимается равным соотношению конечных величин удельных работ ($w_{1,2}$ и $l_{1,2}$) в рассматриваемом интервале (1, 2):

$$\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}} = \frac{-\int_1^2 \vartheta dP}{\int_1^2 PdV}. \quad (105)$$

Уравнение политропы с переменным показателем нельзя представить в той же форме, как и уравнение политропы с постоянным показателем (98) или (98 а), так как в случае переменного показателя правая часть уравнения (C или C_1) — также переменная величина.

Интегрирование исходного выражения показателя политропы (103):

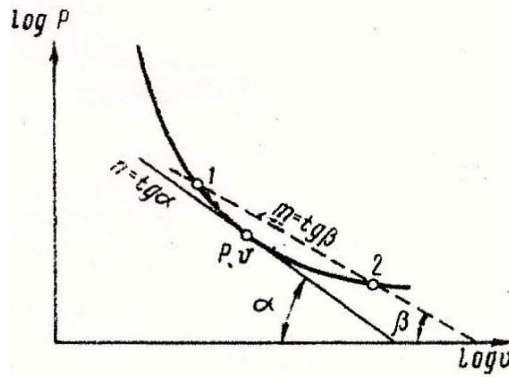
$$\ln P = -\int n d \ln \vartheta + \ln C_1 \quad (\text{a})$$

$$Pe^{\int n d \ln \vartheta} = C_1 \quad (\text{б})$$

Совершенно аналогично может быть получено:

$$\ln \vartheta = -\int \frac{1}{n} d \ln P + \ln C_2 \quad (\text{в})$$

$$\vartheta e^{\int \frac{1}{n} d \ln P} = C_2 \quad (\text{г})$$



Фиг. 16. Политропа с переменным показателем.

Соответственно формулируются расчетные уравнения термодинамического процесса как политропы с переменным показателем (z — функция состояния, сохраняющая неизменное значение в рассматриваемом процессе):

$$\underline{n_z = n(z, \vartheta);} \quad P e^{\int n d \ln \vartheta} = B_1(z) = C_1 \quad (106)$$

$$\underline{n_z = n(z, P);} \quad \vartheta e^{\int \frac{1}{n} d \ln P} = B_2(z) = C_2. \quad (106 \text{ a})$$

Уравнения политропы с переменным показателем могут быть получены также в результате рассмотрения выражения тангенса угла наклона секущей в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (фиг. 16), т. е. тангенса угла наклона прямой, соединяющей рассматриваемую точку ($P_2 = P, \vartheta_2 = \vartheta$) и произвольно выбранную опорную или начальную точку той же политропы с переменным показателем (P_1, ϑ_1):

$$m = tg \beta = - \frac{\log P - \log P_1}{\log \vartheta - \log \vartheta_1} = - \frac{\log \frac{P}{P_1}}{\log \frac{\vartheta}{\vartheta_1}}, \quad (107)$$

$$\log \frac{P}{P_1} + m \log \frac{\vartheta}{\vartheta_1} = 0. \quad (107 \text{ a})$$

Отсюда уравнения политропы с переменным показателем ($\Pi = P\vartheta$):

$$\frac{P}{P_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^m = \frac{\vartheta}{\vartheta_1} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{m}} = 1, \quad (108)$$

$$\frac{\Pi}{\Pi_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^{m-1} = \frac{\Pi}{\Pi_1} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1-m}{m}} = 1 \quad (108 \text{ a})$$

или

$$P\vartheta^m = P_1\vartheta_1^m; \quad P^{\frac{1}{m}}\vartheta = P_1^{\frac{1}{m}}\vartheta_1 \quad (108 \text{ б})$$

Правые части последних выражений (108 б) не являются постоянными величинами, так как тангенс угла наклона секущей (m) — величина переменная, зависящая от текущих координат рассматриваемой точки (P, ϑ) и координат опорной точки (P_1, ϑ_1) :

$$P_1\vartheta_1^m \neq \text{const}; \quad P_1^{\frac{1}{m}}\vartheta_1 \neq \text{const}; \quad (108 \text{ в})$$

Очевидно также, что как левые, так и правые части уравнений политропы с переменным показателем (108 б), сформулированных аналогично уравнениям политропы с постоянным показателем (98), (99), имеют одинаковые размерности, но размерности эти изменяются при изменении величины тангенса угла наклона секущей (m), чем наглядно подтверждаются заключительные выводы (108 в), о невозможности приведения уравнений политропы с переменным показателем к виду уравнений политропы с постоянным показателем $(P\vartheta^n = \Pi\vartheta^{n-1} = C, \quad P^{\frac{1}{n}}\vartheta = \Pi P^{\frac{1-n}{n}} = C_1)$.

Тангенс угла наклона секущей ($m = tg(\beta)$) по аналогии с определением среднего показателя политропы ($\bar{n}$) может быть рассматриваем как второй средний показатель политропы, определяемый граничными значениями независимых переменных $\log P, \log \vartheta$.

Итак, всякий термодинамический процесс, рассматриваемый как политропа с переменным показателем, характеризуется тремя значениями показателей $(n, \bar{n}, m)$.

1. *Истинный показатель* политропы (103), характеризующий направление процесса в рассматриваемой точке (P, ϑ) и определяемый как тангенс угла наклона касательной в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ или как соотношение элементарных работ в координатах $P - \vartheta$:

$$n = \frac{\delta w}{\delta l} = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = -\frac{d \log P}{d \log \vartheta}.$$

2. *Первый средний показатель* политропы (105), равный соотношению работ в рассматриваемом интервале (фиг. 14) и используемый в дальнейшем во всех энергетических соотношениях (расчетные выражения работ, теплообмена, изменений внутренней энергии и энтальпии и т. п.):

$$\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}} = -\frac{\int_1^2 \vartheta dp}{\int_1^2 P d\vartheta}.$$

3. Второй средний показатель политропы (107), определяемый как тангенс угла наклона секущей в логарифмических координатах (фиг. 16):

$$m = -\frac{\log P_2 - \log P_1}{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1} = -\frac{\int_1^2 d \log P}{\int_1^2 d \log \vartheta}.$$

Различие средних показателей политропы $(\bar{n}, m)$ сводится лишь к различию характера усреднения. В пределе, когда показатель политропы есть величина постоянная ($n = \text{const}$), все три показателя политропы равны между собой ($n = \bar{n} = m$).

Всякий термодинамический процесс $z = \text{idem}$, характеризуемый неизменным значением некоторой функции состояния z (например, $t = \text{idem}$, $i = \text{idem}$ и т.п., включая адиабатический процесс $\delta q = 0$, характеризуемый неизменным значением энтропии — функции состояния, существование которой устанавливается вторым началом термостатики — гл. 6), может быть рассматриваем как политропа с переменным показателем ($n = n_z$):

$$n = \frac{\delta w}{\delta l} = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = -\frac{d \log P}{d \log \vartheta}. \quad (\text{a})$$

Выражение истинного показателя политропы (n) может быть представлено в форме зависимости от одной какой-либо переменной, например, в зависимости от потенциальной функции $\Pi = P\vartheta$ (роль второй независимой переменной играет функция состояния z , сохраняющая неизменное значение в рассматриваемом процессе $z = \text{idem}$):

$$n = f(\Pi). \quad (\text{б})$$

Заменяем:

$$d\Pi = d(P\vartheta) = P d\vartheta + \vartheta dP = \delta l - \delta w = (1 - n)\delta l = (1 - n)P d\vartheta, \quad (\text{в})$$

$$d \log \Pi = d \log(P\vartheta) = d(\log P + \log \vartheta) = d \log P + d \log \vartheta = (1 - n)d \log \vartheta. \quad (\text{г})$$

Отсюда

$$P d\vartheta = \frac{d\Pi}{1-n} = \frac{d\Pi}{n-1}, \quad (\text{д})$$

$$-\vartheta dP = P d\vartheta - d\Pi, \quad (\text{е})$$

$$d \log \vartheta = \frac{d \log \Pi}{1-n} = -\frac{d \log \Pi}{n-1}, \quad (\text{ж})$$

$$-d \log P = d \log \vartheta - d \log \Pi. \quad (3)$$

Используем полученные соотношения (д) – (з) для преобразования выражений средних показателей политропы (б), (в).

$$\bar{n} = -\frac{\int_1^2 \vartheta dP}{\int_1^2 P d\vartheta} = \frac{\int_1^2 P d\vartheta - \int_1^2 d\Pi}{\int_1^2 P d\vartheta} = 1 - \frac{\int_1^2 d\Pi}{\int_1^2 P d\vartheta} = 1 + \frac{\int_1^2 d\Pi}{\int_1^2 \frac{1}{n-1} d\Pi},$$

$$m = -\frac{\int_1^2 d \log P}{\int_1^2 d \log \vartheta} = \frac{\int_1^2 d \log \vartheta - \int_1^2 d \log \Pi}{\int_1^2 d \log \vartheta} = 1 + \frac{\int_1^2 d \log \Pi}{\int_1^2 \frac{1}{n-1} d \log \Pi}.$$

Отсюда расчетные выражения средних показателей политропы:

$$\frac{1}{\bar{n}-1} = \frac{\int_1^2 \frac{1}{n-1} d\Pi}{\int_1^2 d\Pi} = \frac{1}{\Pi_2 - \Pi_1} \int_1^2 \frac{1}{n-1} d\Pi, \quad (109)$$

$$\frac{1}{m-1} = \frac{\int_1^2 \frac{1}{n-1} d \log \Pi}{\int_1^2 d \log \Pi} = \frac{1}{\log \Pi_2 - \log \Pi_1} \int_1^2 \frac{1}{n-1} d \log \Pi. \quad (110)$$

Следовательно, первый средний показатель политропы, определяемый как величина соотношения работ в рассматриваемом интервале ($\bar{n}$), усредняется по величине потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$), а второй средний показатель политропы, равный тангенсу угла наклона секущей в логарифмических координатах (m), – по величине логарифма потенциальной функции ($\log \Pi$).

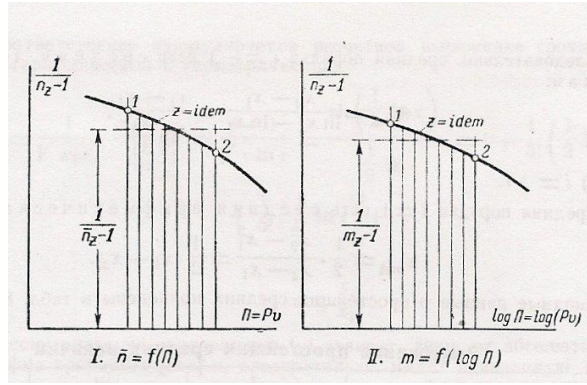
Усреднение показателей политропы может быть выполнено графически (фиг. 17) или аналитически, причем средние значения показателей (n, m) определяются как средние порядка (i), характеризующего исходную зависимость (процесс $z = idem$):

$$\frac{1}{n_z - 1} = \alpha_0 + \alpha_1 x^i; \quad x = \Pi; \log \Pi.$$

Сравниваем интегральные выражения:

$$\int_1^2 x^i dx - \frac{1}{i+1} (x_2^{i+1} - x_1^{i+1}),$$

$$\int_1^2 x^i dx = x_{mi}^i \int_1^2 dx = x_{mi}^i (x_2 - x_1).$$



Фиг. 17. Средние показатели политропы в термодинамическом процессе $z = idem$ ($z = t, u, i$ и т. п.)

Отсюда

$$x_{mi}^i = \frac{1}{i+1} \cdot \frac{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}}{x_2 - x_1}.$$

Общее выражение средней величины порядка i :

$$x_{mi} = \left(\frac{1}{i+1} \frac{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}}{x_2 - x_1} \right)^{\frac{1}{i}} = \left[\frac{1}{i+1} (x_1^i + x_1^{i-1}x_2 + \dots + x_2^i) \right]^{\frac{1}{i}}. \quad (111)$$

Важнейшими частными случаями являются выражения средней геометрической, средней логарифмической и средней арифметической.

1) $i = -2$.

Средняя порядка $i = -2$ есть *средняя геометрическая*:

$$x_{mG} = \left(\frac{1}{-1} \cdot \frac{x_2^{-1} - x_1^{-1}}{x_2 - x_1} \right)^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}}{x_2 - x_1} \right)^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{x_1 x_2} \right)^{-\frac{1}{2}} = \sqrt{x_1 x_2}. \quad (111 \text{ а})$$

2) $i = -1$

Исходное выражение средней порядка $i = -1$ приобретает вид простейшей неопределенности:

$$\lim_{i \rightarrow -1} \left(\frac{1}{i+1} \frac{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}}{x_2 - x_1} \right)^{\frac{1}{i}} = (x_2 - x_1) \lim_{i \rightarrow -1} \frac{i+1}{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}} = \frac{0}{0},$$

$$\lim_{i \rightarrow -1} \frac{i+1}{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}} = \lim_{i \rightarrow -1} \frac{\frac{d}{di}(i+1)}{\frac{d}{di}(x_2^{i+1} - x_1^{i+1})} = \lim_{i \rightarrow -1} \frac{1}{x_2^{i+1} \ln x_2 - x_1^{i+1} \ln x_1} = \frac{1}{\ln x_2 - \ln x_1}.$$

Следовательно, средняя порядка $i = -1$ есть *средняя логарифмическая*:

$$x_{mL} = \frac{x_2 - x_1}{\ln x_2 - \ln x_1} = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}}. \quad (111 \text{ б})$$

3) $i = +1$.

Средняя порядка $i = 1$ есть *средняя арифметическая*:

$$x_{mA} = \frac{1}{2} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{x_2 - x_1} = \frac{1}{2} (x_1 + x_2). \quad (111 \text{ в})$$

Сводные данные о простейших средних приведены в табл. 8.

Таблица 8

Выражения простейших средних величин

Порядок средней i	-2	-1	+1
Наименование средней	Средняя геометрическая	Средняя логарифмическая	Средняя арифметическая
Выражение средней: $x_{mi} = \left(\frac{1}{i+1} \frac{x_2^{i+1} - x_1^{i+1}}{x_2 - x_1} \right)^{\frac{1}{i}}$	$x_{mG} = \sqrt{x_1 x_2}$	$x_{mL} = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}}$	$x_{mA} = \frac{1}{2} (x_1 + x_2)$

Величина средней повышается при повышении порядка средней $(i+1) > i, x_2 > x_1 > 0$, однако при уменьшении интервала $\left(\lim_{x_1 \rightarrow x_2} \frac{x_2}{x_1} = 1 \right)$ различие средних исчезает:

$$\chi_i = \frac{x_{m,i+1}}{x_{mi}} > 1, \quad (112)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow x_2} \frac{x_{m,i+1}}{x_{mi}} = 1. \quad (112 \text{ а})$$

В термодинамических расчетах наиболее важную роль, играет величина отношения средней логарифмической ($i = -1$) к средней геометрической ($i = -2$):

$$\chi = \chi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{x_1 x_2}} \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}} = \frac{\tau - 1}{\sqrt{\tau} \ln \tau}, \quad (a)$$

$$\tau = \frac{x_2}{x_1}. \quad (б)$$

Заменяем (sh — гиперболический синус):

$$\frac{\tau-1}{\sqrt{\tau} \ln \tau} = \frac{e^{2 \ln \sqrt{\tau}} - 1}{e^{\ln \sqrt{\tau}} \ln \tau} = \frac{e^{\ln \sqrt{\tau}} - e^{-\ln \sqrt{\tau}}}{2 \ln \sqrt{\tau}} = \frac{sh(\ln \sqrt{\tau})}{\ln \sqrt{\tau}} = \frac{sh\left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)}{\frac{1}{2} \ln \tau}, \quad (B)$$

$$sh\left(\frac{1}{2} \ln \tau\right) = \frac{1}{2} \ln \tau + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)^5 + \dots \quad (r)$$

Соответственно формулируется расчетное выражение соотношения средних логарифмической и геометрической:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{x_1 x_2}} \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}} = \frac{\tau-1}{\sqrt{\tau} \ln \tau} = \frac{sh\left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)}{\frac{1}{2} \ln \tau} = 1 + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)^2 + \frac{1}{5!} \left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)^4 + \dots, \quad (113)$$

$$\tau = \frac{x_2}{x_1} \quad (113 \text{ a})$$

Рассматриваемое соотношение (χ) зависит лишь от абсолютной величины логарифма аргумента $[\ln \tau]$ и, следовательно, имеет одинаковую величину для положительных и отрицательных степеней аргумента τ^{+1} и τ^{-1} (табл. 9).

Относительная величина средней логарифмической:

$$\tau_m = \frac{x_{mL}}{x_1} = \frac{\tau-1}{\ln \tau} = \frac{1-\tau}{\ln \frac{1}{\tau}} = \chi \sqrt{\tau}. \quad (a)$$

Из заключительного ряда равенств (a) находим:

$$\tau + \chi \sqrt{\tau} \ln \frac{1}{\tau} - 1 = 0. \quad (b)$$

Отсюда:

$$\sqrt{\tau} = -\frac{1}{2} \chi \ln \frac{1}{\tau} + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \chi \ln \frac{1}{\tau}\right)^2 + 1} = \frac{1}{\frac{1}{2} \chi \ln \frac{1}{\tau} + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \chi \ln \frac{1}{\tau}\right)^2 + 1}} \quad (B)$$

$$\tau_m = \chi \sqrt{\tau} = \frac{1}{\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau} + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{\chi^2}}} \quad (r)$$

Соответственно формулируется расчетное выражение относительной величины средней логарифмической:

$$\tau_m = \chi \sqrt{\tau} = \frac{1}{y + \sqrt{y^2 + \frac{1}{\chi^2}}}, \quad (114)$$

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau}, \quad (114 \text{ a})$$

$$\frac{1}{\chi^2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{3!} y^2 + \frac{1}{5!} y^4 + \dots\right)^2} = 1 - \frac{1}{3} y^2 + \frac{1}{15} y^4 - \frac{2}{189} y^6 + \dots \quad (114 \text{ б})$$

$\pm y$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\frac{1}{\chi^2}$	1	0,9967	0,9868	0,9705	0,9483	0,9207

Таблица 9

Соотношение средних - логарифмической и геометрической:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{x_1 x_2}} \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \frac{\tau - 1}{\ln \tau} = \frac{2}{\ln \tau} sh\left(\frac{\ln \tau}{2}\right); \tau = \frac{x_2}{x_1}$$

$\tau^{\pm 1} = \frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
1	1,0	1,0004	1,0014	1,0029	1,0047	1,0069	1,0092	1,0118	1,0145	1,0173
2	1,0201	1,0231	1,0261	1,0292	1,0322	1,0354	1,0385	1,0416	1,0448	1,0479
3	1,0511	1,0542	1,0573	1,0605	1,0636	1,0667	1,0698	1,0729	1,0759	1,0790
4	1,0820	1,0850	1,0880	1,0910	1,0940	1,0970	1,0999	1,1028	1,1057	1,1086
5	1,1115	1,1143	1,1172	1,1200	1,1228	1,1256	1,1283	1,1311	1,1338	1,1365
6	1,1392	1,1419	1,1446	1,1473	1,1499	1,1525	1,1551	1,1577	1,1603	1,1629
7	1,1654	1,1679	1,1705	1,1730	1,1755	1,1780	1,1804	1,1829	1,1853	1,1877
8	1,1902	1,1926	1,1950	1,1973	1,1997	1,2021	1,2044	1,2067	1,2090	1,2114
9	1,2137	1,2159	1,2182	1,2205	1,2227	1,2250	1,2272	1,2294	1,2316	1,2338
10	1,2360	1,2382	1,2404	1,2425	1,2447	1,2468	1,2490	1,2511	1,2532	1,2553

18. РАБОТА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Термодинамическая работа (L, l) и потенциальная работа (W, w) в любом процессе изменения состояния простых тел ($z = idem$) определяются соответственно уравнению этого процесса $\varphi(P, \vartheta) = 0$:

$$l_{1,2} = \int_1^2 P d\vartheta; \dots P = P(\vartheta, z),$$

$$w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP; \dots \vartheta = \vartheta(P, z)$$

В дальнейшем предполагается, что уравнение процесса изменения состояния простого тела $\varphi(P, \vartheta) = 0$ формулируется как уравнение политропы с постоянным или переменным показателем (n).

Сопоставляем выражения элементарной термодинамической работы ($\delta l = P d\vartheta$) и элементарной потенциальной работы ($\delta w = - \vartheta dP$) простых тел:

$$\delta l - \delta w = P d\vartheta + \vartheta dP = d(P\vartheta), \quad (a)$$

$$l_{1,2} - w_{1,2} = - \int_1^2 d(P\vartheta) = P_2\vartheta_2 - P_1\vartheta_1. \quad (б)$$

Вводим в расчеты среднее значение показателя политропы:

$$\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}, \quad (в)$$

$$(1 - \bar{n})l_{1,2} = l_{1,2} - w_{1,2} = P_2\vartheta_2 - P_1\vartheta_1 \quad (г)$$

или

$$(\bar{n} - 1)l_{1,2} = P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2. \quad (д)$$

Отсюда расчетное выражение термодинамической работы изменения объема простых тел ($\bar{n}$ — первый средний показатель политропы, § 17):

$$l_{1,2} = \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{\bar{n} - 1} = \frac{P_1\vartheta_1}{\bar{n} - 1} (1 - \tau_{1,2}) \quad (115)$$

Расчетное выражение потенциальной работы простых тел:

$$w_{1,2} = \bar{n}l_{1,2} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} (P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2) = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} P_1\vartheta_1 (1 - \tau_{1,2}), \quad (116)$$

где $\tau_{1,2}$ — характеристика расширения (сжатия), определяемая как величина соотношения конечного и начального значений потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$):

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1} = \frac{\Pi_2}{\Pi_1} \quad (a)$$

Соотношение потенциальных функций может быть заменено соотношением давлений или удельных объемов соответственно уравнению политропы с переменным показателем (108):

$$\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \right)^m = \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1} \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \right)^{m-1} = 1, \quad (б)$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-m}{m}} \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1} = 1. \quad (в)$$

Отсюда

$$\frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-m}{m}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}. \quad (г)$$

Таким образом, приходим к расчетному выражению характеристики расширения (сжатия) в общем случае политропы с переменным показателем (m — второй средний показатель политропы, (§17):

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}. \quad (117)$$

Вводим в расчеты среднюю логарифмическую величину потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$):

$$(P\vartheta)_m = \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{\ln \frac{P_1\vartheta_1}{P_2\vartheta_2}}. \quad (a)$$

$$\ln \frac{P_1\vartheta_1}{P_2\vartheta_2} = \ln \frac{1}{\tau_{1,2}} = (m-1) \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{m-1}{m} \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (б)$$

Соотношение средних — логарифмической и геометрической:

$$\frac{(P\vartheta)_m}{\sqrt{(P\vartheta)_1(P\vartheta)_2}} = \frac{1}{\sqrt{(P\vartheta)_1(P\vartheta)_2}} \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{\ln \frac{P_1\vartheta_1}{P_2\vartheta_2}} = \frac{1 - \tau_{1,2}}{\sqrt{\tau_{1,2}} \ln \frac{1}{\tau_{1,2}}} = \frac{\tau_{1,2} - 1}{\sqrt{\tau_{1,2}} \ln \tau_{1,2}} = \chi. \quad (B)$$

Отсюда расчетное выражение среднего значения потенциальной функции:

$$(P\vartheta)_m = \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{\ln \frac{P_1\vartheta_1}{P_2\vartheta_2}} = \chi \sqrt{(P\vartheta)_1 \cdot (P\vartheta)_2} = \tau_m P_1 \vartheta_1, \quad (118)$$

где τ_m — относительная величина среднего значения потенциальной функции (§ 17):

$$\tau_m = \frac{(P\vartheta)_m}{P_1 \vartheta_1} = \frac{\tau_{1,2} - 1}{\ln \tau_{1,2}} = \chi \sqrt{\tau_{1,2}} = \frac{1}{y + \sqrt{y^2 + \frac{1}{\chi^2}}}, \quad (119)$$

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau_{1,2}}, \quad (119 \text{ a})$$

$$\chi = 1 + \frac{1}{3!} y^2 + \frac{1}{5!} y^4 + \dots, \quad (119 \text{ б})$$

$$\frac{1}{\chi^2} = 1 - \frac{1}{3} y^2 + \frac{1}{15} y^4 - \frac{2}{189} y^6 + \dots \quad (119 \text{ в})$$

Соответственно могут быть преобразованы основные выражения термодинамической (115) и потенциальной (116) работ:

$$l_{1,2} = \frac{m-1}{\bar{n}-1} \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}, \quad (120)$$

$$w_{1,2} = \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1} \frac{m-1}{m} \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (120 \text{ а})$$

$$\tau_m = \chi \sqrt{\tau_{1,2}} = \frac{1}{y + \sqrt{y^2 + \frac{1}{\chi^2}}}, \quad (120 \text{ б})$$

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{m-1}{2} \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{m-1}{2m} \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (120 \text{ в})$$

В частном случае политропы с *постоянным показателем* ($n = \bar{n} = m$) выражения работ термодинамической и потенциальной ($l_{1,2}$ и $w_{1,2}$) могут быть получены как частные случаи выражения этих работ на политропе с переменным показателем (115) — (120):

$$l_{1,2} = \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{n-1} = \frac{P_1\vartheta_1}{n-1} (1 - \tau_{1,2}) = \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}, \quad (121)$$

$$w_{1,2} = \frac{n}{n-1} (P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2) = \frac{n}{n-1} P_1\vartheta_1 (1 - \tau_{1,2}) = \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (121 \text{ а})$$

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2 \vartheta_2}{P_1 \vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}, \quad (121 \text{ б})$$

$$\tau_m = \chi \sqrt{\tau_{1,2}} = \frac{1}{y + \sqrt{y^2 + \frac{1}{\chi^2}}}, \quad (121 \text{ в})$$

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{n-1}{2} \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{n-1}{2n} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (121 \text{ г})$$

Выражения термодинамической и потенциальной работ без явного использования показателя политропы $\left(l_{1,2} = \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \text{ и } w_{1,2} = \tau_m P_1 \vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \right)$, основанные на усреднении потенциальной функции $(P\vartheta)_m = \tau_m P_1 \vartheta_1$ имеют некоторые практические преимущества сравнительно с основными выражениями (115), (116), особенно в случае сравнительно небольших изменений давлений и объемов, а также в случае значений показателя политропы, близких к единице, когда основные выражения работ приобретают вид неопределенных отношений (0:0).

Основные выражения работ в случае политропы с постоянным показателем могут быть получены также в результате непосредственного интегрирования исходных выражений элементарных работ ($\delta l = P d\vartheta$, $\delta w = -\vartheta dP$) с использованием уравнения политропы с постоянным показателем $\left(P\vartheta^n = P_1 \vartheta_1^n = C \text{ или } P^{\frac{1}{n}} \vartheta = P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta_1 = C_1 \right)$:

$$\begin{aligned} l_{1,2} &= \int_1^2 P d\vartheta = P_1 \vartheta_1^n \int_1^2 \frac{d\vartheta}{\vartheta^n} = \frac{P_1 \vartheta_1^n}{1-n} (\vartheta_2^{1-n} - \vartheta_1^{1-n}) = \frac{P_1 \vartheta_1}{1-n} \left(\frac{\vartheta_2^{1-n}}{\vartheta_1^{1-n}} - 1 \right) = \\ &= \frac{P_1 \vartheta_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{n-1} \right]. \end{aligned} \quad (a)$$

$$\begin{aligned} w_{1,2} &= - \int_1^2 \vartheta dP = -P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta_1 \int_1^2 \frac{dP}{P^{\frac{1}{n}}} = \frac{P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta_1}{1-\frac{1}{n}} \left(P_1^{1-\frac{1}{n}} - P_2^{1-\frac{1}{n}} \right) = \frac{n}{n-1} P_1 \vartheta_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{n}} \right] = \\ &= \frac{n}{n-1} P_1 \vartheta_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \end{aligned} \quad (б)$$

В *изопотенциальном* процессе ($n = 1$, $P\vartheta = idem$) понятия начального, конечного и среднего значений потенциальной функции совпадают: $P_1 \vartheta_1 = P_2 \vartheta_2 = (P\vartheta)_m$ и $\tau_m = 1$; соответственно упрощаются выражения работ (121), (121а):

$$l_{1,2} = w_{1,2} = P_1 \vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = P_1 \vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (122)$$

Выражения работ в изопотенциальном процессе (122) могут быть получены также путем раскрытия неопределенности (0:0) в основных выражениях работ на политропе с постоянным показателем (121), (121 а) или путем непосредственного интегрирования дифференциальных выражений работ (табл. 6).

19. ТЕПЛООБМЕН В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Теплообмен в любом термодинамическом процессе изменения состояния простых тел может быть выражен в зависимости от величины термодинамической работы процесса; при этом всякий термодинамический процесс в общем случае рассматривается как политропа с переменным показателем (n).

Исходное выражение первого начала термодинамики (69):

$$\delta q = du + APd\vartheta = du + A\delta l. \quad (a)$$

Развертываем выражение полного дифференциала внутренней энергии как функции удельного объема и давления $u = u(\vartheta, P)$:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_P d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta dP = \frac{1}{AP} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_P APd\vartheta + \frac{1}{A\vartheta} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta A\vartheta dP = a_\vartheta A\delta l - a_P A\delta w, \quad (б)$$

$$a_\vartheta = \frac{1}{AP} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_P; \quad (в)$$

$$a_P = \frac{1}{A\vartheta} \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta. \quad (г)$$

Соотношение элементарных работ равно показателю политропы:

$$\frac{\delta w}{\delta l} = n, \quad (д)$$

$$du = (a_\vartheta - na_P)A\delta l. \quad (е)$$

Подставляем заключительное соотношение (е) в исходное выражение первого начала термодинамики (а):

$$\delta q = du + A\delta l = (a_\vartheta + 1 - na_P)A\delta l. \quad (ж)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Адиабатический процесс ($\delta q = 0$).

Вводим обозначение показателя адиабатического процесса:

$$n_s = k.$$

Теплообмен ($ж$) в условиях адиабатического процесса исключен:

$$\delta q = (a_g + 1 - k a_p) A \delta l = a_p \left(\frac{a_g + 1}{a_p} - k \right) A \delta l = 0.$$

Отсюда

$$\frac{a_g + 1}{a_p} = k. \quad (3)$$

2. Изоэнергетический процесс ($u = idem, n = n_u$).

Изменение внутренней энергии (e) в условиях изоэнергетического процесса равно нулю:

$$du = (a_g - n_u a_p) A \delta l = a_p \left(\frac{a_g}{a_p} - n_u \right) A \delta l = 0.$$

Отсюда

$$\frac{a_g}{a_p} = n_u. \quad (и)$$

Сопоставляем полученные результаты (3), (и):

$$k - n_u = \frac{a_g + 1}{a_p} - \frac{a_g}{a_p} = \frac{1}{a_p}. \quad (к)$$

Подстановка полученных соотношений (3), (к) в исходное уравнение теплообмена ($ж$):

$$\delta q = a_p \left(\frac{a_g + 1}{a_p} - n \right) A \delta l = \frac{1}{k - n_u} (k - n) A \delta l. \quad (л)$$

Соответственно формулируются расчетные уравнения связи теплообмена и работы в любом термодинамическом процессе:

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = \frac{k - n}{k - n_u} A \delta l = \frac{\frac{k}{n} - 1}{k - n_u} A \delta w, \quad (123)$$

где k — показатель адиабатического процесса:

$$k = n_s = -\frac{\vartheta}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_s = -\left(\frac{\partial \log p}{\partial \log \vartheta} \right)_s = \left(\frac{\partial i}{\partial u} \right)_s ; \quad (123 \text{ а})$$

n_u — показатель изоэнергетического процесса:

$$n_u = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_u = -\left(\frac{\partial \log P}{\partial \log \vartheta} \right)_u ; \quad (123 \text{ б})$$

n — показатель рассматриваемого термодинамического процесса как политропы с переменным или постоянным показателем:

$$n_u = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = \frac{\delta w}{\delta l} . \quad (123 \text{ в})$$

Уравнения связи конечных величин формулируются аналогично основным выражениям связи элементарных количеств тепла и работы (123):

$$q_{1,2} = q_{1,2}^* + q_{1,2}^{**} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{k - \bar{n}_u} Al_{1,2} = \frac{\frac{\bar{k}}{\bar{n}} - 1}{k - \bar{n}_u} Aw_{1,2}, \quad (124)$$

$$Q_{1,2} = Q_{1,2}^* + Q_{1,2}^{**} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{k - \bar{n}_u} AL_{1,2}. \quad (124 \text{ а})$$

В уравнения связи конечных величин (124), (124 а) входят средние значения показателей адиабатического, изоэнергетического и рассматриваемого политропического процессов $(\bar{k}, \bar{n}_u, \bar{n})$.

Уравнения теплообмена (124), (124 а) устанавливают связь между количеством подведенного (+) или отведенного (–) тепла и выполненной (+) или затраченной (–) работой; тем самым обеспечивается возможность суждения о подводе или отводе тепла при изучении термодинамических процессов изменения состояния простых тел в универсальных координатах работы $P - \vartheta$ или $P - V$.

Области сообщения и отъема тепла, как показывает анализ уравнений теплообмена, располагаются в координатах $P - V$ следующим образом (фиг. 18): *при расширении* ($\delta L > 0$) тепло сообщается в процессах с показателями, меньшими показателя адиабаты ($n < k$), а *при сжатии* ($\delta L < 0$) в процессах с показателями, большими показателя адиабаты ($n > k$); границей сообщения и отъема тепла во всех случаях является адиабата ($n = k$ или $\delta Q = 0$); в координатах $P - V$ области подвода тепла (+) расположены выше адиабаты, а области отвода тепла (–) — ниже адиабаты.

Изменение *внутренней энергии* определяется непосредственно из уравнения первого начала термодинамики (69) с использованием зависимости между количеством тепла и термодинамической работой (123):

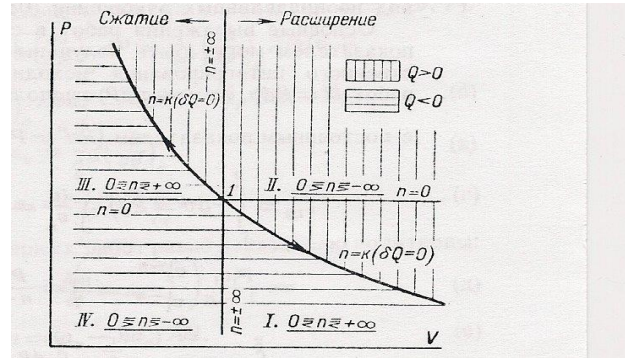
$$du = \delta q - A\delta l = \left(\frac{k-n}{k-n_u} - 1\right) A\delta l = \frac{n_u-n}{k-n_u} A\delta l = \frac{n_u-n}{k-n} \delta q, \quad (125)$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \frac{\bar{n}_u - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} Al_{1,2} = \frac{\bar{n}_u - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}} q_{1,2}. \quad (125 \text{ a})$$

Изменение *энтальпии*, как и изменение внутренней энергии (125), определяется непосредственно из первого начала термодинамики (69) с использованием зависимости между количеством тепла и термодинамической работой (123):

$$di = \delta q - A\delta w = \delta q - nA\delta l = \left(\frac{k-n}{k-n_u} - n\right) A\delta l = \left(1 - n \frac{k-n_u}{k-n}\right) \delta q, \quad (126)$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \left(\frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} - \bar{n}\right) Al_{1,2} = \left(1 - \bar{n} \frac{\bar{k} - \bar{n}_u}{\bar{k} - \bar{n}}\right) q_{1,2}. \quad (126 \text{ a})$$



Фиг. 18. Теплообмен в термодинамических процессах.

Процессы изменения состояния простых тел

n	Наименование и уравнение процесса	Работа	Теплообмен
1	2	3	4
–	Политропа с переменным показателем (любой термодинамический процесс): $\frac{P}{P_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^m = \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{m}} \frac{\vartheta}{\vartheta_1} = 1$ $\frac{\Pi}{\Pi_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^{m-1} =$ $= \frac{\Pi}{\Pi_1} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1-m}{m}} = 1$ $m = tg\beta = - \frac{\log P - \log P_1}{\log \vartheta - \log \vartheta_1}$	$l_{1,2} = \frac{P_1 \vartheta_1 - P_2 \vartheta_2}{\bar{n} - 1} =$ $= \frac{P_1 \vartheta_1}{\bar{n} - 1} (1 - \tau_{1,2})$ $w_{1,2} = \bar{n} l_{1,2} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} (P_1 \vartheta_1 - P_2 \vartheta_2) =$ $= \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} P_1 \vartheta_1 (1 - \tau_{1,2})$ $\tau_{1,2} = \frac{P_2 \vartheta_2}{P_1 \vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}$ $m = - \frac{\log P_2 - \log P_1}{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1}$ $\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}$	$q_{1,2} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} Al_{1,2} = \frac{\bar{k} - 1}{\bar{k} - \bar{n}_u} Aw_{1,2} =$ $= \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_u - \bar{n}} (u_2 - u_1) = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_i - \bar{n}} \frac{\bar{n}_i}{\bar{k}} \times$ $\times (i_2 - i_1) = C_{nm} (t_2 - t_1)$ $C_{nm} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_t - \bar{n}} C_{\vartheta m} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_t - \bar{n}} \frac{\bar{n}_t}{\bar{k}} C_{pm}$ Частные случаи ($F = idem$) 1) $\delta q = 0$ ($n_s = k$): $Al_{1,2} = u_1 - u_2$ $Aw_{1,2} = i_1 - i_2$ 2) $u = idem$ ($n = n_u$): $q_{1,2} = Al_{1,2}$ 3) $i = idem$ ($n = n_i$): $q_{1,2} = Aw_{1,2}$
–	Политропа с постоянным показателем (n): $P \vartheta^n = \Pi \vartheta^{n-1} = C = idem$ $P^{\frac{1}{n}} \vartheta = \Pi P^{\frac{1-n}{n}} = C_1 = idem$ $\Pi = P \vartheta$	$l_{1,2} = \frac{P_1 \vartheta_1 - P_2 \vartheta_2}{n - 1} = \frac{P_1 \vartheta_1}{n - 1} \times$ $\times (1 - \tau_{1,2}) = (P \vartheta)_m \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} =$ $= \chi \sqrt{\tau_{1,2}} P_1 \vartheta_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$ $w_{1,2} = n l_{1,2} = (P \vartheta)_m \ln \frac{P_1}{P_2} =$ $= \chi \sqrt{\tau_{1,2}} P_1 \vartheta_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$ $\tau_{1,2} = \frac{P_2 \vartheta_2}{P_1 \vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{n-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}$	$q_{1,2} = \frac{\bar{k} - n}{\bar{k} - \bar{n}_u} Al_{1,2} = \frac{\bar{k} - 1}{\bar{k} - \bar{n}_u} Aw_{1,2} =$ $= \frac{\bar{k} - n}{\bar{n}_u - n} (u_2 - u_1) =$ $= \frac{\bar{k} - n}{\bar{n}_i - n} \frac{\bar{n}_i}{\bar{k}} (i_2 - i_1) = C_{nm} (t_2 - t_1)$ $C_{nm} = \frac{\bar{k} - n}{\bar{n}_t - n} C_{\vartheta m} = \frac{\bar{k} - n}{\bar{n}_t - n} \frac{\bar{n}_t}{\bar{k}} C_{pm}$
0	Изобарический процесс (изобара): $P = idem$	$l_{1,2} = \int_1^2 P d\vartheta = P \int_1^2 d\vartheta =$ $= P (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ $w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP = 0$	$q_{1,2} = \frac{\bar{k}}{\bar{k} - \bar{n}_u} Al_{1,2} = \frac{\bar{k}}{\bar{n}_u} (u_2 - u_1) =$ $= (i_2 - i_1) = \frac{\bar{k}}{\bar{n}_t} C_{\vartheta m} (t_2 - t_1) =$ $= C_{pm} (t_2 - t_1)$

1	Изопотенциальный процесс $P\vartheta = idem$	$l_{1,2} = w_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = P\vartheta \int_1^2 \frac{d\vartheta}{\vartheta} =$ $= P\vartheta \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - P\vartheta \ln \frac{P_1}{P_2}$	$q_{1,2} = \frac{\bar{k} - 1}{\bar{k} - \bar{n}_u} A l_{1,2} = \frac{\bar{k} - 1}{\bar{n}_u - 1} (u_2 - u_1) =$ $= \frac{\bar{k} - 1}{\bar{n}_i - 1} \frac{\bar{n}_i}{\bar{k}} (i_2 - i_1) =$ $= \frac{\bar{k} - 1}{\bar{n}_t - 1} C_{\vartheta m} (t_2 - t_1) =$ $= \frac{k - 1}{n_t - 1} \frac{\bar{n}_t}{\bar{k}} C_{pm} (t_2 - t_1)$
$\pm \infty$	Изохорический процесс (изохора) $\vartheta = idem$	$l_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = 0$ $w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP = - \vartheta \int_1^2 dP =$ $= \vartheta (P_1 - P_2)$	$q_{1,2} = - \frac{A w_{1,2}}{\bar{k} - \bar{n}_u} = u_2 - u_1 =$ $= \frac{\bar{n}_i}{\bar{k}} (i_2 - i_1) = C_{\vartheta m} (t_2 - t_1) = \frac{\bar{n}_t}{\bar{k}} \times$ $\times C_{pm} (t_2 - t_1)$

Рассматривая изоэнтальпийный процесс ($i = idem$, $di = 0$, $n = n_i$), приходим к соотношению показателей адиабатического (k), изоэнергетического (n_u) и изоэнтальпийного (n_i) процессов:

$$k - n_u = \frac{k}{n_i} - 1, \quad (127)$$

$$n_i = - \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_i = - \left(\frac{\partial \log P}{\partial \log \vartheta} \right)_i \quad (127 a)$$

Соотношение приращений энтальпии и внутренней энергии (125), (126):

$$\frac{\partial i}{\partial u} = \left(\frac{k-n}{k-n_u} - n \right) \frac{k-n_u}{n_u-n} = 1 + \frac{k-n_u}{n_u-n} (1-n) = n + \frac{k-n}{n_u-n} (1-n) = k + \frac{k-n}{n_u-n} (1-n_u). \quad (128)$$

Отсюда следует, что соотношение приращений энтальпии и внутренней энергии в адиабатическом процессе ($\delta q = 0$, $n = k$) равно показателю адиабаты:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial u} \right)_{ad} = \left(\frac{\partial i}{\partial u} \right)_s = k. \quad (129)$$

Изменение температуры определяется из аналитического выражения первого начала термодинамики (77):

$$dt = (\delta q - h_\vartheta d\vartheta) \frac{1}{c_\vartheta} = (\delta q - h_p dP) \frac{1}{c_p}. \quad (a)$$

Заменяем:

$$\delta q = \frac{k-n}{k-n_u} A \delta l = \frac{\frac{k}{n}-1}{k-n_u} A \delta w, \quad (6)$$

$$h_{\vartheta} d\vartheta = \frac{h_{\vartheta}}{AP} AP d\vartheta = \frac{h_{\vartheta}}{AP} A \delta l, \quad (в)$$

$$h_p dP = \frac{h_p}{A\vartheta} A \vartheta dP = -\frac{h_p}{A\vartheta} A \delta w. \quad (г)$$

Соответственно могут быть преобразованы исходные выражения изменения температуры (а):

$$dt = \left(\frac{k-n}{k-n_u} - \frac{h_{\vartheta}}{AP} \right) \frac{A \delta l}{C_{\vartheta}} = \left(\frac{\frac{k}{n}-1}{k-n_u} + \frac{h_p}{A\vartheta} \right) \frac{A \delta w}{C_p}. \quad (д)$$

Рассматривая изотермический процесс ($t = idem, n = n_t$), приходим к основному соотношению между калорическими коэффициентами (h_{ϑ}, h_p) и показателями адиабатического, изоэнергетического и изотермического процессов (k, n_u, n_t):

$$\frac{k-n_t}{k-n_u} = \frac{h_{\vartheta}}{AP} = 1 + \frac{1}{AP} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t, \quad (130)$$

$$\frac{\frac{k}{n_t}-1}{k-n_u} = -\frac{h_p}{A\vartheta} = 1 - \frac{1}{A\vartheta} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t. \quad (130 а)$$

Сопоставляя полученные соотношения (д), (130), (130 а), приходим к расчетному выражению изменения температуры в термодинамических процессах:

$$dt = \frac{n_t-n}{k-n_u} \frac{A \delta l}{C_{\vartheta}} = \frac{n_t-n}{k-n} \frac{\delta q}{C_{\vartheta}} = \frac{n_t-n}{k-n} \frac{k}{n_t} \frac{\delta q}{C_p}, \quad (131)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{\bar{n}_t - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} \frac{A l_{1,2}}{C_{\vartheta m}} = \frac{\bar{n}_t - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}} \frac{q_{1,2}}{C_{\vartheta m}} = \frac{\bar{n}_t - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}} \frac{\bar{k}}{\bar{n}_t} \frac{q_{1,2}}{C_{pm}}. \quad (131 а)$$

Теплоемкость термодинамического процесса:

$$C_n = \frac{\delta q}{\partial t} = \frac{k-n}{n_t-n} C_{\vartheta} = \frac{k-n}{n_t-n} \frac{n_t}{k} C_p, \quad (132)$$

$$C_{nm} = \frac{q_{1,2}}{\Delta t} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_t - \bar{n}} C_{\vartheta m} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{n}_t - \bar{n}} \frac{\bar{n}_t}{\bar{k}} C_{pm}. \quad (132 а)$$

В результате рассмотрения заключительного ряда равенств в расчетном выражении изменения температуры (131), (131 а) или теплоемкости политропического процесса (132), (132 а) находим, что соотношение показателей адиабатического и изотермического процессов равно соотношению теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме:

$$\frac{k}{n_t} = \frac{c_p}{c_\vartheta}. \quad (133)$$

Показатель *внешнеадиабатического процесса* ($\delta q^* = 0$; $n = k^*$) определяется из основных выражений теплообмена по условию $\delta q = \delta q^{**}$, причем верхние знаки относятся к положительным значениям работы ($\delta l > 0$; $\delta w > 0$), а нижние — к отрицательным ($\delta l < 0$; $\delta w < 0$):

$$k^* = k \mp \zeta_L(k - n_u) = \frac{k}{1 \pm \zeta_w(k - n_u)}, \quad (133 \text{ а})$$

где ζ_L и ζ_w — коэффициенты необратимых превращений работы в тепло ($\delta q^{**} = \pm \zeta_L A \delta l = \pm \zeta_w A \delta w \geq 0$).

Сводные характеристики термодинамических процессов изменения состояния простых тел приведены в табл. 10.

20. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

При изучении процессов изменения состояния идеальных газов к общим соотношениям (97) — (133) добавляются уравнение Клапейрона $P\vartheta = RT$ и закон Джоуля $u = u(t)$.

Наличие уравнения состояния идеальных газов (уравнение Клапейрона) дает возможность дополнить уравнения политропы с переменным показателем [замена $P\vartheta = RT$ в общем уравнении (108)]:

$$\frac{P}{P_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^m = \frac{\vartheta}{\vartheta_1} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{m}} = \frac{T}{T_1} \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_1} \right)^{m-1} = \frac{T}{T_1} \left(\frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1-m}{m}} = 1. \quad (134)$$

Соответственно формулируются уравнения политропы с постоянным показателем ($n = \bar{n} = m$) для идеальных газов [замена $P\vartheta = RT$ в общих уравнениях (99) — (99 а)]:

$$P\vartheta^n = P_1\vartheta_1^n = C = idem, \quad (134 \text{ а})$$

$$P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta = P_1^{\frac{1}{n}} \vartheta_1 = C_1 = \text{idem}, \quad (134 \text{ б})$$

$$T \vartheta^{n-1} = T_1 \vartheta_1^{n-1} = C/R = \text{idem}, \quad (134 \text{ в})$$

$$TP^{\frac{1-n}{n}} = T_1 P_1^{\frac{1-n}{n}} = C_1/R = \text{idem}. \quad (134 \text{ г})$$

Расчетные выражения работ и характеристики расширения идеальных газов в политропическом процессе с переменным $(n, \bar{n}, m)$ или постоянным $(n = \bar{n} = m)$ показателем (115) – (122):

$$l_{1,2} = \frac{P_1 \vartheta_1 - P_2 \vartheta_2}{\bar{n} - 1} = \frac{P_1 \vartheta_1}{\bar{n} - 1} (1 - \tau_{1,2}) = \frac{R(T_1 - T_2)}{\bar{n} - 1} = \frac{m-1}{\bar{n} - 1} \tau_m R T_1 \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}, \quad (135)$$

$$w_{1,2} = \bar{n} l_{1,2} = \frac{n}{\bar{n} - 1} P_1 \vartheta_1 (1 - \tau_{1,2}) = \frac{m-1}{m} \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} \tau_m R T_1 \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (135 \text{ а})$$

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2 \vartheta_2}{P_1 \vartheta_1} = \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{m-1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (135 \text{ б})$$

Исходное уравнение теплообмена в термодинамических процессах изменения состояния идеальных газов формулируется как основной ряд равенств первого начала термодинамики для простых тел (69):

$$\delta q = du + A \delta l = di + A \delta w. \quad (\text{а})$$

Полные дифференциалы внутренней энергии и энтальпии идеальных газов (91 б), (91 в):

$$du = C_\vartheta dt, \quad (\text{б})$$

$$di = C_p dt. \quad (\text{в})$$

Выражение первого начала термодинамики для идеальных газов:

$$\delta q = C_\vartheta dt + A \delta l = C_p dt + A \delta w. \quad (\text{г})$$

Соотношение элементарных работ равно, по определению, показателю политропы:

$$n = \frac{\delta w}{\delta l}. \quad (\text{д})$$

Показатель адиабаты идеальных газов $(\delta q = 0; A \delta l = -C_\vartheta dt; A \delta w = -C_p dt)$:

$$k = \left(\frac{\delta w}{\delta l} \right)_s = \frac{di}{du} = \frac{c_p}{c_\vartheta}. \quad (\text{е})$$

Преобразование исходного выражения первого начала термодинамики (а):

$$du + A\delta l = kdu + nA\delta l. \quad (\text{ж})$$

Отсюда уравнение связи между изменением внутренней энергии и термодинамической работой идеального газа:

$$du = -\frac{n-1}{k-1}A\delta l. \quad (\text{з})$$

Подставляем это выражение изменения внутренней энергии (з) в основное уравнение первого начала термодинамики (а):

$$\delta q = du + A\delta l = \left(1 - \frac{n-1}{k-1} \right) A\delta l = \frac{k-n}{k-1} A\delta l. \quad (\text{и})$$

Соответственно формулируются расчетные уравнения теплообмена в термодинамических процессах изменения состояния идеальных газов, как уравнения связи между количеством подведенного или отведенного тепла и термодинамической работой:

$$\delta q = \frac{k-n}{k-1} A\delta l = \frac{\frac{k}{n}-1}{\frac{n}{k-1}} A\delta w, \quad (136)$$

$$q_{1,2} = \frac{\bar{k}-\bar{n}}{\bar{k}-1} A l_{1,2} = \frac{\frac{\bar{k}}{\bar{n}}-1}{\frac{\bar{n}}{\bar{k}-1}} A w_{1,2}, \quad (136 \text{ а})$$

$$\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}. \quad (136 \text{ б})$$

Соотношения истинных и средних теплоемкостей идеальных газов при постоянном давлении и постоянном объеме $(k, \bar{k})$ являются показателями адиабаты, что непосредственно следует из выражений первого начала термодинамики и уравнений теплообмена в условиях адиабатического процесса $(\delta q = 0; q_{1,2} = 0)$:

$$k = \frac{c_p}{c_\vartheta} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_\vartheta} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_p - A\bar{R}}, \quad (136 \text{ в})$$

$$\bar{k} = \frac{c_{pm}}{c_{\vartheta m}} = \frac{\bar{c}_{pm}}{\bar{c}_{\vartheta m}} = \frac{\bar{c}_{pm}}{\bar{c}_{pm} - A\bar{R}}, \quad (136 \text{ г})$$

Изменения *внутренней энергии*, энтальпии и температуры в термодинамических процессах идеальных газов:

$$du = \delta q - A\delta l = -\frac{n-1}{k-1}A\delta l = -\frac{n-1}{k-1}\delta q = C_{\vartheta}dt, \quad (137)$$

$$di = \delta q - A\delta w = kdu = -\frac{n-1}{k-1}\frac{k}{n}A\delta w = -\frac{n-1}{k-n}k\delta q = C_pdt, \quad (137 \text{ а})$$

$$dt = \frac{du}{C_{\vartheta}} = \frac{di}{C_p} = \frac{\delta q}{C_n}. \quad (137 \text{ б})$$

Конечные изменения внутренней энергии, энтальпии и температуры:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = q_{1,2} - Al_{1,2} = -\frac{\bar{n}-1}{\bar{k}-1}Al_{1,2} = -\frac{\bar{n}-1}{\bar{k}-\bar{n}}q_{1,2} = C_{\vartheta m}(t_2 - t_1), \quad (137 \text{ в})$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = q_{1,2} - Aw_{1,2} = \bar{k}\Delta u - \frac{\bar{n}-1}{\bar{k}-1}\frac{\bar{k}}{\bar{n}}Aw_{1,2} = -\frac{\bar{n}-1}{\bar{k}-\bar{n}}\bar{k}q_{1,2} = C_{pm}(t_2 - t_1), \quad (137 \text{ г})$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{\Delta u}{C_{\vartheta m}} = \frac{\Delta i}{C_{pm}} = \frac{q_{1,2}}{C_{nm}}. \quad (137 \text{ д})$$

Истинная и средняя *теплоемкости* термодинамического процесса изменения состояния идеальных газов [из ряда равенств (137) – (137д)]:

$$C_n = \frac{\delta q}{dt} = \frac{k-n}{1-n}C_{\vartheta} = \frac{k-n}{1-n}\frac{C_p}{k}, \quad (138)$$

$$C_{nm} = \frac{q_{1,2}}{\Delta t} = \frac{\bar{k}-\bar{n}}{1-\bar{n}}C_{\vartheta m} = \frac{\bar{k}-\bar{n}}{1-\bar{n}}\frac{C_{pm}}{k}. \quad (138 \text{ а})$$

Изопотенциальный процесс изменения состояния идеальных газов ($n = 1, P\vartheta = idem$) является также и изотермическим процессом ($t = idem$), что непосредственно следует из уравнения Клапейрона ($P\vartheta = RT$). Очевидно, что изопотенциальный процесс изменения состояния идеальных газов как процесс изотермический характеризуется (по закону Джоуля) неизменяемостью внутренней энергии, ($u = idem$) и энтальпии ($i = idem$). Отсюда следует, что показатели изопотенциального ($n = 1$), изотермического ($n = n_t$), изоэнергетического ($n = n_u$) и изоэнтальпийного ($n = n_i$) процессов изменения состояния идеальных газов равны между собой :

$$\begin{array}{ll} \underline{P\vartheta^n = idem}; & n_{p\vartheta} = 1, \\ \underline{P\vartheta = RT}; & n_t = n_{p\vartheta} = 1, \\ \underline{u = u(t)}; & n_u = n_t = n_{p\vartheta} = 1, \\ \underline{i = i(t)}; & n_i = n_u = n_t = n_{p\vartheta} = 1. \end{array} \quad (139)$$

Этот результат (139) достаточен для получения расчетных выражений работы, теплообмена и изменений внутренней энергии идеальных газов (136) – (138) из общих

выражений (123) – (132) и может быть использован, наравне с уравнением Клапейрона ($P\vartheta = RT$) и с законом Джоуля ($\Delta u = C_{\vartheta m}\Delta t$; $\Delta i = C_{pm}\Delta t$), для установления основных расчетных характеристик термодинамических процессов идеальных газов из соответствующих общих соотношений для простых тел. (табл. 10).

Любой термодинамический процесс изменения состояния идеальных газов, в котором сохраняет неизменное значение некоторая функция состояния $z = idem$ (в частности, адиабатический процесс $s = idem$ или $(\delta q = 0)$), может быть рассматриваем как политропа с переменным показателем (n), причем в качестве определяющей независимой переменной в выражении показателя политропы может быть принята температура идеального газа T , роль второй независимой переменной играет функция состояния z , сохраняющая неизменное значение в рассматриваемом процессе ($z = idem$), а в адиабатическом процессе ($\delta q = 0$) температура является единственной переменной, определяющей истинные значения показателя адиабаты идеальных газов ($k = C_p/C_{\vartheta}$).

Среднее значение показателя политропы идеальных газов:

$$\bar{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}} = -\frac{\int_1^2 \vartheta dP}{\int_1^2 P d\vartheta} = \frac{\int_1^2 [P d\vartheta - d(P\vartheta)]}{\int_1^2 P d\vartheta} = 1 - \frac{\int_1^2 d(P\vartheta)}{\int_1^2 P d\vartheta}. \quad (a)$$

Заменяем (по соотношению $\delta l = P d\vartheta = n \delta w = -n \vartheta dP$):

$$d(P\vartheta) = P d\vartheta + \vartheta dP = (1 - n) P d\vartheta = R dt, \quad (б)$$

$$-P d\vartheta = \frac{d(P\vartheta)}{n-1} = \frac{R dt}{n-1}. \quad (в)$$

Подставляя полученные результаты (б), (в) в исходное выражение (а), получаем расчетное выражение среднего показателя политропы ($\bar{n}$):

$$\frac{1}{\bar{n}-1} = \frac{-\int_1^2 P d\vartheta}{\int_1^2 d(P\vartheta)} = \frac{\int_1^2 \frac{R dt}{n-1}}{\int_1^2 R dt} = \frac{1}{t_2-t_1} \int_1^2 \frac{1}{n-1} dt. \quad (140)$$

Второй средний показатель политропы, равный тангенсу угла наклона секущей ($m = tg\beta$, фиг. 16), определяется аналогично:

$$m = -\frac{\log P_2 - \log P_1}{\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1} = -\frac{\int_1^2 d \log P}{\int_1^2 d \log \vartheta} = -\frac{\int_1^2 d \log(P\vartheta) - \int_1^2 d \log \vartheta}{\int_1^2 d \log \vartheta} = 1 - \frac{\int_1^2 d \log(P\vartheta)}{\int_1^2 d \log \vartheta}.$$

Заменяем:

$$d \log P = -n d \log \vartheta,$$

$$d \log(P\vartheta) = d \log \vartheta + d \log P = (1 - n) d \log \vartheta = d \log RT = d \log T,$$

$$-d \log \vartheta = -\frac{d \log T}{1 - n} = \frac{d \log T}{n - 1}.$$

Соответственно формулируется расчетное выражение тангенса угла наклона секущей (второго среднего показателя политропы идеальных газов m):

$$\frac{1}{m-1} = \frac{\int_1^2 \frac{d \log T}{\bar{n}-1}}{\int_1^2 d \log T} = \frac{1}{\log T_2 - \log T_1} \int_1^2 d \log T. \quad (140 \text{ а})$$

Следовательно, первый средний показатель политропы идеальных газов, равный соотношению работ в рассматриваемом интервале ($\bar{n}$), усредняется по температуре, отсчитываемой от произвольного начального уровня (t), а второй средний показатель политропы, равный тангенсу угла наклона секущей (m), — по логарифму абсолютной температуры идеального газа, причем основание логарифмов может быть принято любое ($\log T$).

Тангенс угла наклона секущей (140 а) входит лишь в уравнения изменения состояния идеальных газов (134), включая выражение характеристики расширения (135 б), а первый средний показатель политропы (140) используется во всех энергетических расчетных соотношениях — в уравнениях теплообмена, работы, изменений внутренней энергии и энтальпии и т. п. (136) — (138).

Расчетные выражения среднего показателя политропы ($\bar{n}$) и тангенса угла наклона секущей (m) для идеальных газов (140), (140 а) могут быть получены как частные случаи общих решений (109), (110) после замены в них выражения потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$) по уравнению состояния идеальных газов ($P\vartheta = RT$).

Исходные выражения средних показателей адиабаты идеальных газов ($\bar{k} = \bar{n}_s$, $\kappa = m_s$) формулируются соответственно выражениям средних показателей политропы (140), (140 а):

$$\frac{1}{\bar{k}-1} = \frac{1}{t_2-t_1} \int_1^2 \frac{1}{k-1} dt, \quad (\text{а})$$

$$\frac{1}{\kappa-1} = \frac{1}{\log T_2 - \log T_1} \int_1^2 \frac{1}{k-1} d \log T. \quad (\text{б})$$

Заменяем:

$$\frac{1}{k-1} = \frac{1}{\frac{C_p}{C_\vartheta}-1} = \frac{C_\vartheta}{C_p-C_\vartheta} = \frac{C_\vartheta}{AR}, \quad (\text{в})$$

$$\frac{1}{t_2-t_1} \int_1^2 C_z dt = C_{zm}, \quad (\text{г})$$

$$\frac{1}{\log T_2 - \log T_1} \int_1^2 C_z d \log T = C_{mz}. \quad (\text{д})$$

Подставляем полученные результаты (в), (г), (д) в исходные выражения средних показателей адиабаты (а), (б):

$$\frac{1}{\bar{k}-1} = \frac{1}{AR(t_2-t_1)} \int_1^2 C_\vartheta dt = \frac{C_{\vartheta m}}{AR} = \frac{C_{\vartheta m}}{C_{pm}-C_{\vartheta m}} = \frac{1}{\frac{C_{pm}}{C_{\vartheta m}}-1}, \quad (\text{е})$$

$$\frac{1}{\kappa-1} = \frac{1}{AR(\log T_2 - \log T_1)} \int_1^2 C_\vartheta d \log T = \frac{C_{m\vartheta}}{AR} = \frac{1}{\frac{C_{mP}}{C_{m\vartheta}}-1}. \quad (\text{ж})$$

Соответственно формулируются расчетные выражения среднего показателя адиабаты ($\bar{k} = \bar{n}_s$) и тангенса угла наклона секущей как второго среднего показателя, входящего в уравнения адиабаты ($\kappa = m_s$);

$$\bar{k} = \bar{n}_s = \frac{C_{pm}}{C_{\vartheta m}} = \frac{\bar{C}_{pm}}{\bar{C}_{\vartheta m}} = \frac{\bar{C}_{pm}}{\bar{C}_{pm} - \bar{AR}} = 1 + \frac{\bar{AR}}{\bar{C}_{\vartheta m}}, \quad (141)$$

$$\kappa = m_s = \frac{C_{mp}}{C_{m\vartheta}} - \frac{\bar{C}_{mp}}{\bar{C}_{m\vartheta}} = \frac{\bar{C}_{mp}}{\bar{C}_{mp} - \bar{AR}} = 1 + \frac{\bar{AR}}{\bar{C}_{m\vartheta}}, \quad (141 \text{ а})$$

$$C_{zm} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_1^2 C_z dt, \quad (141 \text{ б})$$

$$C_{mz} = \frac{1}{\log T_2 - \log T_1} \int_1^2 C_z d \log T. \quad (141 \text{ в})$$

В простейшем случае линейной зависимости истинной теплоемкости идеального газа от температуры ($C_z = a_0 + a_1 T$) средние теплоемкости в рассматриваемом интервале температур определяются как истинные теплоемкости при средней температуре интервала, причем порядок средней (i) зависит от характера усреднения:

$$C_{zm} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_1^2 C_z dt = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_1^2 (a_0 + a_1 T) dT = a_0 + a_1 \frac{T_1 + T_2}{2} = a_0 + a_1 T_{mA}, \quad (142)$$

$$C_{mz} = \frac{1}{\ln T_2 - \ln T_1} \int_1^2 C_z d \ln T = \frac{1}{\ln T_2 - \ln T_1} \int_1^2 (a_0 + a_1 T) \frac{dT}{T} = a_0 + a_1 \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = a_0 + a_1 T_{mL}, \quad (142 \text{ а})$$

$$\bar{k} = 1 + \frac{AR}{C_{\vartheta m}} = k(T_{mA}), \quad (142 \text{ б})$$

$$\kappa = 1 + \frac{AR}{C_{m\vartheta}} = k(T_{mL}). \quad (142 \text{ в})$$

Следовательно, первый средний показатель адиабаты и средние теплоемкости идеального газа при постоянном давлении и постоянном объеме ($\bar{k}$, C_{pm} , $C_{\vartheta m}$) равны соответствующим истинным значениям при средней арифметической температуре интервала ($T_m = T_{mA}$, $i = +1$), а второй средний показатель адиабаты, равный тангенсу угла наклона секущей в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$, и соответствующие значения средних теплоемкостей (κ , C_{mp} , $C_{m\vartheta}$) равны истинным значениям при средней логарифмической абсолютной температуре интервала ($T_m = T_{mL}$, $i = -1$).

Глава пятая

КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ (ЦИКЛЫ)

21. ТЕПЛОВЫЕ МАШИНЫ

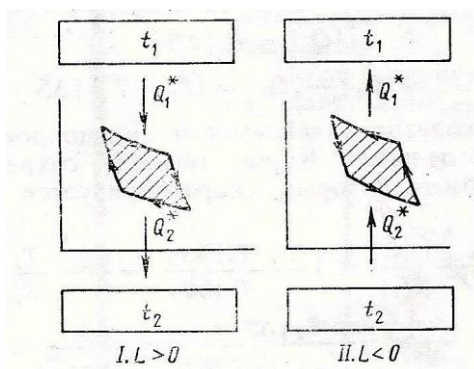
Тепловыми машинами в термодинамике называются тепловые двигатели и холодильные машины (термокомпрессоры).

Круговыми процессами, или циклами, тепловых машин называются замкнутые процессы, характеризующиеся возвратом рабочих тел в исходное состояние (§2, термин XIX). Круговые процессы осуществляются в тепловых машинах как процессы периодически повторяющиеся.

Тепловые двигатели (фиг. 19, I) осуществляют процесс превращения тепла в работу:

тепло подводится от внешнего источника высших температур (нагреватель t_1 и частично отводится к источнику низших температур (холодильник t_2); полученная в тепловом двигателе работа ($AL^* \geq 0$) по закону сохранения энергии равна разности абсолютных количеств тепла подведенного (Q_1^*) и отведенного (Q_2^*):

$$|AL^*| = |Q_1^*| - |Q_2^*|. \quad (143)$$

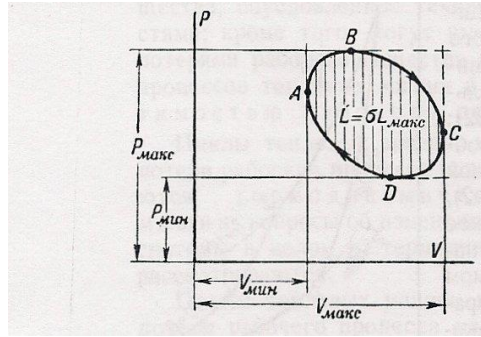


Фиг. 19. Тепловые машины

Рабочее тело в круговом процессе теплового двигателя периодически возвращается в исходное состояние (процесс замыкается), поэтому рабочий процесс теплового двигателя можно характеризовать, как превращение тепла в работу.

Коэффициентом полезного действия теплового двигателя называется величина отношения полученной работы к подведенному извне количеству тепла:

$$\eta = \frac{|AL^*|}{|Q_1^*|} = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1^*}. \quad (144)$$



Фиг. 20. Коэффициент полноты диаграммы теплового двигателя.

Количества тепла (Q_1 и Q_2) и работы (AL) входят в уравнения рабочего процесса тепловых двигателей в виде абсолютных величин внешнего теплообмена и внешней работы ($AL^* \geq 0$).

Диаграмма кругового процесса теплового двигателя вписывается в прямоугольник граничных давлений и объемов:

$$L_{\text{макс}} = (P_{\text{макс}} - P_{\text{мин}})(V_{\text{макс}} - V_{\text{мин}}).$$

Коэффициент полноты диаграммы кругового процесса теплового двигателя (фиг. 20):

$$\sigma = \frac{|L|}{|L_{\text{макс}}|} = \frac{|L|}{(P_{\text{макс}} - P_{\text{мин}})(V_{\text{макс}} - V_{\text{мин}})}. \quad (145)$$

Коэффициент полноты диаграммы кругового процесса двигателя (σ) в известной мере характеризует перспективы практической применимости термодинамических циклов; в частности, в условиях поршневых двигателей невысокие значения коэффициента полноты диаграммы (σ) какого-либо термодинамического цикла значительно ухудшают перспективы практической применимости этого цикла.

Холодильные машины (фиг. 19, II) осуществляют процессы переноса тепла от источников низшего температурного уровня (t_2), к источникам высшего температурного уровня (t_1), причем для осуществления такого процесса термокомпрессии (отсюда наименование — термокомпрессоры) затрачивается работа, подводимая к холодильной машине извне ($AL^* \leq 0$):

$$|AL^*| = |Q_1^*| - |Q_2^*|.$$

Эффект действия холодильных машин (термокомпрессоров) определяется величиной удельной теплопроизводительности (холодопроизводительности):

$$\chi = \frac{|Q_2^*|}{|AL^*|}. \quad (146)$$

Диаграммы рабочих процессов реальных двигателей (фиг. 21, I) и холодильных машин (фиг. 21, II) различны прежде всего в связи с наличием различий температур рабочего тела (t') и внешних источников (t''): диаграмма рабочего процесса теплового двигателя расположена внутри границ температур внешних источников, а диаграмма холодильной машины — вне границ температур внешних источников.

Диаграммы рабочих процессов обратимых тепловых машин (тепловых двигателей и холодильных машин) совершенно тождественны, но противоположно направлены (фиг. 21, III); *температуры внешних источников и рабочего тела обратимой тепловой машины совпадают, а внутренний теплообмен отсутствует* ($t' = t''$; $\delta Q^{**} = 0$). Течение обратимого процесса тепловых машин, связанное с необходимостью передачи конечных количеств тепла при бесконечно малых разностях температур внешних источников и рабочего тела ($\lim \Delta t = 0$) можно представить себе лишь как бесконечно замедленное. В связи с этим обратимые круговые процессы тепловых машин следует рассматривать как квазистатические равновесные процессы, в которых исключены необратимые изменения состояния рабочего тела и системы нагреватель — холодильник в целом (§2, термин XVIII).

Обратимая тепловая машина при работе в качестве теплового двигателя получает от нагревателя некоторое количество тепла (Q_1) и отдает холодильнику меньшее количество тепла ($Q_2 = Q_1 - AL$), а при работе в качестве холодильной машины посылает в противоположном направлении те же количества тепла:

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{|AL|}{|Q_1|},$$

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \frac{|Q_1| - |AL|}{|AL|} = \frac{1}{\eta_{\text{обр}}} - 1.$$

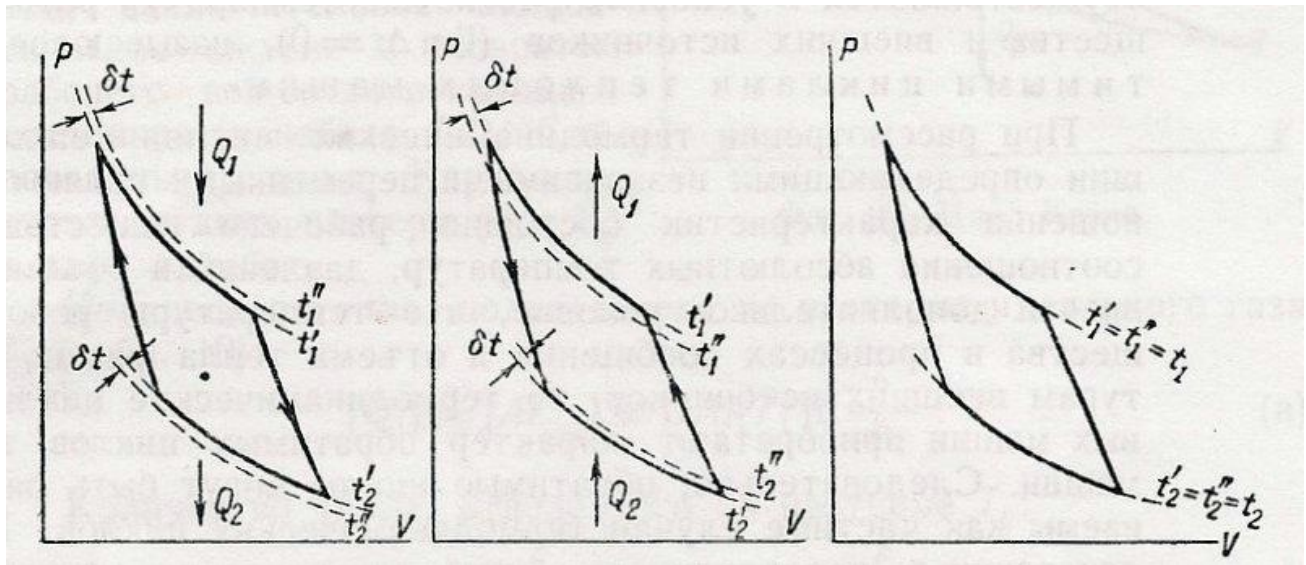
Отсюда основное расчетное соотношение к. п. д. ($\eta_{\text{обр}}$) и холодопроизводительности ($\chi_{\text{обр}}$) обратимых тепловых машин:

$$(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1 \quad (147)$$

Полученное соотношение является математическим выражением обратимости превращений тепла и работы в круговых процессах обратимых тепловых машин (прямое следствие первого начала термодинамики и определений свойств обратимых тепловых машин).

В диаграммах тепловых машин (фиг. 21, I — III) нанесены циклы изменений состояния

рабочего вещества (t') и линии температур внешних источников (t''); линии температур внешних источников нанесены по уравнениям состояния рабочего вещества цикла для процессов сообщения и отъема тепла (пунктирные линии на фиг. 21).



Фиг. 21. Круговые процессы (циклы) тепловых машин

Различие температур внешних источников и рабочего тела в процессах сообщения и отъема тепла ($\Delta t \neq 0$) в реальных процессах тепловых машин является признаком необратимости изменений состояния системы в целом; эта особенность реальных процессов тепловых машин в дальнейшем называется *необратимостью теплообмена системы*.

Необратимость внутренних процессов тепловых машин обусловлена наличием прямых превращений работы в тепло (внутренний теплообмен $A\delta L^{**} = \delta Q^{**}$) в связи с потерями работы на трение элементов машины и на внутреннее трение рабочего вещества, обусловленное течением процесса с конечными скоростями; кроме того, могут иметь место и потери, обусловленные потерями рабочего вещества (утечки). Эти особенности реальных процессов тепловых машин в дальнейшем называются *необратимостью рабочего процесса тепловой машины*.

Циклы тепловых машин, в которых исключены необратимые потери рабочего процесса машин ($A\delta L^{**} = 0$), в дальнейшем называются *термодинамическими циклами тепловых машин*; вопросы об изменениях состояния внешних источников и системы в целом в термодинамических циклах совершенно не рассматриваются.

Циклы тепловых машин, в которых исключены необратимые потери рабочего процесса машин, а сообщение и отъем тепла осуществляются в условиях равенства температур рабочего вещества и внешних источников ($\lim \Delta t = 0$), называются *обратимыми циклами тепловых машин*.

При рассмотрении термодинамических циклов тепловых машин определяющими независимыми переменными являются соотношения характеристик состояния рабочего вещества цикла: соотношения абсолютных температур, давлений и объемов. Если ввести дополнительное условие, что температуры рабочего вещества в процессах сообщения и отъема тепла равны температурам внешних источников, то термодинамические циклы тепловых машин приобретают характер обратимых циклов тепловых машин. Следовательно, обратимые циклы могут быть рассматриваемы как частные случаи термодинамических циклов. На этом основании в последующем общем исследовании круговых процессов (циклов) совершенно не рассматриваются характеристики внешней системы и изменения этих характеристик.

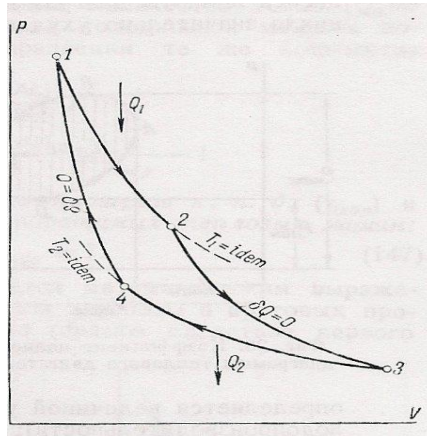
В исследованиях термодинамических циклов тепловых машин предполагается, что количество рабочего вещества во всех стадиях цикла остается неизменным ($G = idem$), причем рабочее вещество не претерпевает никаких химических изменений. Теплообмен с внешними источниками (получение и отдача тепла) осуществляется через разделяющую стенку путем теплопроводности, причем внешний теплообмен в термодинамических циклах равен приведенному ($\delta Q^* = \delta Q$ или $\delta Q^{**} = 0$).

В предварительных исследованиях круговых процессов в рамках первого начала термодинамики в качестве рабочего вещества термодинамических циклов принимается идеальный газ.

22. ЦИКЛ КАРНО

Цикл Карно (1824 г.) есть обратимый круговой процесс тепловых машин, осуществляемый между двумя источниками постоянных температур внешней системы — нагревателем (T_1) и холодильником (T_2).

Цикл Карно, как термодинамический цикл теплового двигателя, характеризуется нижеследующей последовательностью процессов (фиг. 22): начальное расширение с сообщением тепла при постоянной температуре T_1 (изотерма 1 — 2), последующее адиабатическое расширение (адиабата 2 — 3), начальное сжатие с отъемом тепла при постоянной температуре T_2 (изотерма 3 — 4) и, наконец, заключительное адиабатическое сжатие с возвратом рабочего вещества в исходное состояние (адиабата 4 — 1). Следовательно, цикл Карно состоит из двух изотерм рабочего тела (T_1, T_2) и двух адиабат.



Фиг. 22. Цикл Карно.

Количество тепла, подведенного на изотерме идеального газа T_1 (табл. 10):

$$|Q_1| = |AL_{1,2}| = GART_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (a)$$

Количество тепла, отведенного на изотерме T_2 :

$$|Q_2| = |AL_{3,4}| = GART_2 \ln \frac{P_4}{P_3}. \quad (б)$$

Соотношение абсолютных количеств отведенного и подведенного тепла:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{P_4}{P_3}}{\ln \frac{P_1}{P_2}}. \quad (в)$$

Соотношения на адиабатах (табл. 10), характеризующие условия возврата рабочего вещества в исходное состояние (показатели первой и второй адиабат $\kappa = m_s$ равны между собой, так как определяются в одном и том же интервале температур $T_1 - T_2$):

адиабата 2-3

$$\tau_{1,2} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (г)$$

адиабата 4-1

$$\tau_{1,4} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_4}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (д)$$

Приравниваем оба выражения (г), (д):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_3}{P_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{P_4}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (\text{е})$$

Отсюда условие замыкания цикла (возврата рабочего вещества в исходное состояние):

$$\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \quad (\text{ж})$$

или

$$\frac{P_4}{P_3} = \frac{P_1}{P_2}, \quad (\text{з})$$

$$\ln \frac{P_4}{P_3} = \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (\text{и})$$

Следовательно, соотношение абсолютных количеств отведенного и подведенного тепла в термодинамическом цикле Карно равно соотношению соответствующих абсолютных температур отъема (T_2) и сообщения (T_1) тепла:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{к})$$

Коэффициент полезного действия термодинамического цикла Карно

$$\eta = \frac{|AL|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (148)$$

Холодопроизводительность термодинамического цикла Карно

$$\chi = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \cdot \frac{|Q_1|}{|AL|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (149)$$

Те же результаты (148), (149) могут быть получены на основе использования принципа существования энтропии идеальных газов (§ 15).

В координатах абсолютная температура — энтропия (T – S) цикл Карно есть прямоугольник (фиг. 33):

$$|Q_1| = \int_1^2 T dS = T_1 \int_1^2 dS = T_1 (S_2 - S_1), \quad (\text{а})$$

$$|Q_2| = \int_4^3 T dS = T_2 \int_4^3 dS = T_2 (S_3 - S_4) \quad (\text{б})$$

Условие замыкания цикла Карно: абсолютная величина изменения энтропии в процессе сообщения тепла ($S_2 - S_1$) равняется абсолютной величине изменения энтропии в процессе отъема тепла ($S_4 - S_3$):

$$\oint dS = 0 \quad (\text{в})$$

или

$$S_2 - S_1 = S_3 - S_4 = |\Delta S|. \quad (\text{г})$$

отсюда

$$|Q_1| = T_1 |\Delta S|, \quad (\text{д})$$

$$|Q_2| = T_2 |\Delta S|, \quad (\text{е})$$

$$|AL| = |Q_1| - |Q_2| = (T_1 - T_2) |\Delta S| \quad (\text{ж})$$

Коэффициент полезного действия и холодопроизводительность термодинамического цикла Карно (вывод сохраняет силу для всех тел, теплообмен которых характеризуется соотношением $(\delta Q = T dS)$):

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2 |\Delta S|}{T_1 |\Delta S|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (\text{з})$$

$$\chi = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \frac{T_2 |\Delta S|}{(T_1 - T_2) |\Delta S|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (\text{и})$$

К.п.д. и холодопроизводительность (η, χ) термодинамического цикла Карно характеризуются соотношением абсолютных температур рабочего вещества в рассматриваемом случае — идеального газа) в процессах отъема (T_2) и сообщения (T_1) тепла; в случае обратимого цикла это есть температуры внешней системы — холодильника (T_2) и нагревателя — источника тепла (T_1) .

Теория цикла Карно неизменно ставится во главе термодинамической теории тепловых двигателей по двум мотивам: *во - первых*, основной интерес в теории превращений тепла в работу представляет именно задача о к. п. д. превращений тепла в работу при заданных постоянных температурных уровнях внешних источников (T_1, T_2) и, *во - вторых*, теория цикла Карно является основой первоначальных и большинства современных построений второго начала термодинамики.

23. ЦИКЛ $n - T$

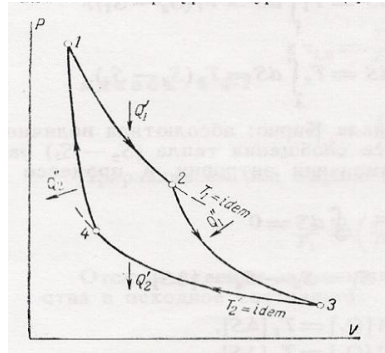
Одной из важнейших проблем термодинамики является проблема превращения тепла в работу в круговых процессах, осуществляемых при заданных граничных температурных уровнях (t_1, t_2) рабочего тела (термодинамические циклы) или внешних источников (обратимые циклы).

Общее решение вопроса о наивыгоднейших термодинамических циклах превращения тепла в работу при заданных температурных уровнях рабочего тела или внешних источников осуществляется вполне строго в рамках второго начала термодинамики. Однако и в рамках первого начала термодинамики возможно составить некоторое представление об основных принципах построения совершенных термодинамических циклов для

тепловых двигателей, осуществляющих процессы превращения тепла в работу при заданных граничных температурных уровнях (t_1, t_2) . Одним из средств исследования задач этого рода может служить цикл $n - T$.

Цикл $n - T$ (фиг. 23) состоит из двух изотерм (изотерма сообщения тепла t_1 и изотерма отъема тепла t_2) и двух политроп (n_1, n_2). Основная особенность цикла $n - T$ (по определению): в точках, пересекаемых одной и той же изотермой ($t = idem$), теплоемкости рабочего тела на политропах сообщения (n_1 или n_2) и отъема (n_2 или n_1) тепла равны между собой:

$$C_{n1} = C_{n2} = C_n$$



Фиг. 23. Цикл $n - T$.

В дальнейшем предполагается, что рабочим телом цикла $n - T$ является идеальный газ. Очевидно, изменения внутренней энергии (Δu), средние теплоемкости при постоянном объеме (C_{gm}) и средние показатели адиабаты $\bar{k}_1, \bar{k}_2$ одинаковы на политропах сообщения и отъема тепла, так как граничные (T_1, T_2) и средние (T_m) температуры идеального газа на политропах цикла $n - T$ также одинаковы:

$$|\Delta u_1| = |\Delta u_2| = C_{gm}(T_1 - T_2), \quad (a)$$

$$C_{gm1} = C_{gm2} = C_{gm}, \quad (б)$$

$$\bar{k}_1 = \bar{k}_2 = \bar{k}. \quad (в)$$

Средняя теплоемкость идеального газа на политропе (138 а):

$$C_{nm} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{1 - \bar{n}} C_{gm}. \quad (г)$$

Сопоставление исходного условия ($C_{n1} = C_{n2}$) и полученных результатов (б), (в), (г) приводит к выводу, что средние показатели политроп цикла $n - T$ для идеальных газов равны между собой:

$$\bar{n}_1 = \bar{n}_2 = \bar{n}, \quad (д)$$

$$m_1 = m_2 = m. \quad (е)$$

Теплообмен на политропах:

$$Q'' = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{k - 1} AL''; \quad (\text{ж})$$

$\bar{n} < \bar{k}$ — тепло подводится на политропе расширения;

$\bar{n} > \bar{k}$ — тепло подводится на политропе сжатия.

Количество тепла, полученного на изотерме нагревателя (T_1) и на политропе подвода тепла (n_1 или n_2):

$$|Q_1| = |AL_{1,2}| + GC_{nm}(T_1 - T_2) = GART_1 \ln \frac{P_1}{P_2} + GC_{nm}(T_1 - T_2).$$

Количество тепла, отведенного на изотерме холодильника (T_2) и на политропе отъема тепла (n_2 , или n_1):

$$|Q_2| = |AL_{3,4}| + GC_{nm}(T_1 - T_2) = GART_2 \ln \frac{P_4}{P_3} + GC_{nm}(T_1 - T_2).$$

Если часть тепла, отводимого на политропе отъема тепла, используется в процессе сообщения тепла на политропе подвода тепла, то внешний теплообмен в цикле $n - T$ характеризуется следующими общими выражениями (φ — коэффициент регенерации тепла на политропах):

$$|Q_2| = GART_2 \ln \frac{P_4}{P_3} + (1 - \varphi)GC_{nm}(T_1 - T_2). \quad (\text{з})$$

$$|Q_1| = GART_1 \ln \frac{P_1}{P_2} + (1 - \varphi)GC_{nm}(T_1 - T_2), \quad (\text{и})$$

$$C_{nm}(T_1 - T_2) \geq 0. \quad (\text{к})$$

Соотношения температур на политропах ($m_1 = m_2 = m$):

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{m-1}{m}} = \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{\frac{m-1}{m}}$$

или

$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{P_1}{P_4}.$$

Следовательно, соотношения наибольших и наименьших давлений и объемов на изотермах цикла $n - T$ равны между собой (условия замыкания цикла):

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_4}{P_3} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{\vartheta_3}{\vartheta_4}. \quad (\text{л})$$

Работа за цикл:

$$|AL| = |Q_1| - |Q_2| = GAR(T_1 - T_2) \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (\text{м})$$

Коэффициент полезного действия цикла $n - T$:

$$\eta = \frac{|AL|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + (1 - \varphi) \frac{C_{nm} T_1 - T_2}{AR \ln \frac{P_1}{P_2}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + (1 - \varphi) \frac{C_{nm} T_1 - T_2}{AR \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}}}. \quad (150)$$

Слагаемые знаменателя в выражении к. п. д. цикла (150) — величины положительные ($C_{nm} > 0$, $T_1 > T_2$) поэтому условие достижения наибольшего к. п. д. термодинамического цикла $n - T$ при заданных значениях граничных температур (T_1, T_2) формулируется следующим образом:

$$(1 - \varphi) C_{nm} = 0. \quad (151)$$

При выполнении этого условия (151) к. п. д. термодинамического цикла $n - T$ во всех случаях определяется лишь в зависимости от соотношения абсолютных температур, характеризующих изотермы этого цикла (T_1, T_2):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (152)$$

Коэффициент полезного действия термодинамического цикла $n - T$ (150), (152) характеризуется соотношением абсолютных температур (T_1, T_2) рабочего вещества (идеального газа); а случае обратимого термодинамического цикла это есть температуры внешней системы, т. е. абсолютные температуры нагревателя (T_1) и холодильника (T_2).

Те же результаты (150) — (152) могут быть получены на основе использования принципа существования энтропии идеальных газов (§ 15).

Теплообмен на изотермах и на политропах сообщения или отъема тепла

$$\delta Q' = T dS', \quad (a)$$

$$\delta Q'' = T dS''. \quad (б)$$

Условие равенства нулю алгебраической суммы количеств тепла, характеризующих теплообмен на политропах сообщения и отъема тепла (основная особенность цикла $n - T$, эквивалентная определению $C_{n1} = C_{n2}$):

$$\delta Q_1'' + \delta Q_2'' = T(dS_1'' + dS_2'') = 0. \quad (в)$$

Отсюда (фиг. 33)

$$dS_1'' + dS_2'' = 0, \quad (г)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dS_1'' + \int_{T_1}^{T_2} dS_2'' = (S_2' - S_2) + (S_4' - S_1) = 0 \quad (д)$$

или

$$|S_2' - S_2| = |S_4' - S_1| = |\Delta S''|. \quad (е)$$

Это значит, что в координатах $T - S$ политропы 2-3 и 1-4 эквидистантны (одинаково отклоняются от соответствующих вертикалей $S_2 = idem$ и $S_1 = idem$).

Условие замыкания цикла $n - T$:

$$\oint dS = 0; \quad |S_2 - S_1| = |S_{3'} - S_{4'}| = |\Delta S|. \quad (\text{ж})$$

Абсолютная величина работы в круговом процессе $n - T$ равна разности количеств тепла, подведенного и отведенного на изотермах, так как алгебраическая сумма количеств тепла, характеризующих теплообмен на политропах, равна нулю $Q'_1 + Q'_2 = 0$ (по определению):

$$|AL| = \oint T dS = T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_{3'} - S_{4'}) = (T_1 - T_2)|\Delta S|. \quad (\text{з})$$

Количество тепла, подведенного извне в цикле $n - T$, определяется как сумма количеств тепла, подведенных на изотерме T_1 и на политропе подвода тепла (2-3' или 1-4'):

$$|Q_1| = |Q'_1| + (1 - \varphi)|Q'_1| = T_1|\Delta S| + (1 - \varphi)C_{nm}(T_1 - T_2) \quad (\text{и})$$

Вспомогательные соотношения:

$$\frac{|Q''_1|}{|Q'_1|} = \frac{C_{nm}(T_1 - T_2)}{T_1|\Delta S|}, \quad (\text{к})$$

$$\frac{|AL|}{|Q'_1|} = \frac{(T_1 - T_2)|\Delta S|}{T_1|\Delta S|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{л})$$

Коэффициент полезного действия термодинамического цикла $n - T$ (вывод сохраняет силу для всех тел, теплообмен которых характеризуется соотношением $\delta Q = T dS$):

$$\eta = \frac{|AL|}{|Q_1|} = \frac{|AL|}{|Q'_1| + (1 - \varphi)|Q'_1|} = \frac{1}{1 + (1 - \varphi)\frac{|Q''_1|}{|Q'_1|}} \cdot \frac{|AL|}{|Q'_1|} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_1 - T_2} + (1 - \varphi)\frac{C_{nm}}{|\Delta S|}}. \quad (\text{м})$$

В случае идеальных газов (§15) изменение энтропии в изотермическом процессе $T_1 = idem$ составляет:

$$|\Delta S| = - \int_{P_1}^{P_2} AR \frac{dP}{P} = AR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (\text{н})$$

Соответственно формулируется выражение к. п. д. термодинамического цикла $n - T$ для идеальных газов:

$$\eta = \frac{1}{\frac{T_1}{T_1 - T_2} + (1 - \varphi)\frac{C_{nm}P_1}{AR \ln \frac{P_1}{P_2}}}, \quad (\text{о})$$

$$\underline{(1 - \varphi)C_{nm} = 0}; \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{п})$$

Частными случаями цикла $n - T$ являются циклы Карно, $P - T$ и Стирлинга: цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат (цикл $s - T$), цикл $P - T$ состоит из двух изотерм и двух изобар ($P - T$), цикл Стирлинга состоит из двух изотерм и двух изохор ($\vartheta - T$).

Сопоставление термодинамических циклов группы $n - T$ (табл. 11) показывает, что в условиях использования идеального газа как рабочего тела циклов наибольший к. п. д. достигается в цикле Карно и в циклах группы $n - T$ с полной регенерацией тепла на политропах ($\varphi = 1$). В том и другом случае внешний теплообмен осуществляется лишь на изотермах сообщения и отъема тепла при постоянных температурах внешних источников. Следовательно, общее условие достижения наибольшего к. п. д. термодинамических

циклов сводится к требованию полного исключения конечной разности температур в процессах теплообмена (между рабочим телом и внешними источниками — нагревателем и холодильником, а также между нагревающим и тепловоспринимающим потоками в идеальном регенераторе), т. е. условие достижения наибольшего к. п. д. термодинамических циклов, осуществляемых между двумя внешними источниками, формулируется как условие обратимости теплообмена.

Коэффициент полноты диаграммы термодинамического цикла $n - T$ (§ 22):

$$\sigma = \frac{|L|}{|L_{\max}|} = \frac{(T_1 - T_2)|\Delta S|}{A(P_{\max} - P_{\min})(V_{\max} - V_{\min})} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{P_1}{P_2}}{(P_{\max} - P_{\min})(V_{\max} - V_{\min})}, \quad (153)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{P_{\max}}{P_{\min}} - \frac{m}{m-1} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (153 \text{ а})$$

Коэффициент полноты диаграммы (σ) имеет высокие значения в условиях циклов $P - T$ и $\vartheta - T$ ($n = 0$, $n = \pm\infty$); по мере приближения показателя политропы цикла $n - T$ к единице, величина коэффициента полноты диаграммы резко снижается:

$$\lim_{n \rightarrow 1} \sigma = 0, \quad (154)$$

$$\sigma > 0; \quad \frac{P_{\max}}{P_{\min}} > \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{m}{m-1}}. \quad (154 \text{ а})$$

Показатель адиабаты идеальных газов и перегретых паров обычно близок к единице, поэтому в условиях использования идеальных газов или перегретых паров в качестве рабочего тела *коэффициент полноты диаграммы (σ) цикла Карно имеет невысокие значения.*

Характеристики термодинамических циклов $n - T$

Наименование цикла	$n - T$	Карно ($s - T$)	$P - T$	Стирлинга ($\vartheta - T$)
Основные особенности цикла	$C_{n1} = C_{n2}$	$\delta Q_1'' = \delta Q_2'' = 0$	$C_{P1} = C_{P2}$	$C_{\vartheta1} = C_{\vartheta2}$
Особенности цикла идеальных газов	$n_1 = n_2 = n$	$n = k$	$n = 0$	$n = \pm\infty$
Элементы цикла	Изотермы T_1, T_2 Политропы n_1, n_2	Изотермы T_1, T_2 Адиабаты s_1, s_2	Изотермы T_1, T_2 Изобары P_1, P_2	Изотермы T_1, T_2 Изохоры ϑ_1, ϑ_2
Общее выражение к.п.д. цикла без регенерации тепла	$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_{nm}}{AR} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{P_1}{P_2}}}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_{pm}}{AR} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{P_1}{P_2}}}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_{\vartheta m}}{AR} \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}}}$
Коэффициент полезного действия цикла с полной регенерацией тепла	$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Глава шестая

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОСТАТИКИ

24. ПРОБЛЕМА СУЩЕСТВОВАНИЯ И ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Развитие воззрений, составляющих содержание принципов существования и возрастания энтропии, тесно связано с развитием теории тепловых двигателей и учения о состоянии вещества.

Исходные построения второго начала классической термодинамики, как

объединенного принципа существования и возрастания энтропии, возникли в результате попыток разработки общей теории тепловых двигателей. Работа Карно "Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу" (1824 г.) написана до открытия принципа эквивалентности и всеобщего признания закона сохранения энергии. Возникновение "движущей силы" (получение работы в тепловых двигателях), по мысли Карно, есть результат "падения теплорода" (невесомой и неуничтожаемой тепловой жидкости) с уровня высшей температуры на уровень низшей температуры, аналогично тому, как в гидравлических двигателях работа получается в результате падения воды с высшего уровня на низший. Эти воззрения Карно формулирует следующим образом: "Получение движения в паровых машинах всегда сопровождается одним обстоятельством, на которое мы должны обратить внимание. Это обстоятельство есть восстановление равновесия теплорода, т. е. переход теплорода от тела, температура которого более или менее высока, к другому, где она ниже... Теплород, полученный в топке благодаря горению, проходит через стенки котла, дает рождение пару и с ним как бы соединяется. Пар увлекает его с собой, несет сперва в цилиндр, где он выполняет некоторую службу, и оттуда в холодильник, где, соприкасаясь с холодной водой, пар сжимается. Холодная вода холодильника поглощает в конечном счете теплород, полученный сгоранием... Возникновение движущей силы обязано в паровых машинах не действительной трате теплорода, а его переходу от горячего тела к холодному... Согласно этому принципу, недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: нужно еще добыть холод; без него теплота стала бы бесполезна... Повсюду, где существует разность температур, повсюду, где возможно восстановление теплорода, возможно получение движущей силы".

Основу работы Карно составляет исследование об условиях наивыгоднейшей работы тепловых двигателей при наличии двух источников постоянных температур (t_1 и t_2). В рассуждениях, содержащих решение этой задачи, Карно развивает идею о круговых процессах (циклах), разрабатывает схему цикла, носящего его имя (§ 22), вводит понятие об обратимых процессах и в конечном счете приходит к такому выводу: "Движущая сила тепла не зависит от агентов (рабочих тел), взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода. Здесь предполагается, что каждый из методов получения движущей силы достигает полного совершенства, на которое он способен. Это условие будет выполнено, если в телах не будет происходить ни одного изменения температуры, обусловленного не изменением объема, или, что то же, нигде не будет соприкосновения между телами с заметной разностью температур".

Схема доказательства этого вывода в работе Карно такова: рассматривается цикл обратимых тепловых машин — теплового двигателя B и холодильной машины A , осуществляющих прямой и обратный процессы переноса тепла между одними и теми же внешними источниками — нагревателем и холодильником; работа, полученная в обратимом двигателе B , передается такому же обратимому двигателю A , играющему роль холодильной

машины ($L_A = L_B$), так что в результате вся система сохраняет исходное состояние. Карно полагает, что перспективы получения в каком-либо двигателе B большей движущей силы, чем это возможно в сопряженном с ним обратимом двигателе A , исключены: "Если бы было возможно каким бы то ни было методом получить от теплорода большее количество движущей силы, чем мы получили первой серией наших операций, то стоило бы только употребить часть этой силы для возвращения указанным методом теплорода от холодильника к нагревателю, как первоначальное состояние было бы восстановлено; можно было бы возобновить подобную операцию и действовать так и далее: это было бы не только вечным движением, но беспредельным созданием движущей силы без затраты теплорода или каких-либо других агентов. Подобное создание совершенно противоречит общепринятым идеям, законам механики и здравой физике. Оно недопустимо".

В рассуждениях С. Карно отчетливо формулируется принцип исключенного *Perpetuum mobile I* рода в области чисто механических явлений, причем "падение теплорода" рассматривается, по гидравлической аналогии, как единственный источник работы.

Представления о теплороде, как о некоторой невесомой тепловой жидкости, окончательно оставлены в середине XIX столетия, т. е. вскоре после опубликования работы Карно. Следует отметить, что соображения об ошибочности теории теплорода были высказаны еще в середине XVIII столетия М. В. Ломоносовым.

Теория теплорода и гидравлическая аналогия Карно о получении работы в тепловом двигателе в результате падения теплорода с высшего температурного уровня на низший ($t_1 > t_2$) противоречат закону сохранения энергии, но принцип исключенного *Perpetuum mobile I* рода, использованный Карно в суждениях о чисто механических явлениях, находится в полном соответствии с законом сохранения энергии и является его частным выражением. Следовательно, в работе Карно использованы взаимно исключающие принципы, поэтому с современной точки зрения конечный вывод Карно о независимости полезного действия тепловых двигателей от природы рабочего вещества и об определяющей роли температур внешних источников в процессах обратимых тепловых двигателей не может считаться обоснованным, однако вывод этот верен. В термодинамической теории тепловых двигателей аналогично формулируются весьма важная теорема, называемая теоремой Карно: к. п. д. обратимых тепловых машин не зависит от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества и вполне определяется лишь в зависимости от температур внешних источников — нагревателя (t_1) и холодильника (t_2).

Р. Клаузиус (1850 г.) и В. Томсон- Кельвин (1852 г.) согласовали теорему Карно с законом сохранения энергии; вместе с тем Р. Клаузиус получил новые результаты, составившие содержание второго начала классической термодинамики.

В методе построения второго начала термодинамики, предложенном Р. Клаузиусом (§32), использован круг идей Карно (циклические обратимые процессы, цикл Карно, схема сопряженных тепловых машин A и B между общими внешними источниками — нагревателем

и холодильником), но для обоснования теоремы Карно в рамках закона сохранения энергии (первого начала термодинамики) и для последующих построений второго начала термодинамики оказалось необходимым введение нового постулата, который был предложен Р. Клаузиусом в форме утверждения; "Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплomu". В. Томсон — Кельвин в обосновании теоремы Карно использовал постулат о невозможности полного превращения тепла в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода).

Метод Клаузиуса до настоящего времени имеет наибольшее распространение в термодинамике, однако некоторые особенности построений второго начала термодинамики по методу Клаузиуса (главным образом, неявная предпосылка о возможности реального существования идеальных газов) уже давно вызывают возражения, в связи с чем предложены новые методы построения второго начала термодинамики (гл. 8) метод сопряженных циклов (метод Клаузиуса — Кирхгофа — Дюгема), работы Н. Шиллера (1898- 1901 гг.) и Каратеодори (1909 - 1925 гг.) по новой аксиоматике второго начала термодинамики, методы М. Планка (1926 г.); известны также различные разновидности этих методов, не получившие широкого распространения и не представляющие принципиального интереса.

Второе начало классической термодинамики при всех предпосылках и особенностях его построения в конечном счете формулируется как объединенный принцип существования и возрастания энтропии (термин "энтропия" предложен Р. Клаузиусом: en — в, внутрь и trope или tropes — обращение, путь; в целом — обращение внутрь, мера обесценения энергии).

Принцип существования энтропии есть утверждение второго начала классической термодинамики о существовании некоторой функции состояния тел и сложных систем — энтропии; дифференциал энтропии есть полный дифференциал (dS), определяемый в обратимых процессах как величина отношения подведенного извне элементарного количества тепла ($\delta Q_{\text{обр}}^*$) к абсолютной температуре тела (T):

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}^*}{T}.$$

Принцип возрастания энтропии есть утверждение второго начала классической термодинамики о неизменном возрастании энтропии изолированных систем во всех реальных процессах изменения состояния этих систем (в обратимых процессах изменения состояния изолированных систем энтропия этих систем не изменяется):

$$dS_{\text{изолир}} \geq 0.$$

Принцип существования энтропии является основанием ряда важнейших дифференциальных соотношений термодинамики (гл. 9), широко используемых при изучении термодинамических процессов и физических свойств вещества, так что научное значение принципа существования энтропии трудно переоценить.

Принцип возрастания энтропии изолированных систем есть принцип статистический, характеризующий наиболее вероятное направление процессов изменения состояния изолированных систем (гл. 7); этот принцип используется в суждениях о наиболее вероятном направлении некоторых физических процессов и химических реакций.

Различие содержания, уровня общности и сферы применения принципов существования и возрастания энтропии совершенно очевидно; совмещение обоих принципов в рамках второго начала классической термодинамики является результатом особенностей методов классической термодинамики: *основанием обоих принципов является специальный постулат о преимущественном направлении наблюдаемых в природе необратимых процессов* (постулаты Р. Клаузиуса, В. Томсона-Кельвина и др.).

Возникает вопрос, является ли совмещение принципов существования и возрастания энтропии необходимым или возможно и обязательно независимое обоснование и разделение обоих принципов. Известны высказывания в пользу независимого обоснования принципа существования энтропии (Н. Шиллер, Т. Афанасьева-Эренфест, Ван-дер-Ваальс и др.), однако предложенные решения не получили широкой известности и признания, главным образом в связи с недостаточной общностью решений, недостаточной наглядностью и слабой убедительностью исходных постулатов (гл. 8). Возражения против независимого обоснования и разделения принципов существования и возрастания энтропии мотивируются главным образом следующими соображениями: построение второго начала термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастания энтропии, является якобы наиболее естественным, так как требует лишь одного постулата, причем такое решение вопросов существования и возрастания энтропии имеет вместе с тем и наиболее общий характер. Очень характерны высказывания по этому поводу М. Планка: "Второе начало термодинамики говорит, что в природе для каждой системы тел существует величина, обладающая следующим свойством: при всех изменениях, которые затрагивают только эту систему, она остается или постоянной (обратимые процессы), или увеличивается (необратимые процессы). Величина эта, по Клаузиусу, называется энтропией системы. Так как фактически в природе нет процессов, которые бы не сопровождались трением или переходом тепла благодаря теплопроводности, то все природные процессы в действительности необратимы, если только второе начало термодинамики правильно... Если хотя бы в одном случае один из процессов, названных необратимыми (трение и прямой теплообмен, дроссельные процессы и, вообще, каждый не квазистатический переход системы в более устойчивое состояние), был бы в действительности обратим, то и все остальные процессы во всех случаях по необходимости должны быть обратимыми. Следовательно, или все вышеприведенные процессы действительно необратимы, или ни один из них. Третьего решения не может быть. В последнем случае все здание второго начала должно рухнуть и все многочисленные соотношения, выведенные с его помощью, уже не могут считаться строго доказанными, сколько бы этих соотношений ни было подтверждено на опыте; теоретическая работа должна

быть начата снова, если второе начало правильно только в известных границах, что принимается и в настоящее время многими естествоиспытателями и философами, то можно во всяком случае утверждать, что существование последних (т. е. границ) связано или с ошибочностью нашего исходного положения (о невозможности Perpetuum mobile второго рода), или же с какою-то погрешностью в ходе нашего доказательства" (М. Планк, Термодинамика, 1922, пер. 1925, §§ 113, 114, 115, 135).

Утверждение о решающей роли постулата необратимости, как постулата единственно необходимого и достаточного для построений второго начала термодинамики, неизбежно приводит к выводу о невозможности обоснованного разделения принципов существования и возрастания энтропии, так как, очевидно, постановка вопроса о разделении таких принципов может быть оправдана лишь в том случае, если для независимого обоснования принципов существования и возрастания энтропии необходимы существенно различные постулаты. Построения второго начала термодинамики в рамках лишь одного постулата необратимости характерны для классической термодинамики (методы Р. Клаузиуса, В. Томсона — Планка, М. Планка и др.); *следовательно, проблема разделения второго начала термодинамики на два независимых принципа (принципы существования и возрастания энтропии) неизбежно приводит к ревизии построений второго начала классической термодинамики.*

В предлагаемой схеме построения второго начала термодинамики принципы существования и возрастания энтропии разделены, имеют независимые обоснования и различные наименования (второе начало термостатики и второе начало термодинамики), соответственно различию характера, научной значимости и степени общности этих принципов. Необходимость такого решения проблемы второго начала термодинамики выясняется в стадии обоснования принципов существования и возрастания энтропии и подтверждается результатами анализа особенностей существующих методов построения второго начала термодинамики (гл. 8).

Еще в стадии рассмотрения математического выражения первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + A\delta l$) возникает идея построения принципа существования энтропии и абсолютной температуры на основе исследований особенностей физического состояния тел.

Термодинамическая работа любого тела или системы тел (§ 2, термин XI) в общем случае выражается в зависимости от приращений n независимых переменных — деформационных координат $(x_1, x_2 \dots x_n)$:

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i.$$

Состояние того же тела (или системы тел) определяется значениями ν независимых переменных — координат состояния $(x_1, x_2, \dots, x_\nu)$; в частности, значениями ν независимых переменных состояния определяются значения внутренней энергии тела (U) и обобщенных сил (F_i), входящих в выражения термодинамической работы (L):

$$z = z(x_1, x_2, \dots, x_\nu); z = U, F_i, \dots$$

Число деформационных координат (n) и общее число независимых переменных состояния тел и систем тел (v):

$$n \geq 1. \quad (155)$$

$$v \geq 2. \quad (155 \text{ a})$$

Знаки равенства распространяются на все простые тела (§ 2, термины XI, XX), знаки неравенства относятся к сложным телам и системам тел.

Обратимся к основному выражению первого начала термодинамики (64) – (64д):

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = dU + \sum_{i=1}^{i=n} A F_i dx_i. \quad (a)$$

Развертываем выражение полного дифференциала внутренней энергии (§2, термин XV):

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_v), \quad (б)$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_v} dx_v = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i. \quad (в)$$

Соответственно может быть преобразовано исходное выражение первого начала термодинамики (а):

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \sum_{i=1}^{i=n} A F_i dx_i = \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i \quad (156)$$

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} + A F_i = X_i(x_1, x_2, \dots, x_v); \dots i = 1, 2, \dots, n, \quad (156 \text{ a})$$

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} = X_i(x_1, x_2, \dots, x_v); \dots i = n + 1, n + 2, \dots, v. \quad (156 \text{ б})$$

Это значит, что выражения, характеризующие теплообмен термодинамических систем, приводятся к виду дифференциальных полиномов, называемых формами Пфаффа, причем символ термодинамического теплообмена ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$) может быть рассматриваем как символ дифференциального полинома ($\delta Q = \sum X_i dx_i$).

Дифференциальные полиномы – неполные дифференциалы – называются *голономными*, если существуют интегрирующие делители (–), превращающие эти неполные дифференциалы в полные (dZ – полный дифференциал некоторой Z – функции состояния тела):

$$dZ = \frac{\delta Q}{\tau} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{X_i}{\tau} dx_i, \quad (157)$$

$$\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_v), \quad (157 \text{ a})$$

$$Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_v). \quad (157 \text{ б})$$

Выражение полного дифференциала Z – функции как функции многих независимых переменных ($x_1, x_2, \dots, x_v$):

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial Z}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial Z}{\partial x_v} dx_v = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial Z}{\partial x_i} dx_i. \quad (a)$$

С другой стороны, по определению (157), полный дифференциал Z – функции состояния получен в результате деления дифференциального полинома ($\sum X_i dx_i$) на интегрирующий делитель (τ):

$$dZ = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{X_i}{\tau} dx_i. \quad (б)$$

Приравниваем оба выражения полного дифференциала Z – функции состояния (а), б):

$$\sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial Z}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{X_i}{\tau} dx_i. \quad (в)$$

Полученное равенство (в) является тождеством; следовательно, соответственные слагаемые правой и левой частей тождества (в) равны между собой (переменные x_i независимы):

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} dx_i = \frac{X_i}{\tau} dx_i; \quad \frac{\partial Z}{\partial x_j} dx_j = \frac{X_j}{\tau} dx_j \quad \text{и т.д.}$$

или

$$\frac{\partial Z_i}{\partial x_i} = \frac{X_i}{\tau}, \quad (г)$$

$$\frac{\partial Z_j}{\partial x_j} = \frac{X_j}{\tau}. \quad (д)$$

Используем правило независимости выражения вторых смешанных частных производных от последовательности дифференцирования:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) \quad (е)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{X_j}{\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{X_i}{\tau} \right), \quad (ж)$$

$$\frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{X_j}{\tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial x_i} \right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{X_i}{\tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial x_j} \right). \quad (з)$$

Отсюда следствия существования Z – функции как функции состояния, называемые условиями интегрируемости:

$$\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\tau} \left(X_j \frac{\partial \tau}{\partial x_i} - X_i \frac{\partial \tau}{\partial x_j} \right) = X_j \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_i} - X_i \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_j}; \dots i, j = 1, 2, \dots, v; \quad i \neq j. \quad (158)$$

Число условий интегрируемости (158) равно числу попарных сочетаний всех независимых переменных (v):

$$N = \frac{v(v-1)}{2}. \quad (159)$$

Число необходимых условий существования Z – функции, т. е. число условий (N_1) существования интегрирующего делителя (τ), меньше общего числа условий интегрируемости (N), так как v частных производных интегрирующего делителя ($\partial \tau / (\partial x_i)$) могут быть исключены:

$$N_1 = N - (v - 1) = \frac{v(v-1)}{2} - (v - 1) = \frac{(v-1)(v-2)}{2}. \quad (159 \text{ а})$$

ν	2	3	4	5
$N = \frac{\nu(\nu - 1)}{2}$	1	3	6	10
$N_1 = \frac{(\nu - 1)(\nu - 2)}{2}$	0	1	3	6

Это значит, что в случае *дифференциальных биномов* ($\nu = 2$, $\delta Q = X_1 dx_1 + X_2 dx_2$) *интегрирующий делитель* (τ) *всегда существует*, так как возможность выражения его в зависимости от двух независимых переменных (x_1, x_2), никакими соотношениями между коэффициентами X_1, X_2 и производными этих коэффициентов не ограничивается ($N_1 = 0$); в условиях дифференциального трехчлена ($\nu = 3$) существование интегрирующего делителя ограничено одним условием ($N_1 = 1$), в условиях дифференциального четырехчлена ($\nu = 4$) — тремя условиями ($N_1 = 3$) и т. д.

Для иллюстрации преобразования условий интегрируемости в условия существования интегрирующих делителей рассмотрим простейший случай трех независимых переменных состояния ($\nu = 3$):

$$\delta Q = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 = \sum_{i=1}^3 X_i dx_i, \quad (a)$$

$$X_i = X_i(x_1, x_2, x_3). \quad (b)$$

Условия интегрируемости (158).

$$\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} = X_2 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_1} - X_1 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_2}, \quad (в)$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} = X_1 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_3} - X_3 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_1}, \quad (г)$$

$$\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} = X_3 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_2} - X_2 \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_3}, \quad (д)$$

Исключаем частные производные интегрирующего делителя $\frac{\partial \ln \tau}{\partial x_i}$ из всех трех условий интегрируемости (умножаем полученные равенства (в), (г), (д) на соответствующие дополнительные множители X_3, X_2, X_1 и суммируем все три равенства):

$$X_1 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_2} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_3} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right) = 0. \quad (160)$$

Полученное уравнение (160) является единственным, но необходимым условием существования интегрирующих делителей дифференциального трехчлена ($\delta Q = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3$).

Условия существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов, характеризующих теплообмен термодинамических систем ($\delta Q = \sum X_i dx_i$), сводятся к системе уравнений, аналогичных условию существования интегрирующих делителей дифференциального трехчлена:

$$X_\alpha \left(\frac{\partial X_\beta}{\partial x_\gamma} - \frac{\partial X_\gamma}{\partial x_\beta} \right) + X_\beta \left(\frac{\partial X_\gamma}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_\gamma} \right) + X_\gamma \left(\frac{\partial X_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial X_\beta}{\partial x_\alpha} \right) = 0; \quad (161)$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \dots, v.$$

Положительное решение задачи о существовании интегрирующих делителей дифференциальных полиномов, характеризующих теплообмен термодинамических систем ($\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$) не дает еще возможности получить однозначные выражения интегрирующих делителей общего вида $\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_v)$.

Положим, что доказано существование интегрирующих делителей дифференциального полинома ($\delta Q = \sum X_i dx_i$) и получено некоторое исходное выражение интегрирующего делителя (τ_1), что приводит к выражению полного дифференциала соответствующей Z_1 — функции состояния:

$$dZ_1 = \frac{\delta Q}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_1} \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i, \quad (a)$$

$$\tau_1 = \tau_1(x_1, x_2, \dots, x_v), \quad (б)$$

$$Z_1 = Z_1(x_1, x_2, \dots, x_v), \quad (в)$$

Разделим правую и левую части исходного выражения (a) на произвольную функцию $f(Z_1)$ переменной Z_1 :

$$f(Z_1) = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_v), \quad (г)$$

$$\frac{dZ_1}{f(Z_1)} = \frac{\delta Q_1}{\tau_1 f(Z_1)}. \quad (д)$$

Слева — отношение полного дифференциала Z_1 — функции к некоторой произвольной функции $f(Z_1)$ той же переменной (Z_1), т. е. также полный дифференциал некоторой Z_2 — функции:

$$dZ_2 = \frac{dZ_1}{f(Z_1)} = \frac{\delta Q}{\tau_1 f(Z_1)} = \frac{\delta Q}{\tau_1 \varphi(x_1, x_2, \dots, x_v)}. \quad (е)$$

Это значит, что произведение $\tau_1 \varphi(x_1, x_2, \dots, x_v)$, обращающее дифференциальный полином $\delta Q = \sum X_i dx_i$ в полный дифференциал, также является интегрирующим делителем (τ_2):

$$dZ_2 = \frac{\delta Q}{\tau_2}, \quad (ж)$$

$$Z_2 = Z_2(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (з)$$

$$\tau_2 = \tau_2(x_1, x_2, \dots, x_v) = \tau_1 \varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (и)$$

Следовательно, выражение интегрирующего делителя в форме функции состояния, определяемой значениями всех координат состояния $\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_v)$ не может быть единственным и определенным, так как подобные интегрирующие делители различаются лишь неопределенными множителями — произвольными функциями вида $f(Z_1)$:

$$\tau_2 = \tau_1 f(Z_1) = \tau_1 \varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (162)$$

Отсюда непосредственно следует, что *интегрирующий делитель, определяемый значениями всех независимых переменных $\tau_k = \tau_k(x_1, x_2, \dots, x_v)$ не может быть объективно выделен из всего многообразия интегрирующих делителей общего вида $\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_v)$.*

Вводим понятие *первичного интегрирующего делителя*, определяемого в зависимости лишь от одной независимой переменной (τ_A) , и понятие соответствующей Z_A — функции состояния.

$$\tau_A = \tau_A(x_k), \quad (163)$$

$$dZ_A = \frac{\delta Q}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_A} \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i, \quad (163 \text{ а})$$

$$Z_A = Z_A(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (163 \text{ б})$$

Положим, что наряду с первым первичным интегрирующим делителем $\tau_A = \tau_A(x_k)$ существует второй интегрирующий делитель той же независимой переменной $\tau_B = \tau_B(x_k)$:

$$dZ_A = \frac{\delta Q}{\tau_A(x_k)}, \quad (\text{а})$$

$$dZ_B = \frac{\delta Q}{\tau_B(x_k)}. \quad (\text{б})$$

Соотношение первичных интегрирующих делителей τ_A и τ_B может быть лишь функцией рассматриваемой независимой переменной (x_k) :

$$\frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{\tau_B(x_k)}{\tau_A(x_k)} = f(x_k), \quad (\text{в})$$

$$\tau_B = \tau_A f(x_k), \quad (\text{г})$$

$$\frac{\delta Q}{\tau_B} = \frac{\delta Q}{\tau_A f(x_k)} = \frac{dZ_A}{f(x_k)}. \quad (\text{д})$$

Второй первичный интегрирующий делитель $\tau_B = \tau_A f(x_k)$, может существовать лишь в том случае, если последний ряд равенств (д) является выражением полного дифференциала, т. е. лишь в условиях тождества $f(x_k) = \varphi(Z_A)$:

$$\frac{\delta Q}{\tau_B} = \frac{dZ_A}{f(x_k)} = \frac{dZ_A}{\varphi(Z_A)} = dZ_B \quad (\text{е})$$

Возможность общего тождественного преобразования $f(x_k) = \varphi(Z_A)$, очевидно, исключается, так как Z_A — функция *в общем случае* не может быть функцией лишь одной переменной (x_k) ; подобное преобразование может быть осуществлено лишь в том случае, если множитель преобразования есть постоянная величина: $f(x_k) = \varphi(Z_A) = m$:

$$\frac{\partial \varphi(Z_A)}{\partial x_i} = \frac{\partial f(x_k)}{\partial x_i} = 0; \dots i \neq k; i = 1, 2, \dots, v. \quad (\text{ж})$$

Следовательно, *при наличии одного первичного интегрирующего делителя какой-либо независимой переменной* $\tau_A = \tau_A(x_k)$ *в общем случае* исключается возможность существования второго первичного интегрирующего делителя той же независимой переменной $\tau_B = \tau_B(x_k)$; множитель преобразования $f(x_k) = \frac{\tau_B}{\tau_A}$ может быть лишь постоянной величиной, причем в этом предельном случае он играет роль масштабного множителя первичного интегрирующего делителя $\tau_A = \tau_A(x_k)$:

$$\frac{\tau_B(x_k)}{\tau_A(x_k)} = m = \text{const.} \quad (3)$$

Положим далее, что наряду с первичным интегрирующим делителем некоторой независимой переменной $\tau_A = \tau_A(x_k)$ существует первичный интегрирующий делитель другой независимой переменной $\tau_B = \tau_B(x_r)$:

$$dZ_A = \frac{\delta Q}{\tau_A(x_k)}, \quad (и)$$

$$dZ_B = \frac{\delta Q}{\tau_B(x_r)}. \quad (к)$$

Соотношение первичных интегрирующих делителей:

$$\frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{\tau_B(x_r)}{\tau_A(x_k)} f(x_k) f_1(x_r), \quad (л)$$

$$\tau_B = \tau_A f(x_k) f_1(x_r) \quad (м)$$

$$\frac{\delta Q}{\tau_B} = \frac{\delta Q}{\tau_A f(x_k) f_1(x_r)} = \frac{dZ_A}{f(x_k) f_1(x_r)} \quad (н)$$

Второй первичный интегрирующий делитель $\tau_B = \tau_B(x_r)$ может существовать лишь в том случае, если последний ряд равенств (н) является выражением полного дифференциала, т. е. лишь в условиях тождественного преобразования $f(x_k) f_1(x_r) = \varphi(Z_A)$, что в общем случае исключается; следовательно, *при наличии первичного интегрирующего делителя какой-либо независимой переменной $\tau_A = \tau_A(x_k)$ в общем случае исключается возможность существования первичного интегрирующего делителя другой независимой переменной $\tau_B = \tau_B(x_r)$.*

Итак, первичный интегрирующий делитель $\tau_A = \tau_A(x_k)$, зависящий лишь от одной какой-либо независимой переменной (x_k) , характеризуется полной определенностью выражения и является *единственным* первичным интегрирующим делителем полиномов $(\delta Q = \sum X_i dx_i)$.

Число условий (N_2) существования первичного интегрирующего делителя $\tau_A = \tau(x_k)$ больше числа условий существования интегрирующих делителей общего вида (N_1) , так как вводятся дополнительные условия о равенстве нулю $v - 1$ частных производных интегрирующего делителя, причем частная производная $\partial \tau / (\partial x_k)$, как производная функции одного независимого переменного (x_k) , превращается в полную производную:

$$\frac{\partial \tau}{\partial x_i} = \frac{\partial \tau(x_k)}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, k - 1, k + 1, \dots, v, \quad (164)$$

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial x_k} = \frac{1}{\tau_A} \frac{\partial \tau_A(x_k)}{\partial x_k} = \frac{d \ln \tau(x_k)}{dx_k} = \varphi(x_k), \quad (164 \text{ а})$$

$$N_2 = N_1 + (v - 1) = \frac{(v-1)(v-2)}{2} + (v - 1) = \frac{v(v-1)}{2}. \quad (164 \text{ б})$$

Это значит, что число условий существования первичного интегрирующего делителя (N_2) равно полному числу условий интегрируемости дифференциального полинома (N) .

Специальные условия существования первичного интегрирующего делителя (164) вводятся дополнительно к общим условиям существования интегрирующих делителей (161), в связи с чем упрощаются выражения всех условий (158), (161):

$$\text{Группа I} \quad \frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{\partial X_j}{\partial x_i} = 0; \dots i \neq j \neq k, \quad (165)$$

$$N' = \frac{(v-1)(v-2)}{2}. \quad (165 \text{ a})$$

$$\text{Группа II} \quad \frac{\partial X_i}{\partial x_k} - \frac{\partial X_k}{\partial x_i} = X_i \frac{d \ln \tau(x_k)}{dx_k} = X_i \varphi(x_k) \quad (166)$$

$$N'' = N - N' = v - 1. \quad (166 \text{ a})$$

Математические выражения принципа существования энтропии любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, могут быть рассматриваемы как утверждения о существовании *первичного интегрирующего делителя* $\tau_A = \tau(t) = T$ дифференциальных полиномов, характеризующих теплообмен этих термодинамических систем $(\delta Q = \sum X_i dx_i)$:

$$dS = \frac{\delta Q}{\tau(t)} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i. \quad (167)$$

Построения принципа существования энтропии путем исследования условий существования первичного интегрирующего делителя дифференциальных полиномов $(\delta Q = \sum X_i dx_i)$: могут быть осуществлены в некоторых частных случаях на основе определения физических свойств термодинамических систем, например, идеальных газов (§15), двухфазовых систем (§ 26) и простых тел (§27), однако в общем случае подобного рода построения сложны и требуют привлечения значительного количества не вполне очевидных предпосылок (гл. 8).

25. ПОСТУЛАТ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОСТАТИКИ

Основной постулат второго начала термостатики предлагается в форме утверждения, являющегося частным выражением принципа причинной связи явлений природы: *Между телами и элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях — от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно.*

Основной постулат второго начала термостатики совместим с любым утверждением об односторонней направленности прямого теплообмена между телами: совершенно безразлично, осуществляется ли самопроизвольный (без подвода работы извне) переход тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым или от тел менее нагретых к телам более нагретым, но совершенно исключается возможность *одновременного* существования явлений самопроизвольного неравновесного перехода тепла в противоположных направлениях, так как одновременный самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях равносителен возможности существования в *одних и тех же условиях* различных и взаимно исключающих следствий одной и той же предпосылки (побудительной причины), т. е. противоречит принципу причинной связи явлений природы.

Постулат второго начала термостатики может быть принят также в нижеследующей формулировке: *Невозможно одновременное осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло.*

Если допустить возможность одновременного осуществления полных превращений

тепла в работу ($Q_1 \rightarrow AL$) и работы в тепло ($AL \rightarrow Q_1$), то в изолированной системе двух тепловых источников — нагревателя (t_1) и холодильника (t_2) можно было бы одновременно осуществить самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях — от холодильника к нагревателю (тепло заимствуется от холодильника и полностью превращается в работу $Q \rightarrow AL$ затем вновь превращается в тепло $AL \rightarrow Q$ и передается нагревателю) и от нагревателя к холодильнику (тепло заимствуется от нагревателя и полностью превращается в работу $Q \rightarrow AL$, затем вновь превращается в тепло $AL \rightarrow Q$ и передается холодильнику).

Итак, постулат второго начала термостатики может быть принят в форме утверждения о невозможности одновременного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях (первая формулировка) или утверждения о невозможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу и работы в тепло (вторая формулировка). Эти основные формулировки должны быть рассматриваемы как вполне эквивалентные, так как они получаются одна из другой непосредственно, без привлечения каких-либо вспомогательных предпосылок.

Постулат второго начала термостатики приводит к весьма важным следствиям (*I — III*), каждое из которых может служить основанием схем построения второго начала термостатики как принципа существования абсолютной температуры и энтропии.

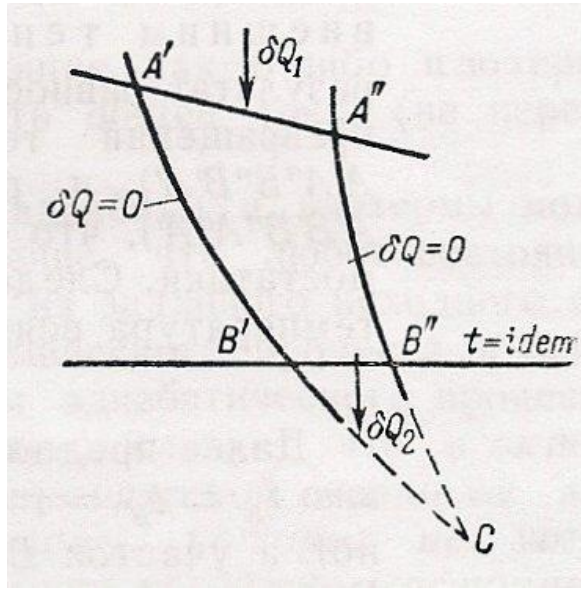
Следствие I (теорема несовместимости адиабаты и изотермы): *Состояния равновесной системы, достижимые из заданного исходного состояния этой системы путем изотермического процесса ($t = idem$), не могут быть достигнуты из того же исходного состояния путем адиабатического процесса ($\delta Q = 0$).*

Рассмотрим элементарный участок $A' - A''$ (фиг. 24) изменений состояния какого-либо тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии, причем будем предполагать, что основной особенностью рассматриваемого процесса является неизменяемость знака теплообмена ($\delta Q_1 > 0$ или $\delta Q_1 < 0$); через точки A' и A'' проводим адиабаты, затем выделяем на этих адиабатах произвольно выбранные точки B' и B'' , и замыкаем линией $B' - B''$ диаграмму кругового процесса $A'A''B''B'A'$ (фиг. 24).

В результате рассмотрения полученной диаграммы могут быть сделаны следующие выводы:

а) *Во всяком некруговом (незамкнутом) изотермическом процессе изменений состояния какого-либо тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии ($t_i = t$), теплообмен этой системы не может быть равным нулю, т. е. адиабатический ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$) и изотермический ($t = idem$) процессы изменений состояния равновесной системы несовместимы ($\delta Q_i \neq 0$).*

На элементарном участке $A' - A''$ осуществляется, по условию, обратимый теплообмен: на пути $A' - A''$ тепло подводится ($\delta Q_1 > 0$), а на пути $A'' - A'$ то же количество тепла отводится ($\delta Q_1 < 0$).



Фиг. 24. Несовместимость адиабаты и изотермы.

Предположим, что на бесконечно близких адиабатах $A'B'$ и $A''B''$ температура не изменяется ($\Delta t_{A'B'} = 0$; $\Delta t_{A''B''} = 0$). В таком случае должно быть принято, что температура рассматриваемой термодинамической системы на участках $A' - A''$ и $B' - B''$ есть одна и та же величина, и, следовательно, круговые процессы $A'A''B''B'A'$ (тепловой двигатель $Q_1 > 0$; $\delta L > 0$) и $A'B'B''A''A'$ холодильная машина: $\delta Q_1 < 0$; $\delta L < 0$) могут быть рассматриваемы как круговые процессы с *одним внешним тепловым источником* ($t_{A'A''} = t_{B'B''}$). Такой результат равносильен одновременному осуществлению полных превращений тепла в работу ($\eta = 1$ — круговой процесс $A'A''B''B'A'$) и работы в тепло ($\chi = 0$ — круговой процесс $A'B'B''A''A'$), что противоречит постулату второго начала термостатики. Следовательно, в адиабатическом процессе ($\delta Q = 0$) температура всякой равновесной системы изменяется:

$$dt_s \neq 0 \quad (168)$$

Далее предполагается, что точки B' и B'' выбраны по условию $t_{B'} = t_{B''} = t$ (в силу $dt_s \neq 0$ такое предположение возможно), а участок $B' - B''$ рассматривается как участок изотермы. Рассмотрим круговые процессы $A'A''B''B'A'$ (тепловой двигатель $\delta Q_1 > 0$;) и $A'B'B''A''A'$ (холодильная машина $\delta L < 0$):

$$\underline{\delta Q_1 > 0:} \quad |\delta Q_2| = |\delta Q_1| - |A\delta L| = (1 - \eta)|\delta Q_1|, \quad (a)$$

$$\underline{\delta L < 0:} \quad |\delta Q_2| = |\delta Q_1| - |A\delta L| = \chi|A\delta L|. \quad (b)$$

Предположение $|\delta Q_2| = |\delta Q_t| = 0$ должно быть отклонено, иначе должна быть допущена возможность одновременного осуществления полных превращений тепла в работу

(а) ($\delta Q_1 > 0$; $\eta = 1$) и работы в тепло $\delta L < 0$; ($\chi = 0$). Следовательно, в изотермическом процессе ($t = idem$) теплообмен всякой равновесной термодинамической системы не равен нулю:

$$\delta Q_t \neq 0. \quad (168 \text{ а})$$

Полученные результаты (168), (168 а) являются эквивалентными математическими выражениями теоремы о несовместимости адиабаты и изотермы, сохраняющими силу в условиях любых равновесных процессов — обратимых и необратимых, так как во всех стадиях обоснования теоремы рассматривались балансовые соотношения рабочего тела круговых процессов ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$; $\delta L = \delta L^* + \delta L^{**}$)

б) *Адиабаты, пересекающие какую-либо изотерму в различных точках, не могут иметь общей точки.*

Если бы адиабаты $A' - B'$ и $A'' - B''$ (фиг. 24), пересекающие изотерму $t = idem$ в различных точках (B', B''), могли пересекаться в какой-либо общей точке (C), то возможно было бы осуществление обратимого кругового процесса $B'B''CB'$, состоящего из одной изотермы и двух адиабат. На рассматриваемой изотерме $B' - B''$ тепло подводится ($\delta Q > 0$, круговой процесс $B'B''CB'$) или отводится $\delta Q < 0$, круговой процесс $B'CB''B'$; следовательно, если допустить возможность пересечения двух адиабат, то в результате одновременного осуществления обратимых круговых процессов $B'B''CB'$ и $B'CB''B'$ будет достигнуто одновременное осуществление процессов полного превращения тепла в работу (круговой процесс $B'B''CB'$) и работы в тепло (круговой процесс $B'CB''B'$), что противоречит постулату второго начала термостатики.

Итак, адиабаты, пересекающие какую-либо изотерму в различных точках не могут иметь общей точки (не пересекаются и не соприкасаются).

Теорема несовместимости адиабаты и изотермы может быть сформулирована как утверждение, что любое состояние равновесной системы, достижимое из заданного исходного состояния этой системы путем изотермического процесса ($t = idem$), не может быть достигнуто путем адиабатического процесса ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$). Отсюда также следует, что в окрестности всякого состояния термодинамической системы возможны такие состояния этой системы, которые не могут быть достигнуты из рассматриваемого исходного состояния путем адиабатического процесса (теорема адиабатической недостижимости); в частности, к числу адиабатически недостижимых состояний должны быть отнесены, по теореме о несовместимости адиабаты и изотермы, все те состояния, которые могут быть достигнуты из рассматриваемого исходного состояния путем изотермического процесса ($t = idem$).

Следствие II (теорема Карно): Коэффициент полезного действия обратимых тепловых машин не зависит от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества (рабочего тела) и вполне определяется лишь значениями температур внешних

источников — нагревателя (t_1) и холодильника (t_2).

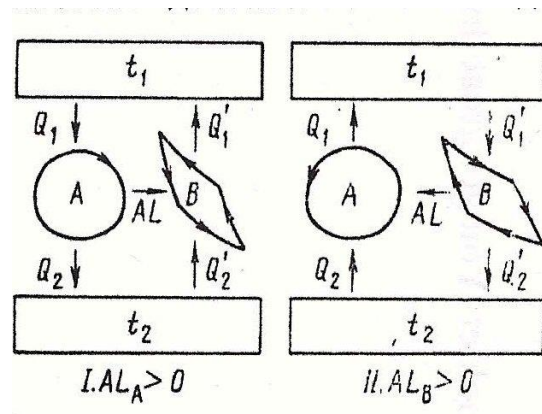
Рассмотрим систему двух сопряженных обратимых тепловых машин A и B (фиг. 25), имеющих общий нагреватель (t_1) и общий холодильник (t_2). В схеме I (фиг. 25, I) машина A выполняет роль теплового двигателя, а обратимая машина B — роль холодильной машины; в схеме II (фиг. 25, II) машина B выполняет роль теплового двигателя, а машина A — роль холодильной машины. Основная особенность каждой из рассматриваемых схем (I, II): работа, полученная в тепловом двигателе, полностью расходуется на приведение в действие холодильной машины (условие механического сопряжения):

$$|AL_A| = |AL_B| = |AL|. \quad (a)$$

Коэффициенты полезного действия обратимых машин A и B :

$$\eta_A = \frac{|AL_A|}{|Q_1|} = \frac{|AL|}{|Q_1|}; \quad (б)$$

$$\eta_B = \frac{|AL_B|}{|Q'_1|} = \frac{|AL|}{|Q'_1|}. \quad (в)$$



Фиг.25. Схема механически сопряженных обратимых тепловых машин.

Положим, что термодинамические циклы и рабочие тела обратимых тепловых машин A и B различны, но внешние источники (t_1, t_2) — по условию — являются общими. Коэффициенты полезного действия обратимых тепловых машин A и B при этом могут быть различными или равными:

$$I. \quad \eta_A > \eta_B.$$

$$II. \quad \eta_A < \eta_B.$$

$$III. \quad \eta_A = \eta_B.$$

Исследуем эти возможности в условиях прямого (фиг. 25. *I*) и обратного (фиг. 25. *II*) ходов обратимых тепловых машин *A* и *B*, причем не будем делать никаких предположений о соотношении температур нагревателя и холодильника.

В условиях прямого хода (фиг. 25, *I*) тепловой двигатель *A* заимствует от нагревателя некоторое количество тепла $|Q_1|$ и передает холодильнику меньшее количество тепла $|Q_2| = |Q_1| - |AL|$, а холодильная машина *B* заимствует от холодильника тепло в количестве $|Q'_2|$ и передает нагревателю большее количество тепла $|Q'_1| = |Q'_2| + |AL|$:

$$|Q'_1| = |Q'_2| + |AL| = \frac{|AL|}{\eta_B};$$

$$|Q'_1| = |Q'_2| + |AL| = \frac{|AL|}{\eta_A}.$$

Разность, характеризующая тепловые балансы нагревателя и холодильника (Q — приход тепла по нагревателю, расход — по холодильнику):

$$Q = |Q'_1| - |Q_1| = |Q'_2| - |Q_2| = \left(\frac{1}{\eta_B} - \frac{1}{\eta_A}\right) |AL|. \quad (г)$$

В условиях обратного хода (фиг. 25, *II*) тепловой двигатель *B* заимствует от нагревателя некоторое количество тепла Q'_1 и передает холодильнику меньшее количество тепла $Q'_2 = |Q'_1| - |AL|$, а холодильная машина *A* заимствует от холодильника тепло в количестве $|Q_2|$ и передает нагревателю большее количество тепла $|Q'_1| = |Q'_2| + |AL|$:

$$|Q_1| = |Q_2| + |AL| = \frac{|AL|}{\eta_A};$$

$$|Q'_1| = |Q'_2| + |AL| = \frac{|AL|}{\eta_B}.$$

Разность, характеризующая тепловые балансы нагревателя и холодильника Q — приход тепла по нагревателю, расход — по холодильнику):

$$Q = |Q_1| - |Q'_1| = |Q_2| - |Q'_2| = \left(\frac{1}{\eta_A} - \frac{1}{\eta_B}\right) |AL|. \quad (д)$$

Результаты прямого и обратного ходов механически сопряженных обратимых тепловых машин *A* и *B*, соответствующие полученным соотношениям (г), (д), характеризуются данными табл. 12.

Результаты прямого и обратного ходов механически сопряженных обратимых тепловых машин A и B

Условие	Результат прямого хода (фиг. 25, I): $Q = \left(\frac{1}{\eta_B} - \frac{1}{\eta_A} \right) AL .$	Результат обратного хода (фиг. 25, II): $Q = \left(\frac{1}{\eta_A} - \frac{1}{\eta_B} \right) AL $
$\eta_A > \eta_B$	$Q > 0$ — тепло самопроизвольно переходит от холодильника к нагревателю	$Q < 0$ — тепло самопроизвольно переходит от нагревателя к холодильнику
$\eta_A < \eta_B$	$Q < 0$ — тепло самопроизвольно переходит от нагревателя к холодильнику	$Q > 0$ — тепло самопроизвольно переходит от холодильника к нагревателю
$\eta_A = \eta_B$	$Q = 0$ — система сохраняет исходное состояние	$Q = 0$ — система сохраняет исходное состояние

Предположения о неравенстве к. п. д. обратимых тепловых машин A и B исключаются, так как каждое из подобных предположений ($\eta_A > \eta_B$) или ($\eta_A < \eta_B$) приводит к выводу о возможности одновременного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях — от нагревателя к холодильнику и обратно (схемы I и II), что противоречит основному постулату второго начала термостатики. Предположение о равенстве к.п.д. обратимых тепловых машин A и B , приводящее к выводу о неизменяемости состояния изолированной системы (нагреватель — холодильник), в которой происходят обратимые процессы передачи тепла и превращений тепла и работы, является единственно возможным, как непротиворечащее закону сохранения энергии и основному постулату второго начала термостатики.

Отсюда исходная формулировка теоремы Карно: к. п. д. обратимых тепловых машин, осуществляющих процессы превращений тепла и работы между данными внешними источниками — нагревателем и холодильником, — имеет одинаковую величину для всех рабочих тел и не зависит от вида обратимого кругового процесса.

Как в исходной формулировке теоремы Карно, так и в обоснованиях этой теоремы понятия "нагреватель" и "холодильник" являются лишь средством указания направления равновесного перехода тепла в рабочем процессе обратимых тепловых машин: точно также обозначения нагревателя (t_1) и холодильника (t_2) в схемах сопряженных тепловых машин могут быть совершенно не связаны с понятиями температуры и температурной шкалы (t , θ).

В основу последующего развития исходной формулировки теоремы Карно положено утверждение, что единственным термодинамическим признаком (свойством) всякого

внешнего источника тепла (нагреватель, холодильник) является *температура* этого источника (t, θ) , определяющая возможность прямого теплообмена между телами, независимо от других свойств этих тел. Определение температуры как единственного термодинамического признака, характеризующего возможности прямого теплообмена между телами (обратимый теплообмен в условиях равенства температур $t_1 = t_2$, необратимый теплообмен в условиях неравенства температур $t_1 \neq t_2$, имеет весьма важное принципиальное значение. Совершенно очевидно, что все внешние источники, имеющие одинаковые температуры, вполне взаимозаменяемы, так как любой из таких источников, находящихся в тепловом равновесии с нагревателем или холодильником, играет роль фактического внешнего источника, обратимо передающего тепло нагревателю (t_1) или, соответственно, обратимо воспринимающего тепло от холодильника (t_2) . На этом основании теорема Карно в конечном счете формулируется как утверждение, что *к. п. д. обратимых тепловых машин не зависит от вида термодинамического цикла (кругового процесса) и природы рабочего вещества (рабочего тела) и вполне определяется лишь значениями температур внешних источников нагревателя (t_1) и холодильника (t_2)* :

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{|AL|}{|Q_1|} = \eta(t_2, t_1); \quad (169)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \eta_{\text{обр}} = \varphi(t_2, t_1). \quad (169 \text{ а})$$

Полученные результаты (169), (169 а) являются обычными математическими выражениями теоремы Карно, однако эти результаты, в отличие от известных выводов классической термодинамики (гл. 8), получены на основе принципа причинной связи явлений природы (основной постулат второго начала термостатики); аналогичные выводы классической термодинамики ошибочно построены на основе использования постулатов об определенной односторонней направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений.

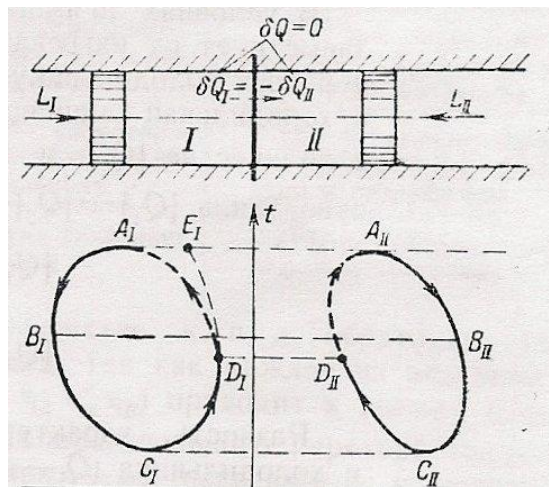
Следует также помнить, что величины теплообмена (Q_1, Q_2) в математических выражениях теоремы Карно (169), (169 а) характеризуют внешний теплообмен в обратимых процессах $(Q = Q_{\text{обр}}^*)$, что в дальнейшем приводит к ограничениям возможностей построения принципа существования энтропии на основе теоремы Карно: выражения принципа существования энтропии, полученные на основе теоремы Карно, действительны лишь для обратимых процессов.

Теорема Карно сохраняет силу в условиях использования любых температурных шкал — закономерной исходной (t) и любой эмпирической (θ) , включая ступенчатые шкалы, так как эта теорема утверждает, что данным значениям температур внешних источников, измеренным в любой температурной шкале, соответствуют вполне определенные к.п.д. круговых процессов тепловых машин. $(\eta_{\text{обр}})$.

Необходимость введения закономерной (исходной) температурной шкалы (t) возникает лишь с момента постановки вопроса о раскрытии вида функции $\varphi(t_2, t_1) = 1 - \eta_{\text{обр}}$, которую в дальнейшем мы будем называть *функцией Карно*.

Следует также отметить, что функцией Карно обычно называется обратная величина абсолютной температуры каждого из внешних источников обратимого кругового процесса ($I T$), однако, подобное определение функции Карно не соответствует содержанию теоремы Карно, в связи с чем предлагается определение функции Карно ($\varphi = 1 - \eta_{\text{обр}}$) как символа соотношения количеств тепла, отданных (Q_2) и полученных (Q_1) рабочим телом термодинамического и, в частности, обратимого кругового процесса.

Следствие III (теорема теплового равновесия тел): В равновесных круговых процессах двух термически сопряженных тел, образующих адиабатически изолированную систему, оба тела возвращаются в исходное состояние одновременно.



Фиг. 26. Адиабатически изолированная система тел I и II , находящихся в тепловом равновесии.

Рассмотрим два термически сопряженных тела I и II , разделенных теплопроводящей перегородкой и образующих адиабатически изолированную систему (фиг. 26):

$$t_I = t_{II} = t, \quad (a)$$

$$\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0. \quad (b)$$

В равновесных процессах изменения состояния термически сопряженных тел I и II каждое тело выполняет определенную (положительную или отрицательную) термодинамическую работу ($\delta L_I + \delta L_{II} = \delta L$). На отдельных участках равновесных процессов изменения состояния тел I и II , разделяющая эти тела теплопроводящая

перегородка может быть заменена адиабатической ($\delta Q_I = 0$; $\delta Q_{II} = 0$), однако каждое из тел в этом случае проходит общий для обоих тел интервал изменения температуры, так что в момент восстановления теплообмена между телами I и II эти тела неизменно оказываются в состоянии теплового равновесия.

Допустим, что в момент возврата тела II в исходное состояние (A_{II}) тело I находится в некотором состоянии E_I , причем внутренняя энергия его в этом состоянии равна U_{E_1} ; температура тела I в состоянии E_I равна начальной $t_{E_1} = t_A$ так как тела I и II термически сопряжены, а тело II возвратилось в исходное состояние и имеет начальную температуру (t_A).

Тепловой баланс системы в момент возврата тела II в исходное состояние:

$$U_2 - U_1 + AL_{1,2} = Q_I + Q_{II} = 0; \quad (в)$$

$$U_2 - U_1 = (U_2 - U_1)_I + (U_2 - U_1)_{II} = (U_2 - U_1)_I = (U_E - U_A)_I. \quad (г)$$

Сопоставляем полученные результаты (в), (г);

$$U_1 - U_2 = (U_A - U_E)_I = AL_{1,2}. \quad (д)$$

Возвратим тело I в исходное состояние путем обратимого изотермического процесса (в этом обратимом процессе тело II отделено от тела I адиабатической перегородкой и не подвергается изменению), для чего подводим извне количество тепла Q_{EA} и затрачиваем или получаем работу AL_{EA} :

$$Q_{EA} = (U_A - U_E)_I = AL_{EA}. \quad (е)$$

Заменяем [по уравнению баланса (д)]:

$$(U_A - U_E)_I = AL_{1,2} \quad (ж)$$

и далее:

$$Q_{EA} = AL_{1,2} + AL_{EA} = AL. \quad (з)$$

В правой части полученного равенства (з) — полная работа кругового процесса равновесной системы тел I и II ($AL_{1,2} + AL_{EA} = AL$), а в левой части — все количество тепла, подведенное извне в этом круговом процессе ($Q_{EA} = Q_1^*$, причем в силу несовместимости адиабаты и изотермы (следствие I основного постулата второго начала термостатики) должно быть $Q_{EA} \neq 0$). Это значит, что единственным результатом рассматриваемого кругового процесса $ABCD A$ системы тел I и II оказывается полное превращение тепла в работу ($Q_1^* \rightarrow AL$). В обратном круговом процессе $ADCBA$, в силу

обратимости изотермического процесса EA , будет осуществлено полное превращение работы в тепло ($AL \rightarrow Q_1^*$). Одновременное осуществление прямого $ABCD$ и обратного $ADCB$ круговых процессов в параллельно работающих установках приведет к одновременному полному превращению тепла в работу и работы в тепло, что противоречит исходному постулату второго начала термостатики.

Итак, мы приходим к выводу, что в равновесных круговых процессах двух термически сопряженных тел, образующих адиабатически изолированную систему ($t_I = t_{II}$; $\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0$), оба тела возвращаются в исходное состояние одновременно (теорема теплового равновесия тел).

Теорема теплового равновесия тел является весьма общим следствием основного постулата второго начала термостатики. В частности, утверждение об одновременном возврате в исходное состояние термически сопряженных тел I и II равносильно утверждению о возможности полного термического сопряжения тепловых машин I и II (сопряжение по нагревателю и холодильнику — фиг. 27):

$$|Q_1|_I = |Q_1|_{II} + |Q_1|; \quad (и)$$

$$|Q_2|_I = |Q_2|_{II} + |Q_2|; \quad (к)$$

$$|Q_1| - |Q_2| = |AL|_I = |AL|_{II} = |AL|. \quad (л)$$

Отсюда:

$$\eta_{обр} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \eta(t_2, t_1); \quad (м)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \eta(t_2, t_1) = \varphi(t_2, t_1). \quad (н)$$

Полученные результаты (м), (н) совпадают с математическими выражениями теоремы Карно (169), (169 а). Это значит, что теорема Карно может быть получена как в порядке независимого ее обоснования (следствие II основного постулата второго начала термостатики), так и в результате соответствующего развития теоремы теплового равновесия тел (следствие III основного постулата второго начала термостатики).

Процессы изменения состояния термически сопряженных тел I и II рассматриваются, при выводе теоремы теплового равновесия, как процессы равновесные, причем эти процессы могут быть обратимыми ($Q^{**} = 0$) и необратимыми ($Q^{**} \neq 0$). Система тел I и II изолирована по балансу рабочего тела, т. е. по балансу приведенного теплообмена ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$):

$$\oint \delta Q = \oint (\delta Q^* + \delta Q^{**}) = \oint \delta Q^* + Q^{**} = 0; \quad (о)$$

$$\oint A\delta L = \oint (A\delta L^* + A\delta L^{**}) = \oint A\delta L^* + Q^{**} = 0. \quad (п)$$

Следовательно, для обеспечения адиабатического состояния системы тел *I* и *II* в случае наличия необратимых превращений тепла и работы, независимо от направления необратимых явлений ($Q^{**} > 0$ — в необратимых процессах работа полностью превращается в тепло; $Q^{**} < 0$ — в необратимых процессах тепло полностью превращается в работу) должно быть выполнено лишь одно условие:

$$\oint A\delta L^* = \oint \delta Q^* = -Q^{**}. \quad (р)$$

Это значит, в частности, что в случае необратимых превращений работы в тепло ($Q^{**} > 0$) в круговых процессах *ABCD* или *ADCB* тел *I* или *II* должна быть подведена к этим телам работа извне ($-A_L = Q^{**}$) и отведено эквивалентное количество тепла ($-Q^* = Q^{**}$). Подобный вывод не противоречит основному постулату второго начала термостатики, так как этот постулат совместим с любым утверждением об одностороннем направлении течения необратимых явлений ($Q^{**} > 0$ или $Q^{**} < 0$) и исключает лишь возможность одновременного течения необратимых явлений в противоположных направлениях.

В построениях принципа существования энтропии неизменно используется понятие *температуры* как независимой переменной состояния равновесных систем. Содержание этого понятия может быть раскрыто на основе исходных определений, характеризующих закономерные температурные шкалы.

I. Тела, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру (§2, термин XIV).

II. Температура тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии ($t_i = t$), связана с другими переменными состояниями равновесной системы ($x_1, x_2, \dots, x_v$) непрерывной зависимостью, которая может быть представлена в форме уравнения состояния равновесной системы как термометрического тела § 17:

$$t = t(x_1, x_2, \dots, x_v) \quad (170)$$

III. В равновесном процессе изменения состояния всякого тела, осуществляемом в условиях теплового равновесия этого тела с термостатом ($t = idem$), некоторая характеристика (B_t) — функция переменных состояния тела ($x_1, x_2, \dots, x_v$) — сохраняет неизменную величину и является определяющим параметром температуры тела (§ 17):

$$B_t = B(x_1, x_2, \dots, x_v). \quad (170 а)$$

Отсюда непосредственно следует, что температура в закономерной температурной шкале (t) определяется как функция некоторой характеристики состояния любого термодинамического тела $B_t = B(x_1, x_2, \dots, x_v)$, сохраняющей неизменное значение при всех изменениях переменных состояния термодинамического тела в условиях равновесия этого тела с термостатом ($t = idem$), вид функциональной зависимости температуры (t) от определяющей характеристики состояния термометрического тела (B_t) может быть выбран вполне произвольно лишь для одного термометрического тела (исходная

температурная шкала):

$$t = \varphi(B_t). \quad (171)$$

Вид той же функциональной зависимости $t = \varphi(B_t)$ для всех других термометрических тел определяется путем сопоставления с исходной температурной шкалой на основе правила равенства температуры тел, находящихся в тепловом равновесии.

Например, для газа, подчиняющегося закону Бойля $P\vartheta = f(t)$, должно быть принято:

$$B_t = P\vartheta, \quad (171 \text{ а})$$

$$t = \varphi(B_t) = \varphi(P\vartheta). \quad (171 \text{ б})$$

Соответственно формулируется определение исходной температурной шкалы: *Тела, находящиеся в тепловом равновесии имеют одинаковую температуру в любой температурной шкале сравнения (θ); температура теплового равновесия тел, измеренная в закономерной исходной температурной шкале (t), является общей независимой переменной состояния этих тел.*

Возможность использования произвольных эмпирических температурных шкал (θ) в построениях принципа существования абсолютной температуры и энтропии совершенно

исключается, так как эмпирические температурные шкалы могут быть незакономерными. Например, если приращения эмпирической температуры определяются как величины пропорциональные изменению удельного объема термометрического тела при постоянных значениях всех других независимых переменных состояния этого тела ($\Delta t = m\Delta\vartheta$; $m = \text{const}$), то при последовательной смене термометрических тел на различных участках эмпирической, температурной шкалы (гелий, водород, ртуть и т. п.) эта шкала неизбежно приобретает свойства незакономерной ступенчатой шкалы.

Итак, в качестве средств обоснования второго начала термостатики как принципа существования абсолютной температуры и энтропии предлагаются две предпосылки: во-первых, основной постулат первого начала термостатики и во-вторых, определение исходной температурной шкалы (t). Роль каждой из этих предпосылок выясняется в процессе построения принципа существования энтропии двухфазовых систем (§26) и простых тел (§27), а также при разработке параллельных вариантов общих построений второго начала термостатики, как принципа существования абсолютной температуры и энтропии любых термодинамических систем (§28).

Для исчерпывающего обоснования второго начала термостатики необходимо и достаточно использование лишь одной схемы общих построений (§28, схемы I, II, III), имеющей в основе обе предпосылки — основной постулат второго начала термостатики и определение исходной температурной шкалы (t).

26. ПРИНЦИП СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ ДВУХФАЗОВЫХ СИСТЕМ

Системы, состоящие из двух физически различных (и механически разделимых) фаз одного и того же вещества, находящихся в термодинамическом равновесии, называются двухфазовыми системами (например, пар — жидкость, или жидкость — твердое тело, или пар — твердое тело).

Термодинамическое равновесие двухфазовых систем характеризуется равенством температур фаз системы ($t' = t'' = t$), причем между давлением и температурой системы существует функциональная зависимость (34) — *уравнение испарения* (для насыщенных паров, т.е. в случае равновесия газообразной и жидкой фаз) или *уравнение плавления* (равновесие твердой и жидкой фаз), или, наконец, *уравнение сублимации* (равновесие твердой и газообразной фаз):

$$\varphi(t, P) = 0.$$

Выражение первого начала термодинамики для двухфазовых систем (§13) формулируется как дифференциальный бином, в котором одна из переменных, а именно концентрация одной фаз (x) представлена в линейной форме, а все коэффициенты являются функциями другой переменной — температуры (t), входящей в выражение рассматриваемого дифференциального бинома в нелинейной форме:

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_x dt + r dx, \quad (a)$$

$$C_x = (1 - x)C' + xC'' = C' + x(C'' - C'). \quad (б)$$

где C' и C'' — теплоемкости двухфазовой системы при неизменных граничных значениях концентраций фаз ($x = 0$ для C' и $x = 1$ для C''):

$$C' = \frac{\delta q_{x=0}}{dt} = \frac{di'}{dt} - A\vartheta' \frac{dP}{dt} = C'(t), \quad (в)$$

$$C'' = \frac{\delta q_{x=1}}{dt} = \frac{di''}{dt} - A\vartheta'' \frac{dP}{dt} = C''(t); \quad (г)$$

$$r = i'' - i' = r(t). \quad (д)$$

В случае дифференциального бинома, в котором одна из независимых переменных представлена в линейной форме, существует интегрирующий делитель, зависящий лишь от другой зависимой переменной, в рассматриваемом случае — от температуры термодинамического равновесия фаз (t):

$$ds = \frac{\delta q}{\tau(t)} = \frac{C_x}{\tau(t)} dt + \frac{r}{\tau(t)} dx = \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_x dt + \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_t dx. \quad (е)$$

Для проверки существования интегрирующего делителя $\tau(t)$ дифференциального бинорма, $\delta q = C_x dt + r dx$, используем правило независимости выражения второй смешанной частной производной от последовательности дифференцирования;

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C_x}{\tau(t)} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{r}{\tau(t)} \right]. \quad (\text{ж})$$

Заменяем:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C_x}{\tau(t)} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C' + x(C'' - C')}{\tau(t)} \right] = \frac{C'' - C'}{\tau(t)}; \quad (\text{з})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{r}{\tau(t)} \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{r}{\tau(t)} \right] = \frac{1}{\tau(t)} \left[\frac{dr}{dt} - \frac{r}{\tau(t)} \frac{d\tau(t)}{dt} \right]. \quad (\text{и})$$

Отсюда:

$$C'' - C' = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{\tau(t)} \cdot \frac{d\tau(t)}{dt}. \quad (\text{к})$$

Разность теплоемкостей [соответственно исходным определениям (в), (г)]:

$$C'' - C' = \frac{di''}{dt} - \frac{di'}{dt} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dt} = \frac{dr}{dt} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dt}. \quad (\text{л})$$

Подставляем полученный результат (л) в контрольное уравнение существования

интегрирующего делителя (к):

$$\frac{dr}{dt} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dt} = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{\tau(t)} \cdot \frac{d\tau(t)}{dt}. \quad (\text{м})$$

Соответственно формулируется контрольное уравнение существования интегрирующего делителя, зависящего лишь от температуры (условие интегрируемости):

$$\frac{d\tau(t)}{\tau(t)} = \frac{A(\vartheta'' - \vartheta')}{r} dP = \eta_c \frac{dP}{P}; \quad (172)$$

$$\eta_c = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r}. \quad (172 \text{ а})$$

Функция состояния (s), полный дифференциал которой равен отношению элементарного количества тепла (δq) к интегрирующему делителю $\tau(t)$, зависящему лишь от температуры, называется энтропией:

$$ds = \frac{\delta q}{\tau(t)} = \frac{du + APd\vartheta}{\tau(t)} = \frac{di + A\vartheta dP}{\tau(t)} = \frac{C_x dt + r dx}{\tau(t)}. \quad (173)$$

Полученные результаты — условие интегрируемости (172) и выражение полного дифференциала энтропии двухфазовых систем (173) — составляют содержание принципа существования энтропии двухфазовых систем.

Принцип существования энтропии двухфазовых систем получен без привлечения вспомогательных утверждений (постулатов), путем преобразований уравнения первого начала термодинамики для двухфазовых систем (83), действительного для обратимых и необратимых равновесных процессов, так как выражение количества тепла в нем обобщено (приведенный теплообмен — сумма внешнего и внутреннего теплообмена: $\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_x + rdx$)

Математические выражения принципа существования энтропии двухфазовых систем (172), (173) в дальнейшем могут быть использованы в качестве одного из возможных средств построения принципа существования энтропии простых тел и второго начала термостатики (§28, схема III).

27. ПРИНЦИП СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ ПРОСТЫХ ТЕЛ

В основу построения принципа существования энтропии простых тел положим выражение первого начала термодинамики (§12) и общее определение физических свойств простых тел (§2, термин XX): *Физическое состояние простого тела характеризуется значениями двух независимых переменных — координат термодинамической работы (x_i, F_i) или значениями температуры и деформационной координаты (t, x_i) , в частности, значениями удельного объема и давления (ϑ, P) или температуры и удельного объема (t, ϑ) .*

В дальнейшем символы удельного объема и давления используются в качестве общих символов термодинамической работы простого тела ($P = F_i$, $\vartheta = x_i$, или $V = (x_i)$).

Соотношения приращений удельного объема (ϑ — удельная величина аддитивной переменной V или x_i) и неаддитивных переменных — температуры (t) и давления (P — символ обобщенной силы F_i), как соотношения приращений независимых величин (по определению), не могут быть функциями состояния простого тела:

$$\frac{d\vartheta}{dy} \neq \varphi(\vartheta, y); \quad y = t, P \quad (174)$$

Приведенное выше определение физического состояния простых тел может быть обобщено до уровня утверждения, что физическое состояние всякого простого тела характеризуется значениями двух независимых переменных, причем первая независимая переменная должна быть *аддитивной* функцией или соответствующей удельной величиной (x), переменная может быть любой неаддитивной функцией состояния простого тела (y):

$$\frac{dx}{dy} = \varphi(x, y). \quad (174 \text{ а})$$

Полученный общий результат (174 а) вполне совместим с опытными данными о

физическом состоянии простых тел и учением об особенностях предельных состояний простых тел (идеальные газы, несжимаемые тела — §46), однако этот результат не является непосредственно необходимым в последующих выводах и может быть рассматриваем как иллюстративное дополнение основного определения физического состояния простых тел (174).

В дальнейшем используется также определение исходной температурной шкалы:
Температура теплового равновесия тел, измеренная в закономерной исходной температурной шкале (t) , является общей независимой переменной состояния этих тел.

Первое начало термодинамики для простых тел (§ 12), приведенное выше определение особенностей физического состояния этих тел (174) и определение исходной температурной шкалы (t) приводят к весьма важным следствиям, обеспечивающим возможность построения принципа существования энтропии простых тел без привлечения постулата второго начала термостатики.

Следствие I: Выражение приведенного теплообмена простого тела $(\delta q, \delta Q)$ есть дифференциальный бином, для которого существуют интегрирующие делители (τ) .

Выражение удельной термодинамической работы простого тела $(\delta l = Pd\vartheta)$ не является полным дифференциалом, так как координаты термодинамической работы простого тела удельный объем и давление (ϑ, P) — суть независимые переменные состояния этого тела (174).

Первое начало термодинамики для простых тел $(\delta q = du + APd\vartheta)$ показывает, что выражение количества тепла, характеризующего приведенный теплообмен $(\delta q = \delta q^* + \delta q^{**})$, есть сумма полного дифференциала внутренней энергии (du) и удельной термодинамической работы, не являющейся полным дифференциалом $(A\delta l = APd\vartheta)$. Следовательно, количество тепла, характеризующее приведенный теплообмен простых тел, не может быть полным дифференциалом, но для выражения приведенного теплообмена простых тел как дифференциального бинома $\delta q = Mdx + Ndy$ (§12), существуют интегрирующие делители (τ) :

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_\vartheta dt + h_\vartheta d\vartheta = M(x, y)dx + N(x, y)dy = \tau dz; \quad (175)$$

$$C_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_\vartheta = C_\vartheta(\vartheta, t); \quad (175 \text{ a})$$

$$h_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = h_\vartheta(\vartheta, t) \quad (175 \text{ б})$$

Развертываем выражение полного дифференциала z — функции:

$$z = z(x, y); \quad dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = \frac{M}{\tau} dx + \frac{N}{\tau} dy.$$

Из последнего ряда равенств, в силу независимости приращений переменных (x, y) , находим:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{M}{\tau}; \quad \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{N}{\tau}.$$

Используя правило независимости выражения второй смешанной частной производной от последовательности дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{M}{\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{N}{\tau} \right)$$

или

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{1}{\tau} \left(M \frac{\partial \tau}{\partial x} - N \frac{\partial \tau}{\partial y} \right) = M \frac{\partial \ln \tau}{\partial x} - N \frac{\partial \ln \tau}{\partial y}. \quad (176)$$

Условие (176) существования интегрирующего делителя дифференциального бинома $\delta q = Mdx + Ndy$, являющееся дифференциальным уравнением интегрирующего делителя (τ) , удовлетворяется при любом выражении коэффициентов бинома M и N как непрерывных функций независимых переменных дифференциального бинома (x, y) . Следовательно, для дифференциального бинома характеризующего приведенный теплообмен простых тел всегда существуют интегрирующие делители ($\delta q = \tau dz$ или $\delta Q = \tau dZ$).

Элементарное количество тепла, характеризующее приведенный теплообмен простого тела ($\delta q = du + APd\vartheta = \tau dz$), не может быть полным дифференциалом в силу независимости координат термодинамической работы простого тела (ϑ, P) ; это значит, что переменные τ, z или τ, Z должны быть рассматриваемы как *независимые переменные* состояния простого тела (процессы $\tau = idem$ и $z = idem$ несовместимы).

Следствие II: Адиабата и изотерма простых тел несовместимы.

Для того чтобы в какой-либо области состояний простого тела могло иметь место совпадение направлений адиабаты ($\delta q = 0$) изотермы ($dt = 0$), необходимо и достаточно, чтобы выражение первого начала термодинамики для простых тел (§12) в этой области приводилось к виду:

$$\delta q = C_\vartheta dt + h_\vartheta d\vartheta = f(t, \vartheta) dt.$$

Подобное преобразование возможно лишь в двух случаях $d\vartheta = \varphi(t, \vartheta) dt$ или $h_\vartheta = 0$.

Предположение $d\vartheta = \varphi(t, \vartheta) dt$ как противоречащее определению особенностей физического состояния простых тел (174), должно быть отклонено.

Предположение $h_\vartheta = 0$ приводит к выводу, что в любом термодинамическом процессе изменений состояния простого тела в рассматриваемой области должно иметь

место следующее соотношение:

$$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = 0$$

или

$$\int AP d\vartheta = \varphi(t) - u.$$

В правой части последнего соотношения — разность функций состояния, а в левой части — интегральное выражение, которое не может быть функцией состояния в силу определения особенностей физического состояния простых тел (ϑ, P — независимые переменные); следовательно, предположение $h_{\vartheta} = 0$ как и предположение $d\vartheta = \varphi(t, \vartheta)dt$ также должно быть отклонено.

Итак, первое начало термодинамики и определение (174), характеризующее особенности состояния простых тел, приводят к выводу о несовместимости адиабатического и изотермического процессов простых тел.

Обращаясь к теореме о существовании интегрирующих делителей выражений, характеризующих приведенный теплообмен простых тел ($\delta Q = \tau dZ$ — следствие I), мы должны исключить возможность зависимости $Z = Z(t)$ и соответственно $dZ = Z'(t)dt$, так как в подобном случае возможно было бы совмещение адиабаты и изотермы простого тела, противоречащее теореме о несовместимости адиабаты и изотермы простых тел (следствие II). Следовательно, переменные t и Z могут быть включены в состав *независимых переменных* состояния простых тел, например, $(\tau = \tau(t, Z))$.

Следствие III (теорема теплового равновесия простых тел): В равновесных круговых процессах двух термически сопряженных простых тел, образующих адиабатически изолированную систему, оба тела возвращаются в исходное состояние одновременно.

Рассмотрим систему двух термически сопряженных простых тел I и II, ($t_I = t_{II} = t$) образующих адиабатически изолированную систему (фиг. 26).

$$\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = GC_{\vartheta}dt + h_{\vartheta, I}dV_I + h_{\vartheta, II}dV_{II} = 0.$$

$$GC_{\vartheta} = G_I C_{\vartheta, I} + G_{II} C_{\vartheta, II},$$

$$\frac{dt}{dV_I} = -\frac{1}{GC_{\vartheta}} \left(h_{\vartheta, I} + h_{\vartheta, II} \frac{dV_{II}}{dV_I} \right).$$

Изменения полных объемов тел I и II (dV_I, dV_{II}) могут быть осуществлены вполне независимо (по определению особенностей физического состояния простых тел, состояние рассматриваемой системы характеризуется значениями переменных $t, V_I = \vartheta_I G_I$ и $V_{II} = \vartheta_{II} G_{II}$), чем обеспечивается возможность осуществления любого

кругового процесса тела I :

$$t = f(V_I);$$

$$\frac{dt}{dV_I} = f'(V_I).$$

Обращаясь к исходному выражению первого начала термодинамики для системы тел I и II ($GC_\vartheta dt + h_{\vartheta,I} dV_I = -h_{\vartheta,II} dV_{II}$) приходим к выводу, что соотношение изменений объемов тел I и II в заданных условиях $t = f(V_I)$ должно быть подчинено следующей зависимости:

$$-\frac{dV_{II}}{dV_I} = \frac{GC_\vartheta f'(V_I) + h_{\vartheta,I}}{h_{\vartheta,II}} = \varphi'(V_I).$$

Отсюда

$$\vartheta_{II} = \psi(V_I, V_{II}).$$

Итак, в силу соотношений $t_{II} = t_I$ и $\vartheta_{II} = \varphi(V_I)$, термически сопряженные тела I и II , образующие адиабатически изолированную систему, возвращаются в исходное состояние одновременно, круговые процессы I и II сопряжены (фиг. 27), а алгебраическая сумма термодинамических работ этих круговых процессов равна нулю ($AL_I + AL_{II} = Q_I + Q_{II} = 0$).

Полученные следствия (I, II, III) действительны для всех простых тел во всех равновесных процессах (обратимых и необратимых), так как в исходных формулировках первого начала термодинамики и в определении особенностей физического состояния простых тел (174) координаты обобщены ($V = x_i$; $P = F_i$), а количество тепла характеризует приведенный теплообмен простых тел ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$). В дальнейшем эти следствия полагаются в основу построений принципа существования энтропии простых тел (схемы I, II, III).

Схема I. Рассмотрим равновесные круговые процессы двух термически сопряженных простых тел I и II , образующих адиабатически изолированную систему (фиг. 26). Для выражений приведенного теплообмена каждого из рассматриваемых тел существуют интегрирующие делители (следствие I), причем температура (t) и Z — функция каждого из тел могут быть рассматриваемы как независимые переменные (следствие II):

$$t_I = t_{II} = t; \quad (a-I)$$

$$\delta Q_I + \delta Q_{II} = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II} = 0; \quad (b-I)$$

$$\tau_I = \tau_I(t, Z_I); \quad (\text{в-л})$$

$$\tau_{II} = \tau_{II}(t, Z_{II}). \quad (\text{г-л})$$

Отсюда:

$$\frac{dZ_{II}}{dZ_I} = -\frac{\tau_{II}}{\tau_I}. \quad (\text{д-л})$$

По теореме теплового равновесия простых тел (следствие III) должно быть принято, что тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно, причем круговые интегралы Z — функций состояния, как и всех других функций состояния этих тел, равны нулю:

$$\oint dZ_{II} = -\oint \frac{\tau_I}{\tau_{II}} dZ_I = 0; \quad (\text{е-л})$$

$$\oint dZ_I = -\oint \frac{\tau_{II}}{\tau_I} dZ_{II} = 0. \quad (\text{ж-л})$$

Круговые интегралы левой и правой частей полученных равенств (е-л), (ж-л) равны нулю, в связи с чем должно быть принято, что подынтегральные выражения круговых интегралов правой части этих равенств есть полные дифференциалы общего вида $\psi_i(Z_i)dZ_i$:

$$\frac{\tau_I}{\tau_{II}} = \psi_1(Z_I); \quad (\text{з-л})$$

$$\frac{\tau_{II}}{\tau_I} = \psi_2(Z_{II}); \quad (\text{и-л})$$

или

$$\frac{\tau_I}{\tau_{II}} = \psi_1(Z_I) = \frac{1}{\psi_2(Z_{II})} \quad (\text{к-л})$$

Это значит, что Z — функции тел I и II связаны функциональной зависимостью (уравнение адиабатического процесса системы термически сопряженных простых тел I и II)

$$\psi_1(Z_I) \cdot \psi_2(Z_{II}) = 1. \quad (\text{л-л})$$

Состав независимых переменных, характеризующих величину соотношения интегрирующих делителей $\left(\frac{\tau_I}{\tau_{II}}\right)$ в условиях любых процессов изменения состояния рассматриваемой системы $\delta Q = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II}$ может быть установлен на основе исследования того же соотношения в условиях адиабатического процесса $\delta Q = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II} = 0$ путем добавления независимых переменных, исключенных по уравнению этого процесса (к-л), (л-л):

$$t_I = t_{II} = t; \quad \delta Q = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II}; \quad (м-1)$$

$$\frac{\tau_I}{\tau_{II}} = \psi(Z_I, Z_{II}). \quad (н-1)$$

Соотношение интегрирующих делителей (н-1) не зависит от температуры теплового равновесия тел (t), поэтому частная производная этого соотношения по температуре обращается в нуль:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\tau_I}{\tau_{II}} \right) = \frac{\tau_I}{\tau_{II}} \left(\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial t} - \frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial t} \right) = 0. \quad (о-1)$$

Отсюда, учитывая исходные зависимости (в), (г), находим:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial t} \right)_{Z_I} = \left(\frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial t} \right)_{Z_{II}}. \quad (п-1)$$

Единственная общая независимая переменная тел I и II , находящихся в тепловом равновесии и осуществляющих любые равновесные процессы $\delta Q = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II}$, есть температура их теплового равновесия (t); следовательно, равенство частных производных интегрирующих делителей τ_I и τ_{II} возможно лишь в том случае, если эти частные производные есть функции температуры (t):

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial t} \right)_{Z_I} = \left(\frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial t} \right)_{Z_{II}} = \alpha(t); \quad (р-1)$$

Интегрируем ($i = I, II$):

$$\ln \tau_i = \int \alpha(t) dt + \ln \psi_i(Z_i) = \ln \tau(t) + \ln \psi_i(Z_i). \quad (с-1)$$

Отсюда общее выражение интегрирующих делителей приведенного теплообмена любого простого тела ($\delta Q = \tau dZ$):

$$\tau = \tau(t) \psi(Z). \quad (177)$$

Соответственно формулируется выражение полного дифференциала Z — функции простого тела:

$$dZ = \frac{\delta Q}{\tau} = \frac{\delta Q}{\tau(t) \psi(Z)}.$$

Произведение произвольной функции $\psi(Z)$ переменной Z на полный дифференциал этой переменной (dZ) есть также полный дифференциал некоторой S — функции состояния:

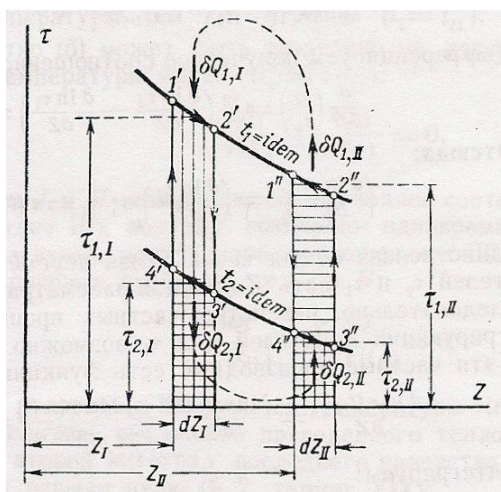
$$dS = \psi(Z)dZ = \frac{\delta Q}{\tau(t)} = \frac{dU + APdV}{\tau(t)} = \frac{X_1 dx_1 + X_2 dx_2}{\tau(t)}; \quad (177 \text{ а})$$

$$ds = \frac{\delta q}{\tau(t)} = \frac{du + APd\vartheta}{\tau(t)} = \frac{Mdx + Ndy}{\tau(t)} \quad (177 \text{ б})$$

Это значит, что первичный (зависящий лишь от одной независимой переменной) интегрирующий делитель выражений приведенного теплообмена простых тел ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$) является функцией температуры $\tau(t)$, а вид функциональной зависимости $\tau = \tau(t, Z)$ одинаков для всех простых тел (177).

Функция состояния (S), полный дифференциал которой равен отношению элементарного количества тепла ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$) к интегрирующему делителю, зависящему лишь от температуры $\tau(t)$, называется энтропией, а выражения полного дифференциала энтропии (177 а), (177 б) есть математические выражения принципа существования энтропии простых тел.

Схема II. Положим, что термически сопряженные тела I и II ($t_I = t_{II} = t$), образующие адиабатически изолированную систему ($\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0$), совершают обратимые элементарные круговые процессы Карно между данными внешними



Фиг.28. Элементарные циклы Карно в координатах $\tau - Z$

источниками — нагревателем (t_I) и холодильником (t_{II}), причем значения Z — функций, в области которых осуществляются элементарные циклы Карно I и II, различны (фиг. 28):

$$\delta Q_I + \delta Q_{II} = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II} = 0; \quad (\text{а-II})$$

$$\tau_I = \tau_I(t, Z_I); \quad (б-II)$$

$$\tau_{II} = \tau_{II}(t, Z_{II}). \quad (в-II)$$

Соотношения абсолютных количеств отданного и полученного тепла в обратимых циклах Карно (функции Карно):

Цикл *I*:

$$\frac{|\delta Q_2|_I}{|\delta Q_1|_I} = \frac{\tau_{2,I} |dZ_I|}{\tau_{1,I} |dZ_I|} = \frac{\tau_{2,I}}{\tau_{1,I}} = \frac{\tau_I(t_2, Z_I)}{\tau_I(t_1, Z_I)} = \varphi_I(t_1, t_2, Z_I). \quad (г-II)$$

Цикл *II*:

$$\frac{|\delta Q_2|_{II}}{|\delta Q_1|_{II}} = \frac{\tau_{2,II} |dZ_{II}|}{\tau_{1,II} |dZ_{II}|} = \frac{\tau_{2,II}}{\tau_{1,II}} = \frac{\tau_{II}(t_2, Z_{II})}{\tau_{II}(t_1, Z_{II})} = \varphi_{II}(t_1, t_2, Z_{II}). \quad (д-II)$$

Циклы *I* и *II* сопряжены (следствие *III*), поэтому абсолютные количества тепла $|\delta Q_I|$ и $|\delta Q_{II}|$ в циклах *I* и *II* равны, а отсюда непосредственно следует, что соотношения интегрирующих делителей τ_2 и τ_1 в обоих циклах имеют одинаковую величину, зависящую лишь от общих независимых переменных — температур внешних источников (t_1, t_2) , в связи с чем для каждого из обратимых элементарных циклов Карно *I* или *II* может быть принято:

$$\frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau(t_2, Z)}{\tau(t_1, Z)} = \varphi(t_1, t_2). \quad (е-II)$$

Дифференцируем полученное соотношение (е-II) по Z — функции;

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right) = \frac{\tau_2}{\tau_1} \left(\frac{\partial \ln \tau_2}{\partial Z} - \frac{\partial \ln \tau_1}{\partial Z} \right) = 0. \quad (ж-II)$$

Отсюда:

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_1}{\partial Z} \right)_{t_1} = \left(\frac{\partial \ln \tau_2}{\partial Z} \right)_{t_2}; \quad \tau_i = \tau(t_i, Z). \quad (з-II)$$

Единственная общая независимая переменная интегрирующих делителей τ_2 и τ_1 есть Z — функция рассматриваемого цикла (*I* или *II*); следовательно, равенство частных производных логарифмов интегрирующих делителей τ_2 и τ_1 , возможно лишь в том случае, если эти частные производные есть функции переменной Z :

$$\frac{\partial \ln \tau(t_1, Z)}{\partial Z} = \frac{\partial \ln \tau(t_2, Z)}{\partial Z} = \frac{\partial \ln \tau(t, Z)}{\partial Z} = \alpha(Z). \quad (и-II)$$

Интегрируем:

$$\ln \tau = \int \alpha(Z) dZ + \ln \tau(t) = \ln \psi(Z) + \ln \tau(t). \quad (\kappa-II)$$

Отсюда общее выражение интегрирующих делителей (τ) приведенного теплообмена любого простого тела $(\delta Q = \tau dZ)$:

$$\tau = \tau(t)\psi(Z). \quad (\lambda-II)$$

Последующие преобразования, приводящие к выводу о существовании S — функции (энтропии) простых тел, осуществляются так же, как и в схеме I [соотношения (177) — (177 б)].

Построения принципа существования энтропии простых тел по схеме II действительны лишь для обратимых процессов и, следовательно, имеют менее общий характер, чем построения по схеме I .

Схема III. Рассмотрим два термически сопряженных простых тела I и II , образующих адиабатически изолированную систему (фиг. 26):

$$t_I = t_{II} = t; \quad (\alpha-III)$$

$$\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0. \quad (\beta-III)$$

Положим, что тело I есть любое исследуемое простое тело, а тело II — контрольное тело (двухфазовая система, идеальный газ и т. п.), для которого установлено существование первичного интегрирующего делителя $\tau(t)$ выражений приведенного теплообмена $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**})$:

$$\frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = dS_{II}. \quad (\beta-III)$$

Температуры тел I и II равны $t_I = t_{II}$, поэтому исходное равенство (б) может быть разделено на рассматриваемую функцию температуры $\tau(t) = \tau(t_I) = \tau(t_{II})$:

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \quad (\gamma-III)$$

Тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно (следствие III), поэтому возможно одновременное интегрирование слагаемых полученного соотношения (г- III) по замкнутому контуру круговых процессов тел I и II :

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \quad (\delta-III)$$

По условию (в- III) функция температуры $(t)\tau$ есть интегрирующий делитель выражений приведенного теплообмена тела II , поэтому второй интеграл последнего равенства (д- III) должен быть принят равным нулю (§ 2, термин XIX):

$$\oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = \oint dS_{II} = 0. \quad (\text{е- III})$$

Это значит, что и первый интеграл, в силу соотношения (д- III), также тождественно равен нулю, и что подынтегральное выражение рассматриваемого интеграла есть полный дифференциал S — функции состояния тела I :

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} = 0; \quad (\text{ж-III})$$

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t_1)} = dS_1. \quad (\text{з-III})$$

По условию, тело I есть любое простое тело, поэтому для всех простых тел может быть принято ($\delta L = F_i dx_i$):

$$dS = \frac{\delta Q}{\tau(t)} = \frac{dU + AF_i dx_i}{\tau(t)}. \quad (178)$$

Полученный результат (178) есть общее математическое выражение принципа существования энтропии простых тел.

Единственными основаниями вывода принципа существования энтропии простых тел являются первое начало термодинамики и предпосылка о возможности выбора величин F_i, x_i и t, x_i в качестве независимых переменных состояния простого тела.

Построения принципа существования энтропии простых тел могут быть осуществлены также на основе первого начала термодинамики и постулата второго начала термостатики (§28, схемы (I, II, III), без необходимости привлечения предпосылок о независимости переменных состояния простого тела F_i, x_i и t, x_i . Это значит, что утверждения о независимости деформационных координат и температуры (x_i, t) и координат термодинамической работы (x_i, F_i) в той же мере неопровержимы, как и основания постулата второго начала термостатики.

28. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОСТАТИКИ (ПРИНЦИП СУЩЕСТВОВАНИЯ АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТРОПИИ)

Вывод о существовании абсолютной температуры (T) и энтропии (S) как термодинамических функций состояния любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, составляет содержание второго начала термостатики, причем математическое выражение второго начала термостатики ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS$) распространяется на любые равновесные процессы — обратимые и необратимые.

Построения второго начала термостатики могут быть осуществлены по весьма разнообразным схемам. Основу наиболее характерных схем составляют соответствующие следствия постулата второго начала термостатики: теорема несовместимости адиабаты и изотермы (следствие I — схема I), теорема Карно (следствие II — схема II) и теорема

теплового равновесия тел (следствие III — схема III). В построениях принципа существования абсолютной температуры и энтропии по схемам I и II используются соотношения, характерные для обратимых процессов; в построениях второго начала термостатики по схеме III такого рода ограничения исключены, в связи с чем построения по схеме III могут быть непосредственно распространены на любые равновесные термодинамические процессы — обратимые и необратимые. В формально математическом отношении построения по схемам I, II, III вполне равноценны, так как во всех этих построениях разрешается общая задача исследования интегрируемости дифференциальных полиномов, характеризующих теплообмен тела ($\delta Q = \sum X_i dx_i$); в связи с этим во всех дальнейших построениях используется общий символ элементарного количества тепла, полученного рассматриваемым телом (δQ).

Схема I. Математическое выражение обратимости превращений тепла и работы в обратимых круговых процессах (§21):

$$(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1. \quad (\text{а-1})$$

Если внешние источники обратимого кругового процесса имеют одинаковую температуру ($t_1 = t_2 = t$), то, очевидно, между этими источниками может быть осуществлен обратимый теплообмен без затраты работы ($Q_2 \neq 0$; $AL = 0$):

$$\chi_{tt} = \lim_{i_2 \rightarrow t_1} \chi_{\text{обр}} = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \infty. \quad (\text{б-1})$$

Сопоставляя оба соотношения (а-1), (б-1), приходим к выводу, что в условиях равенства температур внешних источников к. п. д. обратимых тепловых машин равен нулю:

$$\chi_{tt} = \frac{1}{\chi_{tt} + 1} = 0. \quad (\text{в-1})$$

Отсюда непосредственно следует, что во всяком обратимом изотермическом круговом процессе, характеризуемом конечными значениями количеств подведенного и отведенного тепла (Q_1, Q_2), работа кругового процесса равна нулю:

$$\oint A\delta L_t = |Q_1| - |Q_2| = \eta_{tt}|Q_1| = 0. \quad (\text{г-1})$$

Общее выражение первого начала термодинамики для круговых процессов, в которых температуры внешних источников одинаковы ($t_2 = t_1 = t$):

$$\oint \delta Q_t = \oint (dU + A\delta L_t) = \oint dU + \oint A\delta L_t. \quad (\text{д-1})$$

Изменение внутренней энергии рабочего тела во всяком круговом процессе равно нулю, так как приращение внутренней энергии есть полный дифференциал (dU):

$$\oint dU = 0. \quad (e-l)$$

Слагаемые правой части выражения теплообмена в круговом изотермическом процессе (д-л) равны нулю (г-л), (е-л); следовательно, в обратимом круговом изотермическом процессе изменений состояния любого тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии, должно быть принято:

$$\oint \delta Q_t = \oint dU + \oint A \delta L_t = 0 \quad (ж-л)$$

Это значит, что количество тепла, полученное или отданное каким-либо телом или равновесной системой тел в обратимом изотермическом процессе изменений состояния этой системы ($t = idem$), определяется как величина произведения произвольного множителя $f(t)$, зависящего от температуры, и приращения некоторой функции состояния системы (Y):

$$\delta Q_t = f(t) dY;$$

$$\oint \delta Q_t = \oint f(t) dY = f(t) \oint dY = 0.$$

Отсюда непосредственно следует, что теплообмен в любом обратимом термодинамическом процессе изменения состояния тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии ($t_i = t$), определяется в зависимости от приращений двух переменных (t, Y):

$$\delta Q = f(t) dY + C_Y dt.$$

Заменяем:

$$f(t) Y = H;$$

$$dH = f(t) dY + Y \frac{df(t)}{dt} dt.$$

Соответственно формулируются исходные выражения обратимого теплообмена любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии ($t_i = t$):

$$\delta Q = f(t) dY + C_Y dt = dH + C_H dt, \quad (з-л)$$

где $f(t)$ — произвольный температурный множитель;
 C_Y, C_H — теплоемкости рассматриваемой системы в соответствующих процессах
 $Y = idem$ и $H = idem$:

$$C_Y = \frac{\delta Q_Y}{dt};$$

$$C_H = \frac{\delta Q_H}{dt};$$

$$C_Y - C_H = Y \frac{df(t)}{dt}.$$

Следует отметить, что исходные выражения обратимого теплообмена равновесных систем $\delta Q = f(t)dY + C_Y dt = dH + C_H dt$ получены на основе определения обратимости термодинамических процессов без привлечения каких бы то ни было вспомогательных утверждений (постулатов).

В последующих преобразованиях используется первое выражение обратимого теплообмена $\delta Q = f(t)dY + C_Y dt$, имеющее наиболее общий характер; преобразования второго выражения $\delta Q = dH + C_H dt$ могут быть получены из преобразований первого выражения путем замены произвольного температурного множителя $f(t)$ его частным значением $f(t) = 1$.

Рассмотрим адиабатический процесс изменения состояния любого тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии (s — условный индекс адиабатического процесса):

$$\delta Q = f(t)dY + C_Y dt = 0.$$

Отсюда:

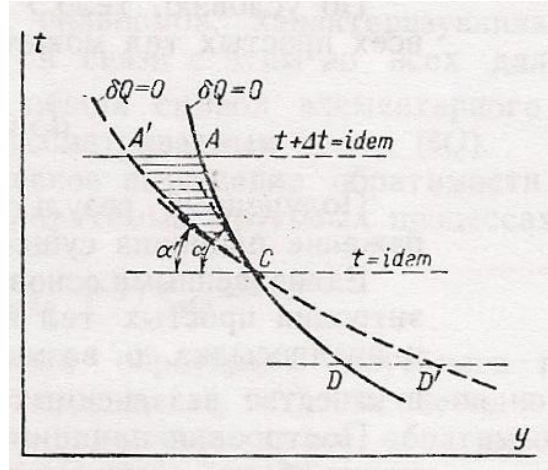
$$\left(\frac{\partial t}{\partial Y}\right)_s = -\frac{f(t)}{C_Y}.$$

В рамках первого начала термодинамики и теории обратимых круговых процессов теплоемкость C_Y процесса $Y = idem$ рассматривается как функция всех независимых переменных состояния рассматриваемой равновесной системы: $C_Y = C_Y(x_1, x_2, \dots, x_v)$,

На основе теоремы о несовместимости адиабаты и изотермы (следствие I основного постулата второго начала термостатики, §25) следует прежде всего сделать вывод, что координаты t, Y могут быть рассматриваемы как независимые переменные, в связи с чем эти переменные могут быть включены в состав независимых переменных рассматриваемой функции: $C_Y = C_Y(t, Y, x_1, x_2, \dots, x_{v-2})$.

Допустим, что через точку C (координаты состояния $t, Y, x_1, \dots, x_{v-2}$) в диаграмме $t - Y$ (фиг. 29) проходят две адиабаты — адиабата ACD , характеризующая неизменным значением переменных $x_1, x_2, \dots, x_{v-2}$ и адиабата $A'CD'$, в которой осуществляются произвольные изменения переменных $x_1, x_2, \dots, x_{v-2}$ при переходе от состояния C к состоянию A' и от C к D' . Совершенно очевидно, что адиабаты ACD и $A'CD'$ не могут пересекаться в рассматриваемой точке $(t, Y, x_1, x_2, \dots, x_{v-2})$, так как обе адиабаты имеют одинаковые значения функции C_Y (m — масштаб диаграммы $t - Y$):

$$-\left(\frac{\partial t}{\partial Y}\right)_s = -\frac{f(t)}{C_Y} = \varphi(t, Y, x_1, x_2, \dots, x_{v-2}) = m \operatorname{tg} \alpha = m \operatorname{tg} \alpha'.$$



Фиг. 29. Адиабата ACD в координатах $t - Y$.

Исключается также возможность касания адиабат ACD и $A'CD'$ в общей точке состояния системы C , так как подобная возможность противоречит утверждению (следствие I основного постулата второго начала термостатики, §25), что адиабаты, пересекающие какую-либо изотерму в двух различных точках (A, A' или D, D'), не могут иметь общей точки C .

Следовательно, если на адиабатическом пути AC координаты $x_1, x_2, \dots, x_{v-2}$ сохраняют неизменные значения, а на адиабатическом пути $A'C$ те же координаты $x_1, x_2, \dots, x_{v-2}$ произвольно изменяются, то и в этом случае адиабаты AC и $A'C$ в координатах $t - Y$ должны быть совмещены ($C_{Y,A} = -C_{Y,A'}$):

$$C_{Y,A} = C_{Y,C} + \frac{\partial C_Y}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial C_Y}{\partial Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_s \cdot \Delta t;$$

$$C_{Y,A'} = C_{Y,C} + \frac{\partial C_Y}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial C_Y}{\partial Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_s \cdot \Delta t + \sum_{i=1}^{i=v-2} \frac{\partial C_Y}{\partial x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \right)_s \cdot \Delta t;$$

$$C_{Y,A'} - C_{Y,A} = \sum_{i=1}^{i=v-2} \frac{\partial C_Y}{\partial x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \right)_s \cdot \Delta t = 0.$$

Отсюда, в силу независимости приращений переменных $x_1, x_2, \dots, x_{v-2}$, находим

$$\frac{\partial C_Y}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, v - 2.$$

Это значит, что значения функции C_Y и направление касательной в координатах $t - Y$ в любой точке адиабаты вполне определяются значениями координат этой точки (t, Y) :

$$C_Y = C_Y(t, Y); \quad \left(\frac{\partial t}{\partial Y} \right)_s = - \frac{f(t)}{C_Y} = -\varphi(t, Y), \quad (\text{и-1})$$

Отсюда непосредственно следует, что исходное выражение теплообмена $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**})$ для любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии $[\delta Q = f(t)dY + C_Y dt]$, приводится к виду *дифференциального бинома*, а в этом случае всегда существуют интегрирующие делители (τ) :

$$\delta Q = f(t)dY + C_Y(t, Y)dt = \tau dZ. \quad (\text{к-1})$$

Полученный вывод (к-1) является первым решающим результатом построений принципа существования абсолютной температуры и энтропии по схеме *I*.

Далее рассмотрим систему двух тел (I, II) , находящихся в тепловом равновесии $(t_I = t_{II} = t)$. Количество тепла, полученное системой в каком-либо обратимом элементарном термодинамическом процессе, равно алгебраической сумме количеств тепла, полученных в этом процессе каждым из тел системы:

$$\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II},$$

$$\delta Q_I = f(t)dY' + C_Y'(t, Y')dt,$$

$$\delta Q_{II} = f(t)dY'' + C_Y''(t, Y'')dt.$$

Отсюда дифференциальный трехчлен, характеризующий обратимый теплообмен равновесной системы тел *I* и *II* (температура теплового равновесия тел, являющаяся их общей независимой переменной, измерена в исходной температурной шкале, являющейся общей закономерной температурной шкалой тел *I* и *II*):

$$\delta Q = (C_Y' + C_Y'')dt + f(t)dY' + f(t)dY'' = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 \quad (\text{л-1})$$

Вместе с тем выражение обратимого теплообмена рассматриваемой равновесной системы может быть приведено к виду дифференциального бинома (к-1):

$$\delta Q = f(t)dY + C_Y(t, Y)dt = \tau dZ.$$

Следовательно, должно выполняться единственное условие (§ 24) интегрируемости дифференциального трехчлена, характеризующего обратимый теплообмен рассматриваемой равновесной системы тел *I* и *II*:

$$X_1 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_2} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_3} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right) = 0. \quad (\text{м-1})$$

Заменяем:

$$x_1 = t; \quad x_2 = Y'; \quad x_3 = Y'';$$

$$X_1 = C_Y' + C_Y''; \quad X_2 = X_3 = f(t)$$

И далее:

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial Y'} (C_Y' + C_Y'') = \frac{\partial}{\partial Y'} C_Y'(t, Y') + \frac{\partial}{\partial Y'} C_Y''(t, Y'') = \left(\frac{\partial C_Y'}{\partial Y'} \right)_t;$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial Y''} (C_Y' + C_Y'') = \frac{\partial}{\partial Y''} C_Y'(t, Y') + \frac{\partial}{\partial Y''} C_Y''(t, Y'') = \left(\frac{\partial C_Y''}{\partial Y''} \right)_t;$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial x_1} = \frac{\partial X_3}{\partial x_1} = \frac{df(t)}{dt} = f'(t);$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial x_3} = \frac{df(t)}{\partial Y''} = 0; \quad \frac{\partial X_3}{\partial x_2} = \frac{df(t)}{\partial Y'} = 0.$$

Соответственно упрощается условие (м-1) существования интегрирующего делителя дифференциального трехчлена (л-1) характеризующего теплообмен равновесной системы тел *I* и *II*:

$$f(t) \left[\frac{df(t)}{dt} - \left(\frac{\partial C_Y''}{\partial Y''} \right)_t \right] + f(t) \left[\left(\frac{\partial C_Y'}{\partial Y'} \right)_t - \frac{df(t)}{dt} \right] = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial C_Y'}{\partial Y'} \right)_t = \left(\frac{\partial C_Y''}{\partial Y''} \right)_t.$$

Единственной общей независимой переменной состояния тел *I* и *II* является температура их теплового равновесия (t) , поэтому должно быть принято:

$$\left(\frac{\partial C_Y'}{\partial Y'} \right)_t = \left(\frac{\partial C_Y''}{\partial Y''} \right)_t = \left(\frac{\partial C_Y}{\partial Y} \right)_t = \alpha(t); \quad (\text{н-1})$$

$$C_Y(t, Y) = \int \alpha(t) dY + \beta(t) = \alpha(t)Y + \beta(t); \quad (o-l)$$

$$\delta Q = f(t)dY + [\alpha(t)Y + \beta(t)]dt = \tau dZ. \quad (п-l)$$

Итак, выражение приведенного теплообмена ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$) для любого тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии, преобразовано к виду дифференциального бинома, в котором одна из независимых переменных (Y) представлена в линейной форме. Этот вывод (п-l) является вторым решающим результатом построений принципа существования абсолютной температуры и энтропии по схеме I. Последующие преобразования имеют лишь формально математический характер.

Вводим в расчеты S — функцию (λ, μ — произвольные функции температуры):

$$Y = \lambda(t)S + \mu(t). \quad (p-l)$$

Соответственно получим:

$$\begin{aligned} \delta Q &= f(t)dY + [\alpha(t)Y + \beta(t)]dt = \\ &= f(t)\lambda(t)dS + [f(t)\lambda'(t) + \alpha(t)\lambda(t)]Sdt + [f(t)\mu'(t) + \alpha(t)\mu(t) + \beta(t)]dt \end{aligned} \quad (c-l)$$

Используя право свободного выбора вспомогательных функций $\lambda(t)$ и $\mu(t)$ приравняем нулю последние слагаемые полученного равенства (с-l):

$$\delta Q = f(t)\lambda(t)dS = \tau(t)dS \quad (т-l)$$

В дальнейшем S — функции присваивается наименование *энтропии*, а первичному интегрирующему делителю $\tau(t)$, зависящему лишь от температуры и являющемуся единственным (§24), — наименование *абсолютной температуры* $\tau(t) = T$:

$$\delta Q = TdS \quad (y-l)$$

Тот же результат (y-l) может быть получен при рассмотрении условий интегрируемости дифференциального бинома (п-l):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{f(t)}{\tau} \right] = \frac{\partial}{\partial Y} \left[\frac{\alpha(t)Y + \beta(t)}{\tau} \right]$$

или

$$\frac{df(t)}{dt} - \frac{f(t)}{\tau} \frac{d\tau}{dt} = \alpha(t) - \frac{\alpha(t)Y + \beta(t)}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial Y}.$$

Общий интеграл этого дифференциального уравнения $\tau = \tau(t)\psi(Z)$; из соответствующего общего решения $\delta Q = \tau dZ = \tau(t)\psi(Z)dZ$, получаем математическое выражение принципа существования абсолютной температуры и энтропии $\delta Q = TdS$.

Принцип существования абсолютной температуры и энтропии идеальных газов, подчиняющихся уравнению Клапейрона $P\vartheta = RT'$ и закону Джоуля $u = u(t)$, устанавливается без привлечения утверждений, составляющих содержание постулатов второго начала термостатики:

$$\delta q = C_{\vartheta}(T')dT' + APd\vartheta = C_{\vartheta}(T')dT' + ART' \frac{d\vartheta}{\vartheta};$$

$$\frac{\delta q}{T'} = C_{\vartheta}(T')d \ln T' + ARd \ln \vartheta = mds.$$

Сопоставление полученного результата ($\delta q = mT'ds$) и основного выражения второго начала термостатики $\delta q = Tds$ приводит к выводу, что абсолютные температуры термодинамической шкалы (T) и шкалы идеального газа ($T' = \frac{P\vartheta}{R}$) пропорциональны ($T = mT'$) и могут быть приняты равными ($T = T'$).

Схема II. Используя математическое определение обратимости превращений тепла и работы в обратимых круговых процессах, $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$ получим, как и в случае схемы I, следующее общее выражение обратимого теплообмена равновесных систем:

$$\delta Q = f(t)dY + C_Y dt \quad (\text{a-II})$$

Далее, переходим к рассмотрению обратимого кругового процесса Карно в координатах $t = Y$ (фиг. 30):

$$\underline{t_1 = idem;} \quad |Q_1| = \int_1^2 f(t)dY = f(t_1) \int_1^2 dY = f(t_1)(Y_2 - Y_1);$$

$$\underline{t_2 = idem;} \quad |Q_2| = \int_3^4 f(t)dY = f(t_2) \int_3^4 dY = f(t_2)(Y_3 - Y_4).$$

По теореме Карно должно быть принято, что соотношение количеств отведенного и подведенного тепла в обратимом круговом процессе зависит лишь от температур внешних источников (следствие II основного постулата второго начала термостатики, §25):

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \frac{Y_3 - Y_4}{Y_2 - Y_1} = \varphi(t_2, t_1) \quad (\text{б-II})$$

Соотношения в адиабатических процессах $\delta Q = 0$ рассматриваемого цикла Карно:

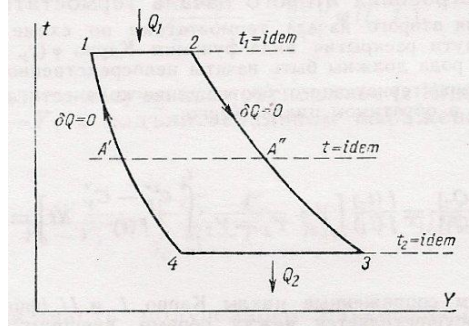
$$\delta Q = f(t)dY + C_Y dt = 0;$$

$$dY = -\frac{C_Y}{f(t)} dt.$$

Адиабата 2-3 (Y'', C_Y'' — текущие значения Y — функции и теплоемкости C_Y на адиабате 2-3):

$$dY'' = -\frac{C_Y''}{f(t)} dt;$$

$$Y_3 - Y_2 = -\int_{t_1}^{t_2} \frac{C_Y''}{f(t)} dt = \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y''}{f(t)} dt. \quad (B-II)$$



Фиг. 30. Цикл Карно в координатах $t - Y$.

Адиабата 4-1 (Y', C_Y' — текущие значения Y — функции и теплоемкости C_Y на адиабате 4-1):

$$dY' = -\frac{C_Y'}{f(t)} dt;$$

$$Y_4 - Y_1 = -\int_{t_1}^{t_2} \frac{C_Y'}{f(t)} dt = \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'}{f(t)} dt. \quad (Г-II)$$

Разность приращений Y — функций на изотермах $t_2 = idem$ и $t_1 = idem$:

$$\Delta Y = (Y_3 - Y_4) - (Y_2 - Y_1) = (Y_3 - Y_2) - (Y_4 - Y_1) = \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'' - C_Y'}{f(t)} dt.$$

Соотношение приращений Y — функций на тех же изотермах:

$$\frac{Y_3 - Y_4}{Y_2 - Y_1} = 1 + \frac{\Delta Y}{Y_2 - Y_1} = 1 + \frac{1}{Y_2 - Y_1} \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'' - C_Y'}{f(t)} dt.$$

Соотношение количеств отведенного и подведенного тепла в обратимом цикле Карно

1-2-3-4-1 [преобразование исходного соотношения (б-II)]:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \cdot \frac{Y_3 - Y_4}{Y_2 - Y_1} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \left[1 + \frac{1}{Y_2 - Y_1} \int_{t_2}^{t_1} \frac{c_Y'' - c_Y'}{f(t)} dt \right] = \varphi(t_2, t_1). \quad (\text{д-II})$$

Разность расстояний между адиабатами $\Delta Y = (Y_3 - Y_4) - (Y_2 - Y_1)$ как разность отрезков изотерм $t_2 = idem$ и $t_1 = idem$ между этими адиабатами:

$$\frac{\Delta Y}{Y_2 - Y_1} = \frac{1}{Y_2 - Y_1} \int_{t_2}^{t_1} \frac{c_Y'' - c_Y'}{f(t)} dt = \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \varphi(t_2, t_1) - 1. \quad (\text{е-II})$$

Расстояние между адиабатами на изотерме $t_1 = idem(Y_2 - Y_1)$ рассматривается в дальнейшем как любая заданная или принятая величина, определяющая положение адиабат, в связи с чем эта разность может быть введена под знак интеграла (е-II):

$$\frac{\Delta Y}{Y_2 - Y_1} = \int_{t_2}^{t_1} \frac{c_Y'' - c_Y'}{Y_2 - Y_1} \cdot \frac{dt}{f(t)} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \varphi(t_2, t_1) - 1 = \psi(t_2, t_1). \quad (\text{ж-II})$$

Рассмотрим обратимый цикл Карно $1 - 2 - A'' - A' - 1$ между изотермами $t_1 = idem$ и $t = idem$ (фиг. 30):

$$\frac{|Q|}{|Q_1|} = \varphi(t, t_1) = \frac{f(t)}{f(t_1)} \frac{Y'' - Y'}{Y_2 - Y_1}.$$

Отсюда относительная величина расстояния $(Y'' - Y')$ между рассматриваемыми адиабатами на изотерме $t = idem$:

$$\frac{Y'' - Y'}{Y_2 - Y_1} = \frac{f(t_1)}{f(t)} \varphi(t, t_1). \quad (\text{з-II})$$

Используем полученное соотношение (з-II) для исключения разности $Y_2 - Y_1$ в подынтегральном выражении (ж-II):

$$\frac{\Delta Y}{Y_2 - Y_1} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{c_Y'' - c_Y'}{Y'' - Y'} \cdot \frac{f(t_1)}{f(t)} \varphi(t, t_1) dt = \psi(t_2, t_1). \quad (\text{и-II})$$

Правая часть полученного равенства (и-II) есть функция граничных температур (t_2, t_1) ; следовательно, подынтегральное выражение левой части этого равенства есть функция температуры, измеренной в такой закономерной температурной шкале (t) , в которой функция Карно $\varphi(t, t_1)$ есть функция непрерывная:

$$\frac{c_Y'' - c_Y'}{Y'' - Y'} = \alpha(t) \quad (\text{к-II})$$

Отсюда

$$C_Y' - \alpha(t)Y' = C_Y'' - \alpha(t)Y'' = idem. \quad (\text{л- II})$$

Единственной общей независимой переменной состояния рассматриваемой равновесной термодинамической системы (рабочего тела цикла) в точках A' и A'' является температура ($t' = t'' = t$); это значит, что выражение $C_Y - \alpha(t)Y$, сохраняющее на изотерме ($t = idem$) неизменную величину, является функцией температуры (t):

$$C_Y - \alpha(t)Y = \beta(t). \quad (\text{м- II})$$

Соответственно может быть преобразовано исходное выражение обратимого теплообмена равновесных систем (а- II):

$$\delta Q = f(t)dY + C_Y dt = f(t)dY + [\alpha(t)Y + \beta(t)]dt. \quad (\text{н- II})$$

Последующие преобразования, до вывода общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии включительно ($\delta Q = TdS$), имеют формально математический характер и могут быть осуществлены так же, как и в построениях второго начала термостатики по схеме I.

Построения второго начала термостатики по схеме II могут быть направлены по пути раскрытия вида функции Карно $\varphi(t_2, t_1)$, причем преобразования этого рода должны быть начаты непосредственно после вывода уравнения (д- II), характеризующего соотношение количеств отведенного и подведенного тепла в обратимом цикле Карно:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)} \left[1 + \frac{1}{Y_2 - Y_1} \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'' - C_Y'}{f(t)} dt \right] = \varphi(t_2, t_1). \quad (\text{д})$$

Рассмотрим сопряженные циклы Карно I и II (фиг. 30): цикл Карно I ($1 - 2 - A'' - A' - 1$) осуществляется между первым внешним источником-нагревателем (t_1) и промежуточным источником-холодильником (t), а цикл Карно II ($A' - A'' - 3 - 4 - A'$) между промежуточным источником-нагревателем (t) и вторым внешним источником-холодильником (t_2); количество тепла (Q), переданное в цикле Карно I промежуточному источнику-холодильнику (t), рассматривается в цикле Карно II как полученное от того же промежуточного источника (t), но уже играющего роль нагревателя.

Сопряженные циклы Карно I и II могут быть рассматриваемы в целом как один объединенный цикл Карно I + II осуществляемый между данными внешними источниками-нагревателем (t_1) и холодильником (t_2).

Функции Карно для циклов I, II и I + II:

$$\text{Цикл I} \quad \frac{|Q|}{|Q_1|} = \varphi_1(t, t_1).$$

$$\text{Цикл II} \quad \frac{|Q_2|}{|Q|} = \varphi_2(t_2, t).$$

$$\text{Цикл I + II} \quad \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1)$$

Заменяем:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q|} \cdot \frac{|Q|}{|Q_1|}.$$

Соответственно формулируется уравнение связи функций Карно для рассматриваемых обратимых круговых процессов $(I, II, I + II)$:

$$\varphi(t_2, t_1) = \varphi_2(t_2, t) \varphi_1(t, t_1)$$

или

$$\ln \varphi(t_2, t_1) = \ln \varphi_2(t_2, t) + \ln \varphi_1(t, t_1) \quad (e)$$

Температура промежуточного источника (t) может иметь любые значения:

$t_1 > t > t_2$ — машины I и II — тепловые двигатели;

$t_1 > t_2 > t$ — машина I — тепловой двигатель, машина II — холодильная машина;

$t > t_1 > t_2$ — машина I — холодильная машина, машина II — тепловой двигатель.

На этом основании температура промежуточного источника (t) рассматривается как переменная величина, которая может иметь любые значения.

Далее полагаем, что функции Карно (φ) есть *непрерывные функции* в принятой исходной температурной шкале (t) , что дает право дифференцировать правую и левую части уравнения связи логарифмов функций Карно (e) по температуре промежуточного источника (t) :

$$\frac{\partial \ln \varphi(t_2, t_1)}{\partial t} = \frac{\partial \ln \varphi_2(t_2, t)}{\partial t} + \frac{\partial \ln \varphi_1(t, t_1)}{\partial t}.$$

Левая часть полученного уравнения равна нулю, так как функция Карно $\varphi(t_2, t_1)$ для объединяющего цикла $I + II$ не зависит от температуры промежуточного источника (t) :

$$\frac{\partial \ln \varphi_2(t_2, t)}{\partial t} + \frac{\partial \ln \varphi_1(t, t_1)}{\partial t} = 0$$

или

$$\frac{\partial \ln \varphi_2(t_2, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \ln \varphi_1(t, t_1)}{\partial t}.$$

Функции Карно $\varphi_1(t, t_1)$ и $\varphi_2(t_2, t)$ имеют лишь одну общую переменную — температуру промежуточного источника (t) , поэтому должно быть принято следующее развитие полученного результата:

$$\frac{\partial \ln \varphi_2(t_2, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \ln \varphi_1(t, t_1)}{\partial t} = \alpha(t); \quad (ж)$$

$$\ln \varphi_2(t_2, t) = \int \alpha(t) dt + \ln \tau(t_2); \quad (з)$$

$$\ln \varphi_1(t, t_1) = - \int \alpha(t) dt + \ln \psi(t_1). \quad (и)$$

Подставляем полученные результаты (з), (и) в исходное соотношение (e):

$$\ln \varphi(t_2, t_1) = \ln \varphi_2(t_2, t) + \ln \varphi_1(t, t_1) = \ln \tau(t_2) + \ln \psi(t_1).$$

или

$$\varphi(t_2, t_1) = \varphi_2(t_2, t) \varphi_1(t, t_1) = \tau(t_2) \psi(t_1) \quad (\kappa)$$

Используем исходный вывод (схема I) о невозможности обратимого превращения тепла в работу и работы в тепло в условиях теплового равновесия внешних источников ($\eta_{tt} = 0$):

$$1 - \eta_{tt} = \varphi(t, t) = \tau(t) \psi(t) = 1$$

или

$$\psi(t) = \frac{1}{\tau(t)}. \quad (\lambda)$$

Соответственно формулируются математические выражения функции Карно и к. п. д. обратимых тепловых машин (169), (169 а):

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1) = \frac{\tau(t_2)}{\tau(t_1)} = \frac{T_2}{T_1}; \quad (\mu)$$

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{н})$$

Подставляем полученное выражение функции Карно (м) в исходное выражение этой функции (д), причем произвольную температурную функцию $f(t)$ принимаем тождественно равной термодинамической температуре $\tau(t) = T$:

$$f(t) = \tau(t) = T; \quad (\text{о})$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \left[1 + \frac{1}{Y_2 - Y_1} \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'' - C_Y'}{f(t)} dt \right] = \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{п})$$

Отсюда:

$$\int_{t_2}^{t_1} \frac{C_Y'' - C_Y'}{T} dt = 0$$

И далее:

$$C_Y'' - C_Y'.$$

Единственной общей независимой переменной теплоемкостей C_Y' и C_Y'' является температура (t) , поэтому должно быть принято:

$$C_Y = \beta(t), \quad (\text{р})$$

$$\delta Q = f(t) dY + C_Y dt = T dY + \beta(t) dt. \quad (\text{с})$$

Вводим в расчеты S — функцию:

$$dS = dY + \frac{\beta(t)}{T} dt. \quad (\text{т})$$

Сопоставляем последние соотношения (с), (т):

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

Полученный результат (у) является математическим выражением принципа существования абсолютной температуры (T) и энтропии (S) равновесных систем.

Схема III. Построения второго начала термостатики на основе теоремы теплового равновесия тел (следствие III основного постулата второго начала термостатики) имеют наиболее общий характер, так как математическое выражение этой теоремы (§ 25) может быть распространено на любые равновесные процессы изменения состояния тел — обратимые и необратимые.

Рассмотрим адиабатически изолированную ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$) систему тел I и II (фиг. 26), находящихся в тепловом равновесии. Тело I является любым исследуемым телом или системой тел, находящихся в тепловом равновесии, а тело II — контрольное тело, для выражений теплообмена которого ранее установлено существование интегрирующего делителя $\tau(t)$, зависящего лишь от температуры.

Если математическое выражение принципа существования энтропии известно лишь для условий обратимого изменения состояния контрольного тела (II), то в последующих построениях по схеме III (фиг. 26) должно быть принято, что контрольное тело (II) совершает обратимые процессы, но при этом исследуемое тело (I) совершает любые равновесные процессы — обратимые или необратимые, заданные любым контуром или точками (A, B, C и др. — фиг. 26). Таким путем достигается обобщение любого частного выражения принципа существования энтропии (простейшие термодинамические системы, обратимые процессы) до уровня второго начала термостатики, как общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии для любых равновесных систем в условиях любых термодинамических процессов — обратимых и необратимых.

Термически сопряженные тела I и II могут проходить разнообразные пути изменения состояния, когда к этим телам извне подводится (или отводится) механическая работа, а между телами I и II , находящимися в тепловом равновесии, осуществляется обратимый теплообмен (фиг. 26):

$$t_I = t_{II} = t; \quad (a-III)$$

$$\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = 0. \quad (б-III)$$

Слагаемые уравнения (б- III) теплового баланса системы тел I и II могут быть разделены на любую функцию температуры системы, в частности на функцию $\tau = \tau(t)$, являющуюся интегрирующим делителем выражений теплообмена контрольного тела II ($\delta Q_{II} = \tau dS_{II}$):

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t)} + \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t)} = \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \quad (в-III)$$

Тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно (теорема теплового равновесия тел, § 25), поэтому каждое из слагаемых суммы отнесенных теплот (в-III) можно интегрировать по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \quad (\text{г-III})$$

Второй интеграл, как интеграл по замкнутому контуру полного дифференциала S — функции состояния тела II , тождественно равен нулю:

$$\oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = \oint dS_{II} = 0. \quad (\text{д- III})$$

Это значит, что и первый интеграл по замкнутому контуру также тождественно равен нулю:

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} = 0. \quad (\text{е-III})$$

Отсюда следует, что подынтегральное выражение рассматриваемого интеграла (е-III) есть полный дифференциал функции состояния исследуемого тела I и что интегрирующий делитель $\tau(t)$ является одинаковым (одинаково выражается в зависимости от температуры) для обоих тел, т. е. обладает свойствами универсальности — независимости от природы тел:

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} = dS_I. \quad (\text{ж- III})$$

По условию, тело I есть любое тело или система тел, находящихся в тепловом равновесии, а физические свойства тел I и II независимы, поэтому полученный результат (ж- III) может быть распространен на все процессы изменения состояния любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии:

$$\delta Q = \tau(t)dS. \quad (\text{з-III})$$

Рассмотрим элементарный обратимый круговой процесс, в котором тепло сообщается рабочему телу при температуре t_1 и отводится при температуре t_2 :

$$\eta_{\text{обп}} = \frac{|A\delta L|}{|\delta Q_1|} = \frac{|\delta Q_1| - |\delta Q_2|}{|\delta Q_1|}; \quad (\text{и-III})$$

$$|\delta Q_1| = \tau(t_1) \cdot |dS_1| \quad (\text{к-III})$$

$$|\delta Q_2| = \tau(t_2) \cdot |dS_2| \quad (\text{л- III})$$

где $|\delta Q_1|$ — количество тепла, полученное рабочим телом от нагревателя;

$|\delta Q_2|$ — количество тепла, переданное рабочим телом холодильнику;

$|dS_i|$ — абсолютная величина изменения S — функции состояния рабочего тела в процессе сообщения (dS_1) и отъема (dS_2) тепла.

Адиабаты S и $S + dS$, в интервале которых происходят сообщение и отъем тепла на изотермах t_1 и t_2 не пересекаются (следствие I основного постулата второго начала термостатики: адиабаты в координатах $\tau - Z$ или $\tau - S$ — параллельные линии, фиг. 28), поэтому должно быть принято, что алгебраическая сумма приращений энтропии на изотермах сообщения и отъема тепла равна нулю ($dS_1 + dS_2 = 0$), т. е. рассматриваемые приращения энтропии равны по абсолютной величине и имеют различные знаки: $|dS_1| = |dS_2|$.

Таким образом, приходим к следующему выражению к. п. д. рассматриваемого обратимого кругового процесса:

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} = 1 - \frac{\tau(t_2)}{\tau(t_1)}. \quad (\text{м-III})$$

Выбор температуры нагревателя (t_1) подчиним единственному условию $\tau(t_1) \neq 0$. Далее, допустим что температура холодильника (t_2) выбрана так, что соответствующий интегрирующий делитель обращается в нуль: $\tau(t_2) = 0$; при этом к. п. д. обратимого кругового процесса ($\eta_{\text{обр}}$) равен единице, а холодопроизводительность того же кругового процесса ($\chi_{\text{обр}}$) обращается в нуль (§ 21):

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{\tau(t_2)}{\tau(t_1)} = 1; \quad (\text{н-III})$$

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{1}{\eta_{\text{обр}}} - 1 = 0. \quad (\text{о-III})$$

Полученные результаты (н-III), (о-III) равносильны утверждению о возможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу $\eta_{\text{обр}} = 1$; $\delta Q_1 \rightarrow A\delta L$ и работы в тепло ($\chi_{\text{обр}} = 0$; $A\delta L \rightarrow \delta Q_1$), что противоречит исходному постулату второго начала термостатики (§ 25).

Итак, мы приходим к весьма важному заключительному выводу: если интегрирующий делитель $\tau(t)$ имеет хоть одно положительное значение $\tau(t_1) > 0$ (это условие может быть принято по соглашению как исходное определение знака приращений S — функции при подводе и отводе тепла в окрестности рассматриваемого состояния t_1, S_1 рабочего тела), то при всех температурах, достижимых путем обратимого процесса, интегрирующий делитель $T = \tau(t)$ выражений приведенного теплообмена любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$), сохраняет положительные значения, одинаковые для всех тел, находящихся в тепловом равновесии; интегрирующему

делителю $T = \tau(t)$, значения которого составляют непрерывную последовательность положительных величин, воспроизводящих вполне объективную термодинамическую температурную шкалу, не зависящую от природы термометрических тел, присваивается наименование *абсолютной температуры* (принцип существования абсолютной температуры):

$$T = \tau(t). \quad (179)$$

Шкала T называется *абсолютной термодинамической температурной шкалой*; та же шкала с произвольно смещенным началом отсчета в дальнейшем называется практической термодинамической температурной шкалой (t), например, международная стоградусная ($^{\circ}\text{C}$) шкала (табл. 1):

$$t = T - T_0. \quad (179 \text{ a})$$

Принцип существования абсолютной температуры (179) является единственным бесспорным основанием построения температурных шкал; до получения этого вывода измерения температур можно было осуществлять лишь на базе использования условных эмпирических температурных шкал (например, шкала ртутного термометра, шкала водородного термометра и т. п.); единственно достоверным могло считаться лишь утверждение (определение) о равенстве температур тел, находящихся в тепловом равновесии (§2, термин XIV).

Далее принимается, как определение, что *термодинамическая функция состояния*, полный дифференциал которой для всех равновесных систем равен отношению

элементарного количества тепла, характеризующего приведенный теплообмен ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$), к абсолютной температуре системы (T), получает наименование S — функции или *энтропии*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T}. \quad (180)$$

Конечные изменения энтропии тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, определяются путем интегрирования дифференциальных выражений энтропии (180):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T}. \quad (180 \text{ a})$$

Выражения полного дифференциала (180) и конечного приращения (180 а) энтропии являются основными математическими выражениями второго начала термостатики (принципа существования энтропии и абсолютной температуры), причем эти математические выражения второго начала термостатики неизменно формулируются как равенства для обратимых и необратимых процессов соответственно обобщенному выражению теплообмена как суммы

внешнего и внутреннего теплообмена (приведенный теплообмен $Q = Q^* + Q^{**}$).

Математические выражения принципа существования энтропии классической термодинамики формулируются как равенства лишь в условиях обратимых процессов:

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}^*}{T} \quad (181)$$

$$(S_2 - S_1)_{\text{обр}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}^*}{T}. \quad (181 \text{ a})$$

Совершенно очевидно, что выражения принципа существования энтропии для обратимых процессов могут быть рассматриваемы всего лишь как частные выражения второго начала термостатики (основное условие $\delta Q^{**} = 0$).

Координаты абсолютная температура — энтропия ($T - S$) имеют наиболее общий характер: адиабата ($S = idem$) и изотерма ($T = idem$) несовместимы (следствие I основного постулата второго начала термостатики); *следовательно, в координатах $T - S$ могут быть исследованы любые процессы изменения состояния равновесных систем.*

Второе начало термостатики приводит к весьма важным следствиям, из которых наибольшее значение имеют группы дифференциальных соотношений термодинамики (гл.9); некоторые простейшие следствия могут быть получены непосредственно из основного математического выражения второго начала термостатики ($\delta Q = TdS$).

Следствие I. Координаты абсолютная температура — энтропия ($T - S$) являются универсальными (не зависящими от природы тел) координатами термодинамического теплообмена любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии.

Количество тепла, характеризующее термодинамический теплообмен (теплообмен рабочего тела $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$, измеряется в координатах $T - S$ величиной площади между линией процесса (1 — 2) и осью S (фиг. 31), причем знак теплообмена рассматриваемого тела ($\delta Q = TdS$) определяется направлением изменения энтропии этого тела: возрастание энтропии тела характеризует подвод тепла к телу ($dS > 0$; $\delta Q > 0$), а уменьшение энтропии — отвод тепла ($dS < 0$; $\delta Q < 0$):

$$Q_{1,2} = \int_1^2 TdS = T_m \int_1^2 dS = T_m (S_2 - S_1), \quad (182)$$

$$Q_{1,2}^* = Q_{1,2} - Q_{1,2}^{**} = \int_1^2 TdS - Q_{1,2}^{**}. \quad (182 \text{ a})$$

Выражения теплообмена в координатах $T - S$ аналогичны общим выражениям термодинамической работы:

$$\text{Работа} \quad \delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i;$$

$$L_{1,2} = \sum_{i=1}^{i=n} \int_1^2 F_i dx_i.$$

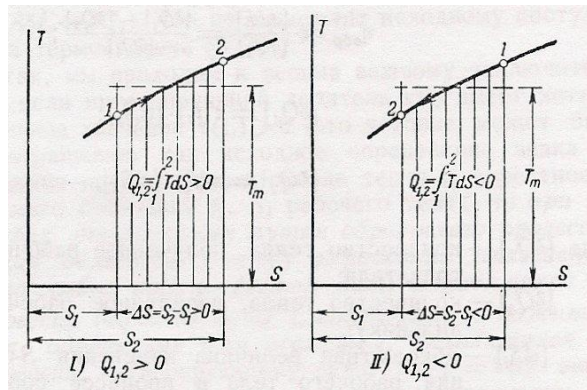
Теплообмен

$$\delta Q = T dS;$$

$$Q_{1,2} = \int_1^2 T dS.$$

Элементарная работа ($\delta L_i = F_i dx_i$) выражается как произведение обобщенной силы (F_i) на приращение деформационной координаты (dx_i), а теплообмен ($\delta Q = T dS$) — как произведение абсолютной температуры (T) на изменение энтропии (dS); следовательно, *всякое энергетическое воздействие на тела (работа, теплообмен) определяется как произведение обобщенной силы на изменение деформационной координаты*, причем в случае теплового воздействия роль обобщенной силы играет абсолютная температура (T), а роль деформационной координаты — энтропия (S).
Следствие II: Адиабатический процесс $\delta Q = 0$ любых тел и систем тел находящихся в тепловом равновесии, является (также и изоэнтропийным процессом ($S = idem$)). Из рассмотрения основного выражения второго начала термостатики для любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии ($\delta Q = T dS$), непосредственно следует, что в адиабатическом процессе этих тел и систем тел ($\delta Q = 0$) энтропия сохраняет неизменный уровень ($T \neq 0$; $dS = 0$):

$$S = idem. \quad (183)$$



Фиг. 31. Сообщение и отъем тепла
в термодинамических процессах (координаты $T — S$).

В наиболее общем случае системы тел, не находящихся в тепловом равновесии ($T_i \neq T_j$), понятия адиабатического ($\delta Q = 0$) и изоэнтروпийного ($S = idem$) процессов не совпадают.

Адиабатические процессы изменения состояния любых тел и систем тел $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$ в общем случае протекают с внешним теплообменом, компенсирующим необратимые процессы превращений тепла и работы ($\delta Q^{**} = \sum \delta Q_i^{**} = A\delta L^{**}$):

$$\delta Q^* = \delta Q - \delta Q^{**} = -\delta Q^{**} = -A\delta L^{**}. \quad (183 \text{ а})$$

В частности, в условиях необратимого превращения работы в тепло (трение, электронагрев: $\delta Q^{**} = A\delta L^{**} > 0$, адиабатическое изменение состояния тела или системы тел обеспечивается *отводом* тепла $\delta Q^* = -\delta Q^{**} < 0$, компенсирующим внутренний теплообмен (183 а).

Термодинамический процесс, в котором исключен внешний теплообмен (δQ^*), в дальнейшем мы будем называть *внешнеадиабатическим процессом*:

$$\delta Q^* = 0; \quad (184)$$

Представление об адиабатическом процессе впервые возникает в связи с исследованиями термодинамических процессов в рамках первого начала термодинамики (гл. 4). Очевидно, после введения понятия приведенного теплообмена $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$ и соответствующего обобщения математического выражения первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + A\delta L = \sum X_i dx_i$) было совершенно естественно называть адиабатическим процессом такой процесс, в котором равен нулю приведенный теплообмен ($\delta Q = 0$); введение понятия внешнеадиабатического процесса ($\delta Q^* = 0$) в качестве основного понятия не могло бы быть оправдано, так как величина внешнего теплообмена (δQ^*) не входит в обобщенные выражения первого начала термодинамики. Понятие внешнеадиабатического процесса приобретает расчетный смысл лишь в условиях обратимых процессов ($\delta Q = \delta Q_{обр}^*$), однако в этом случае понятие внешнеадиабатического процесса не является самостоятельным, так как *понятия внешнеадиабатического ($\delta Q^* = 0$) адиабатического $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$ и изоэнтروпийного ($S = idem$) процессов совпадают в условиях обратимого течения процессов изменения состояния любых тел и систем тел ($\delta Q_{обр}^* = 0$; $S = idem$).*

В классической термодинамике понятия «теплообмен» и «внешний теплообмен» отождествляются и, соответственно, адиабатическим процессом называется внешнеадиабатический процесс, а изоэнтропийным процессом — обратимый адиабатический процесс.

Следствие III. Коэффициент полезного действия термодинамического цикла тепловых машин не зависит от вида цикла и природы рабочего тела цикла и вполне определяется лишь в зависимости от соотношения средних абсолютных температур

рабочего тела в процессах сообщения и отъема тепла.

Термодинамическим циклом в дальнейшем называется *обратимый круговой процесс рабочего тела тепловой машины*, т.е. такой равновесный круговой процесс изменения состояния тела, в котором исключены необратимые потери рабочего процесса тепловых машин ($L^* = L$; $Q = Q^*$), но равенство температур рабочего тела и внешних источников (нагреватель, холодильник) не является обязательным, так как рассматривается лишь изменение состояния рабочего тела термодинамического цикла (§ 21).

Работа и количество тепла измеряются в координатах $T—S$ (фиг. 32) величинами соответствующих площадей (следствие I второго начала термостатики):

$$|Q_1| = \text{пл. } 1 - A - 2 - 2' - 1' - 1; \quad (185)$$

$$|Q_2| = \text{пл. } 2 - B - 1 - 1' - 2' - 2; \quad (185 \text{ а})$$

$$|AL_t| = |Q_1| - |Q_2| = \text{пл. } 1 - A - 2 - B - 1. \quad (185 \text{ б})$$

В круговом процессе изменений состояния тела интегралы по замкнутому контуру всех функций состояния тела обращаются в нуль (§ 2, термин XIX):

$$\oint dZ = 0; \quad Z = T, U, S \text{ и т. п.}$$

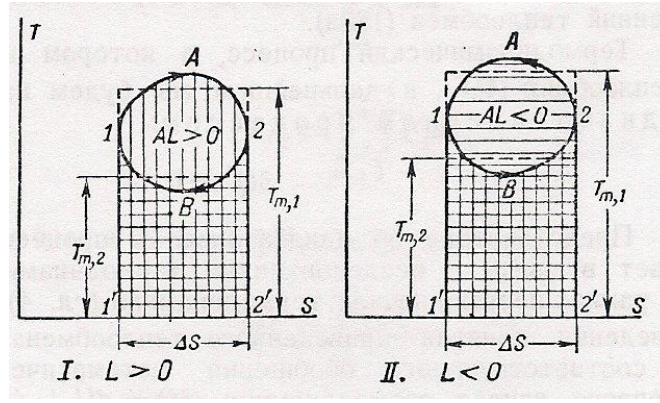
Отсюда непосредственно следует, что увеличение энтропии рабочего тела в процессах сообщения тепла (ΔS_1) и уменьшение энтропии рабочего тела при отводе тепла (ΔS_2) в термодинамических циклах равны по абсолютной величине (фиг.32):

$$|\Delta S_1| = |\Delta S_2| = |\Delta S|.$$

Абсолютные величины полученного и отданного рабочим телом тепла в термодинамическом цикле тепловой машины ($Q = Q^*$):

$$|Q_1| = \left[\int_{1A2} T_1 dS \right] = T_{m,1} |\Delta S|;$$

$$|Q_2| = \left[\int_{2B1} T_2 dS \right] = T_{m,2} |\Delta S|.$$



Фиг. 32. Термодинамические циклы тепловых машин (координаты $T — S$).

Коэффициент полезного действия (η_t) и холодопроизводительность (χ_t) любого термодинамического цикла тепловых машин ($T_{m,1}$) — средняя абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена Q_1 ; $T_{m,2}$ — средняя абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена Q_2):

$$\eta_t = \frac{|AL_t|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}}; \quad (186)$$

$$\chi_t = \frac{|Q_2|}{|AL_t|} = \frac{T_{m,2}}{T_{m,1} - T_{m,2}}, \quad (186 \text{ а})$$

$$\eta_t(\chi_t + 1) = \frac{T_{m,1} - T_{m,2}}{T_{m,1}} \left(\frac{T_{m,2}}{T_{m,1} - T_{m,2}} + 1 \right) = 1; \quad (186 \text{ б})$$

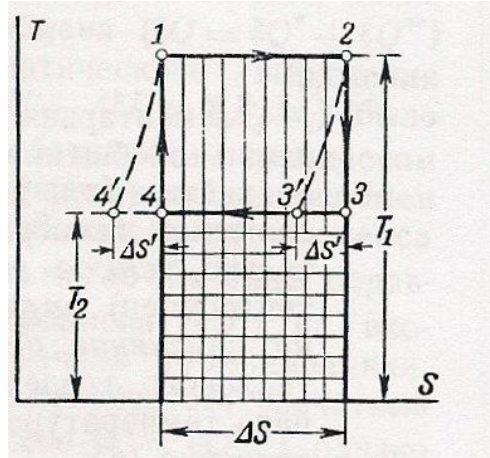
$$T_{m,i} = \frac{1}{S_2 - S_1} \int_1^2 T_i dS; \quad i = 1, 2. \quad (186 \text{ в})$$

В термодинамическом цикле $n - T$ с полной регенерацией тепла и, в частности, в термодинамическом цикле Карно (табл. 11) весь внешний теплообмен ($Q = Q^*$) осуществляется на изотермах T_1 и T_2 рабочего тела (фиг. 33), поэтому выражения к. п. д. и холодопроизводительности этих термодинамических циклов в условиях применения любого рабочего тела вполне определяются в зависимости от соотношения соответствующих постоянных абсолютных температур (T_1 — абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена с нагревателем, T_2 — абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена с холодильником):

$$\eta_t = \frac{|AL_1|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad (187)$$

$$\chi_t = \frac{|Q_2|}{|AL_t|} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}; \quad (187 \text{ а})$$

$$(\chi_t + 1)\eta_t = \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} + 1\right) \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1. \quad (187 \text{ б})$$



Фиг. 33. Цикл Карно и цикл $n - T$ с полной регенерацией тепла.

Выражения к. п. д. и холодопроизводительности всякого элементарного термодинамического цикла тепловых машин:

$$\eta_t = \frac{|A\delta L_t|}{|\delta Q_1|} = 1 - \frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad (188)$$

$$\chi_t = \frac{|\delta Q_2|}{|A\delta L_t|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}; \quad (188 \text{ а})$$

$$\eta_t(\chi_t + 1) = 1. \quad (188 \text{ б})$$

Соотношение абсолютных количеств тепла:

$$\frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{|\delta Q_1|}{T_1} - \frac{|\delta Q_2|}{T_2} = 0.$$

Элементы теплового баланса рабочего тела (верхние знаки для двигателя, нижние — для холодильной машины):

$$\delta Q_1 = \pm |\delta Q_1|;$$

$$\delta Q_2 = \mp |\delta Q_2|.$$

В результате сопоставления заключительных преобразований получим, что во всяком элементарном термодинамическом цикле тепловых машин алгебраическая сумма

отнесенных теплот рабочего тела $\left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)$ равна нулю:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (188 \text{ в})$$

В условиях равновесного течения процессов регенерации тепла и всех процессов теплообмена рабочего тела с внешними источниками ($T' - T'' = T$ – фиг.21) расчетные выражения к. п. д. и холодопроизводительности термодинамических циклов тепловых машин (η_t, χ_t) являются также выражениями к. п. д. и холодопроизводительности обратимых тепловых машин $(\eta_{обр}, \chi_{обр})$, а равенство нулю суммы отнесенных теплот элементарного термодинамического цикла может быть распространено также и на внешнюю систему обратимого цикла – нагреватель (T_1) и холодильник (T_2).

Второе начало термостатики не связано с утверждениями о преимущественном или единственно возможном направлении необратимых явлений в природе, поэтому выражения к. п. д. и холодопроизводительности термодинамических и обратимых циклов тепловых машин действительны в условиях любого направления необратимых процессов.

По определению, работа в тепловом двигателе рассматривается как положительная величина:

$$AL_t \geq 0;$$

$$\eta_t = \frac{|AL_t|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}} \geq 0.$$

Это значит, что в любом термодинамическом цикле тепловых машин нагреватель ($T_{m,1}$) имеет более высокую температуру, чем холодильник ($T_{m,2}$), и лишь в предельном случае ($\eta_t = 0$) эти температуры могут быть равны:

$$T_{m,1} \geq T_{m,2}. \quad (188 \text{ г})$$

Полученные неравенства ни в какой мере не определяют направления необратимых явлений в природе. Вопрос о знаке разности температур внешней системы (t'') и рабочего тела (t') во всех случаях исследований теплообмена и, в частности, в случае исследований круговых процессов тепловых машин, а также вопросы о знаках неравенства выражений к. п. д. реальных и обратимых тепловых машин ($\eta \leq \eta_t$) решаются в рамках второго начала термодинамики на основе постулата о преимущественном или единственно возможном направлении необратимых явлений в природе (гл. 7).

Следствие IV (теорема аддитивности энтропии): изменение энтропии системы тел равно алгебраической сумме изменений энтропии всех тел системы.

Количество тепла, полученное системой r тел, равно алгебраической сумме количеств тепла, полученных всеми телами системы:

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i.$$

Изменения энтропии каждого из тел равновесной системы ($T_i = T$) и системы в целом определяются соответственно исходному математическому выражению второго начала термостатики (180):

Тело i :

$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T}.$$

Система r тел:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i}{T} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i.$$

Сравнивая полученные результаты ($dS = \sum dS_i$), приходим к выводу, что изменение энтропии равновесной системы равно алгебраической сумме изменений энтропии тел (элементов) системы, т. е. *энтропия равновесных систем есть аддитивная функция*:

$$dS = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} = dS^* + dS^{**}. \quad (189)$$

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{i=r} (S_2 - S_1)_i = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T}; \quad (189 \text{ а})$$

$$S - S_0 = \sum_{i=1}^{i=r} (S_i - S_0). \quad (189 \text{ б})$$

Изменение энтропии внешнеадиабатически изолированных равновесных систем ($\delta Q_i^* = 0; i = 1, 2, \dots, r$):

$$dS_{\text{изолир}} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \frac{\delta Q^{**}}{T} = dS^{**}; \quad (189 \text{ в})$$

$$(S_2 - S_1)_{\text{изолир}} = \sum_{i=1}^{i=r} (S_2 - S_1)_i = \int_1^2 \frac{\delta Q^{**}}{T}. \quad (189 \text{ г})$$

Теорема аддитивности энтропии равновесных систем приводит к выводу, что в условиях, когда изменяется энтропия лишь одного тела системы (dS_k), изменение энтропии системы в целом (dS) равно изменению энтропии одного этого тела:

$$dS_i = 0; \dots i = 1, 2 \dots k - 1, k + 1 \dots v;$$

$$dS = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = dS_k.$$

Полученный вывод может быть распространен на любую неравновесную систему, так как, *во-первых*, определение изменения энтропии системы в условиях изменения энтропии лишь одного тела осуществляется независимо от того, находятся или не находятся в равновесии с этим телом другие тела системы, энтропия которых не изменяется, и, *во-вторых*, если изменения состояния неравновесной системы осуществляются как последовательные изменения энтропии каждого из тел системы (любая последовательность: $A, B, \dots$), то полное изменение энтропии системы должно быть принято равным алгебраической сумме изменений энтропии тел этой системы:

$$dS = dS_A + dS_B + \dots = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i.$$

Полученное правило аддитивности энтропии неравновесных систем в условиях последовательного изменения энтропии тел этих систем ($dS = \sum dS_i$) может быть распространено на все случаи изменения состояния неравновесных систем.

Итак, мы приходим к следующему общему выводу: изменение энтропии равновесных и неравновесных систем равно алгебраической сумме изменений энтропии тел (элементов) системы, *т. е. энтропия равновесных и неравновесных систем есть аддитивная функция состояния этих систем, причем внутренний теплообмен каждого тела неравновесной системы определяется как алгебраическая сумма внутреннего теплообмена первого и второго рода (§ 11):*

$$dS = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{T_i} = dS^* + dS^{**}. \quad (190)$$

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{i=r} (S_2 - S_1)_i = \sum_{i=1}^{i=r} \int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{i=r} \int_1^2 \frac{\delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{T_i}; \quad (190 \text{ а})$$

$$\delta Q_i^{**} = \delta Q_i^{(1)} + \delta Q_i^{(2)} = \delta Q_i^* + A \delta L_i^{**}. \quad (190 \text{ б})$$

Изменение энтропии внешнеадиабатически изолированных неравновесных систем ($\delta Q_i^* = 0; i = 1, 2, \dots, r$):

$$dS_{\text{изолир}} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} = dS^{**}; \quad (190 \text{ в})$$

$$(S_2 - S_1)_{\text{изолир}} = \sum_{i=1}^{i=r} (S_2 - S_1)_i = \sum_{i=1}^{i=r} \int_1^2 \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (190 \text{ г})$$

Математические выражения принципа аддитивности энтропии равновесных систем могут быть рассматриваемы как частные выражения принципа аддитивности энтропии неравновесных систем.

В условиях обратимого течения процессов изменения состояния равновесных и неравновесных изолированных систем ($\delta Q_i^* = 0; \delta Q_i^{**} = 0$) изменение энтропии этих систем равно нулю:

$$dS_{\text{изолир}}^{(\text{обр})} = dS_{\text{обр}}^{**} = 0. \quad (190 \text{ д})$$

Следствие V (теорема внутреннего теплообмена): Изолированная система, изменившая свое состояние в результате возникновения внутреннего теплообмена в процессе изменения состояния тел системы и взаимодействия этих тел, может быть возвращена в исходное состояние путем компенсации внутреннего теплообмена в процессе последующего обратимого взаимодействия системы с тепловым резервуаром при подводе извне (в условиях возрастания энтропии изолированных систем) или отводе (в условиях убывания энтропии изолированных систем) количества работы, равного произведению абсолютной температуры теплового резервуара на компенсируемое изменение энтропии изолированной системы.

Изменение энтропии *изолированной* системы r тел на элементарном пути (AB) изменения состояния этой системы, как результат возникновения внутреннего теплообмена ($\delta Q_i^{**} \neq 0; \delta Q_{AB}^* = 0; A\delta L_{AB}^* = 0$):

$$dS_{AB} = dS_{\text{изолир}} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (\text{a})$$

Внутренний теплообмен каждого из тел неравновесной системы δQ_i^{**} определяется как алгебраическая сумма двух слагаемых; первое слагаемое — необратимые полные превращения тепла и работы ($A\delta L_i^{**}$), второе слагаемое — теплообмен между телами системы ($\delta Q_i^{(*)}$) как результат взаимодействия этих тел (прямой неравновесный теплообмен, реакции изменений природы тел):

$$\delta Q_i^{**} = A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)}; \quad (\text{б})$$

$$\sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i^{(*)} = 0; \quad (\text{в})$$

$$\delta Q^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} (A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)}) = \sum_{i=1}^{i=r} A\delta L_i^{**} = A\delta L^{**}. \quad (\text{г})$$

Соответственно может быть преобразовано исходное выражение изменения энтропии изолированной системы (а):

$$dS_{AB} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)}}{T_i}. \quad (д)$$

Обратный путь изменений состояния изолированной системы BA может быть осуществлен как путь *обратимого* взаимодействия ее с тепловым резервуаром (T_0), причем, в общем случае, извне должно быть подведено или отведено некоторое количество работы ($A\delta L^*$); следовательно, алгебраическая сумма изменений энтропии системы (dS_{BA}) и резервуара (dS_0) на обратимом пути BA неизменно равна нулю:

$$dS_{BA} + dS_0 = 0. \quad (е)$$

Изменение энтропии рассматриваемой системы r тел в элементарном круговом процессе ABA равно нулю (§ 2, термин XIX):

$$dS_{AB} = dS_{BA} = 0. \quad (ж)$$

Сопоставляем последние соотношения (д) – (ж):

$$dS_0 = -dS_{BA} = dS_{AB} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)}}{T_i} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (з)$$

С другой стороны, изменение энтропии резервуара определяется в зависимости от количества тепла, полученного резервуаром от рассматриваемой системы (δQ_0), и абсолютной температуры резервуара (T_0):

$$dS_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (и)$$

Изменения энергии внешнего положения тел термодинамических систем (dE_{cz}) мы относим к внешним воздействиям (§ 11), поэтому должно быть принято, что внутренняя энергия рассматриваемой системы r тел на пути AB изменений состояния этой системы, как системы изолированной, не изменяется ($dU_{AB} = \delta Q_{AB}^* = A\delta L_{AB}^* = 0$) и, соответственно, не изменяется внутренняя энергия этой системы и на пути BA возврата в исходное ее состояние; следовательно, изменение внутренней энергии резервуара определяется величиной подведенной извне работы ($A\delta L^*$), как единственного внешнего энергетического воздействия на систему $r + 1$ тел (резервуар и r тел рассматриваемой системы):

$$dU_0 = \delta Q_0 = A\delta L_0 = A\delta L^*. \quad (к)$$

Термодинамическая работа теплового резервуара, как рабочего тела ($A\delta L_0$), равна нулю, что приводит к ряду равенств:

$$\delta Q_0 = A\delta L^* = T_0 \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (л)$$

Работа взаимодействия r тел рассматриваемой системы с тепловым резервуаром на пути BA (процессы обратимого неравновесного теплообмена тел рассматриваемой системы с тепловым резервуаром при посредстве обратимых тепловых машин), т. е. в процессе компенсации внутреннего теплообмена этой системы, имевшего место на пути AB :

$$A\delta L_{\text{обр}} = \sum_{i=1}^{i=r} \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i^{**} - T_0 \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (м)$$

В процессе компенсации внутреннего теплообмена используется также подведенная извне работа $A\delta L^*$, так что в сумме к r телам рассматриваемой системы на обратимом пути BA подводится количество работы, равное алгебраической сумме внутреннего теплообмена системы r тел (соотношения л, м):

$$A\delta L_{BA} = A\delta L_{\text{обр}} + A\delta L^* = \sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i^{**} = A\delta L^{**}. \quad (н)$$

Итак, мы приходим к следующему выводу: компенсация внутреннего теплообмена изолированной системы может быть осуществлена в процессе последующего обратимого взаимодействия тел этой системы с тепловым резервуаром при подводе извне (в условиях возрастания энтропии изолированных систем $dS_{\text{изолир}} > 0$ или отводе (в условиях убывания энтропии изолированных систем $dS_{\text{изолир}} < 0$ работы $A\delta L^*$ в количестве, равном произведению абсолютной температуры теплового резервуара (T_0) на компенсируемое изменение энтропии изолированной системы ($dS_{\text{изолир}}$); полное количество работы ($A\delta L_{BA}$), полученной телами этой системы в процессе обратимого взаимодействия ее с тепловым резервуаром на пути BA , равно алгебраической сумме внутреннего теплообмена всех тел системы на пути AB (путь изменений состояния системы как изолированной):

$$A\delta L^* = \delta Q_0 = T_0 dS_{\text{изолир}} = T_0 \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} = T_0 \sum_{i=1}^{i=r} \frac{A\delta L_i^{**} + \delta Q_i^{(*)}}{T_i}; \quad (191)$$

$$A\delta L_{BA} = A\delta L^* + A\delta L_{\text{обр}} = A\delta L^{**}. \quad (192)$$

Компенсация изменений состояния изолированной системы путем обратимого автономного взаимодействия ее с тепловым резервуаром ($A\delta L^* = 0$) возможна лишь в условиях достижения абсолютного нуля ($T_0 = 0$).

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

29. ПОСТУЛАТ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Наблюдения явлений природы показывают, что некоторые процессы имеют необратимый характер; таковы явления прямого теплообмена между телами (теплопроводность и радиационный теплообмен), процессы прямого превращения работы в тепло путем внешнего и внутреннего трения или электронагрева, диффузионные и дроссельные процессы и т.п.

Обобщающим выражением утверждений о необратимом течении непосредственно наблюдаемых процессов в природе является *принцип возрастания энтропии* изолированных систем (второе начало термодинамики). В основу построений второго начала классической термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастания энтропии, положен один постулат; наибольшую известность получили постулаты Р. Клаузиуса, В. Томсона и М. Планка.

I. Постулат Р. Клаузиуса (1850 г.); Теплота не может переходить сама собой (без компенсации) от более холодного тела к более тепловому.

II. Постулат В. Томсона — Кельвина (1852 г): Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести (выполнению механической работы) и охлаждению теплового резервуара (формулировка М. Планка).

Постулат В. Томсона — Кельвина получил известность как принцип исключенного Perpetuum mobile II рода, т. е. как утверждение о невозможности построения теплового двигателя, полностью превращающего тепло в работу.

III. Постулат М. Планка (1926 г.): Образование тепла путем трения необратимо.

Постулат М. Планка весьма лаконичен, но все же в нем, наряду с категорическим отрицанием возможности полного превращения тепла в работу содержится и указание о возможности полного превращения работы в тепло (путем трения). Постулаты Р. Клаузиуса и В. Томсона — Кельвина формулируются ограничительно, как отрицания возможности какого-либо явления, т. е. как постулаты запрещения (отрицания).

Постулаты запрещения совершенно не соответствуют содержанию и особенностям обоснования второго начала термостатики, как принципа существования энтропии (гл. 6), и не вполне удовлетворяют задачам построения второго начала термодинамики, как принципа возрастания энтропии (гл. 7). Дело в том, что в разрешении термодинамических проблем постулаты запрещения (отрицания) приводят лишь к отрицаниям неравенств:

$$x \not\geq N. \quad (a)$$

Отсюда

$$x \gtrsim N. \quad (6)$$

Это значит, что отрицание возможности какого-либо неравенства $x \gtrsim N$ неэквивалентно утверждению необходимости неравенства противоположного знака ($x < N$). Например, отрицание возможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым (постулат Клаузиуса) может быть частным выражением утверждения о возможности прямого теплообмена между телами лишь в условиях теплового равновесия (равенства температур) тел, когда в равной мере исключаются возможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым и обратно — от тел более нагретых к телам менее нагретым, а отрицание возможности полного превращения тепла в работу (постулат В. Томсона — Кельвина) может быть всего лишь частным выражением более общего отрицания возможности полных взаимных превращений тепла и работы. Постулат второго начала термодинамики является основанием принципа возрастания энтропии изолированных систем, т. е. обобщенного выражения утверждений об определенной направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений, и, следовательно, должен содержать указание об определенном направлении наблюдаемых в природе необратимых процессов, а не отрицание возможности противоположного течения их. Постулат второго начала термодинамики предлагается в следующей формулировке: *Тепло самопроизвольно переходит от тел более нагретых к телам менее нагретым*. В качестве постулата второго начала термодинамики может быть использовано также утверждение о *возможности полного превращения работы в тепло* (путем трения или электронагрева).

Постулат второго начала термодинамики об одностороннем направлении прямого теплообмена — от тел более нагретых к телам менее нагретым — в результате сопоставления с обычными определениями температур по термодинамической температурной шкале (T) может быть формулирован как утверждение о самопроизвольном переходе тепла от тел высшей температуры (T_1) к телам низшей температуры ($T_2 < T_1$). Численные значения температур по термодинамической шкале вполне определяются на основе второго начала термостатики (гл. 6 и 9); следовательно, наличие второго начала термостатики сообщает постулату второго начала термодинамики об определенной направленности прямого теплообмена между телами характер независимого закона, а не условного критерия определений — *высшая температура и низшая температура*.

Привычные схемы построения второго начала классической термодинамики как объединенного принципа существования и возрастания энтропии создают впечатление о возможности и целесообразности совмещения постулатов принципа существования энтропии (второе начало термостатики) и принципа возрастания энтропии (второе начало

термодинамики) в рамках одного лишь постулата, однако при ближайшем рассмотрении вопроса оказывается, что возможности и преимущества подобного совмещения являются лишь кажущимися (гл. 8), так как подобное объединение постулатов приводит лишь к введению лишних предпосылок в независимом обосновании различных по содержанию и математическому оформлению принципов — второго начала термостатики (система равенств) и второго начала термодинамики (система неравенств).

Постулат второго начала термодинамики приводит к некоторым существенно важным следствиям.

Следствие I: Тепло не может самопроизвольно переходить от тел менее нагретых к телам более нагретым.

Отрицание возможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым получается в результате сопоставления постулата второго начала термодинамики (тепло самопроизвольно переходит от тел более нагретых к телам менее нагретым) и постулата второго начала термостатики (невозможен одновременный самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях - от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно — от тел менее нагретых к телам более нагретым); в самом деле, коль скоро утверждается возможность самопроизвольного перехода тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым (постулат второго начала термодинамики), то тем самым и в той же мере исключается возможность самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым (сопоставление постулата второго начала термодинамики и основного постулата второго начала термостатики).

Следствие II: Тепло не может быть полностью превращено в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода).

Рассмотрим изолированную систему двух тел, не находящихся в тепловом равновесии ($T_1 > T_2$). Между этими телами, как между нагревателем (T_1) и холодильником (T_2), осуществляем рабочий процесс механически сопряженных тепловых машин (фиг. 25, I) — теплового двигателя A , получающего от нагревателя некоторое количество тепла (Q_1) и передающего холодильнику меньшее количество тепла ($Q_2 = Q_1 - AL$), и холодильной машины B , получающей тепло от холодильника (Q'_2) и передающей нагревателю большее количество тепла ($Q'_1 = Q'_2 + AL$):

$$|Q_1| - |Q_2| = |Q'_1| - |Q'_2| = |AL| > 0. \quad (a)$$

Вводим в расчеты к. п. д. двигателя (η) и холодопроизводительность холодильной машины (χ):

$$\eta = \frac{|AL|}{|Q_1|}; \quad (b)$$

$$\chi = \frac{|Q'_2|}{|AL|} = \frac{|Q'_1|}{|AL|} - 1. \quad (в)$$

Заменяем:

$$|Q_1| = \frac{1}{\eta} |AL|; \quad (г)$$

$$|Q'_1| = (\chi + 1) |AL|. \quad (д)$$

Единственный возможный результат действия сопряженных тепловых машин A и B — непосредственный теплообмен между нагревателем и холодильником:

$$Q = |Q_1| - |Q'_1| = |Q_2| - |Q'_2| = \left(\frac{1}{\eta} - \chi - 1\right) \cdot |AL|. \quad (е)$$

Согласно постулату второго начала термодинамики, тепло может самопроизвольно переходить лишь от тел более нагретых к телам менее нагретым ($Q > 0$), поэтому последнее соотношение (е) приводит к неравенству

$$\frac{1}{\eta} - \chi - 1 > 0. \quad (ж)$$

Сопоставляя полученный результат (ж) с соотношением $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$, характеризующим обратимые превращения тепла и работы (§ 21), приходим к выводу, что значения к. п. д. теплового двигателя и холодопроизводительности холодильной машины, осуществляющих рабочие процессы между одними и теми же внешними источниками, связаны соотношением (знаки неравенства для необратимых тепловых машин, знаки равенства — для обратимых):

$$(\chi + 1)\eta \lesseqgtr 1 \quad (193)$$

Далее предположим, что работа, полученная в тепловом двигателе, полностью превращена в тепло ($AL \rightarrow Q^{**}$) и это тепло передано холодильнику. Рассматриваемый процесс эквивалентен самопроизвольному переходу тепла $|Q_2| + |AL| = |Q_1|$ от тела более нагретого (T_1) к телу менее нагретому (T_2), что вполне совместимо с постулатом второго начала термодинамики. Следовательно, полное превращение работы в тепло возможно ($\lim \chi = 0$) и вместе с тем, согласно постулату второго начала термостатики о невозможности одновременного осуществления противоположно направленных полных превращений тепла и работы (§25), *исключается возможность полного превращения тепла в работу:*

$$\eta < 1 \quad (194)$$

Итак, исключаются возможности осуществления вечных двигателей первого и второго

рода, т. е. двигателей, способных выполнять работу без заимствования энергии извне (принцип исключенного Perpetuum mobile I рода как следствие первого начала термодинамики), и двигателей, способных полностью превращать тепло в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода как следствие второго начала термодинамики). Отсюда непосредственно следует, что *всякий тепловой двигатель должен иметь два тепловых источника различной температуры: нагреватель — источник тепла* ($|Q_1| > |AL|$) *и холодильник — приемник отработавшего тепла* ($|Q_2| = |Q_1| - |AL| > 0$).

Следствие III: Коэффициент полезного действия всякого необратимого теплового двигателя и холодопроизводительность необратимой холодильной машины, осуществляющих рабочие процессы при заданных температурах внешних источников ($T_1 > T_2$), всегда меньше к. п. д. и холодопроизводительности обратимой тепловой машины, осуществляющей процессы превращения тепла и работы между теми же внешними источниками.

Снижение к. п. д. реальных тепловых двигателей и холодопроизводительности холодильных машин (η, χ) сравнительно с к. п. д. и холодопроизводительностью обратимых тепловых машин ($\eta_{обр}, \chi_{обр}$) обусловлено наличием прямых превращений работы в тепло и нарушением условий равновесного течения процессов, в частности наличием разности температур между внешними источниками и рабочим телом реальных (необратимых) тепловых машин.

В работе тепловых двигателей (двигатели внутреннего сгорания, паросиловые установки) имеют место также потери от неполного сгорания топлива, химическая энергия которого является исходным источником энергии, однако эти потери характеризуют уже не процессы превращений тепла в работу, а процессы превращений химической энергии в тепло.

Рассмотрим систему сопряженных тепловых машин — теплового двигателя B и холодильной машины A , осуществляющих рабочие процессы между одними и теми же внешними источниками (T_1 — нагреватель, T_2 — холодильник).

Исходные соотношения, характеризующие процессы реальных (следствие II постулата второго начала термодинамики) и обратимых машин (§21);

$$(\chi_A + 1)\eta_B < 1; \quad (a)$$

$$(\chi_{обр} + 1)\eta_{обр} = 1. \quad (б)$$

Положим, что тепловой двигатель B есть реальная тепловая машина ($\eta_B = \eta$), а холодильная машина A — обратимая тепловая машина ($\chi_A = \chi_{обр}$). Исходное неравенство (a) в этом случае формулируется следующим образом:

$$(\chi_{обр} + 1)\eta < 1 \quad (в)$$

или

$$\eta < \frac{1}{\chi_{\text{обр}} + 1}. \quad (\text{г})$$

Заменяем [по соотношению (б)]:

$$\frac{1}{\chi_{\text{обр}} + 1} = \eta_{\text{обр}}. \quad (\text{д})$$

Сопоставляем последние результаты (г), (д):

$$\eta < \eta_{\text{обр}}. \quad (195)$$

Далее допустим, что тепловой двигатель B есть обратимая тепловая машина ($\eta_B = \eta_{\text{обр}}$), а холодильная машина A — любая реальная тепловая машина ($\chi_A = \chi$); в этом случае получим:

$$\chi + 1 < \frac{1}{\eta_{\text{обр}}}; \quad \frac{1}{\eta_{\text{обр}}} = \chi_{\text{обр}} + 1.$$

Отсюда:

$$\chi < \chi_{\text{обр}}. \quad (195 \text{ а})$$

Используем выражения к. п. д. и холодопроизводительности обратимых тепловых машин (следствие III второго начала термостатики):

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1};$$

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Сопоставление этих соотношений с основными неравенствами (195), (195а) приводит к выражениям к. п. д. и холодопроизводительности тепловых машин (знаки неравенства для необратимых тепловых машин, знаки равенства для обратимых машин):

$$\eta = \frac{|AL^*|}{|Q_1^*|} = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1^*} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad (196)$$

$$\chi = \frac{|Q_2^*|}{|AL^*|} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (196 \text{ а})$$

Те же выводы могут быть получены в результате исследования особенностей рабочего процесса сопряженных тепловых машин — теплового двигателя и холодильной машины путем непосредственного использования постулата второго начала термодинамики, однако вышеприведенные построения на основе предлагаемого неравенства $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta \leq 1$ значительно проще и имеют более общий характер.

Следствие IV: Абсолютный нуль термодинамической шкалы температур недостижим.

Сопоставляем выражение к.п.д. обратимых тепловых машин (187, 196), как наибольшего к.п.д. тепловых машин, который может быть получен при заданных температурах внешних источников с математическим выражением (194) принципа исключенного Perpetuum mobile II рода (следствие II постулата второго начала термодинамики):

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1.$$

Отсюда непосредственно находим ($T_1 > 0$ по праву свободного выбора):

$$T_2 > 0. \quad (197)$$

Следовательно, достижение абсолютного нуля термодинамической шкалы температур невозможно; тем самым подтверждается также вывод, (§28), что значения абсолютных температур по термодинамической температурной шкале составляют последовательность положительных величин.

Поддержание состояния тела при температуре более низкой, чем температура окружающих тел ($T_2 < T_1$), может быть осуществлено помощью холодильной установки, компенсирующей теплообмен этого тела с окружающими телами ($Q_2 = Q^*$):

$$|AL| = \frac{|Q^*|}{\chi}.$$

Холодопроизводительность всякой установки меньше холодопроизводительности обратимых тепловых машин (196а):

$$\chi < \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Расход энергии на поддержание стационарного состояния тела при температуре более низкой, чем температура окружающих тел, требует затраты энергии тем большей, чем ниже абсолютная температура рассматриваемого тела (T_2):

$$|AL| > \frac{T_1 - T_2}{T_2} |Q^*|.$$

Следовательно, *поддержание стационарного состояния тела при температуре абсолютного нуля невозможно*, так как необходимый в этом случае расход энергии на холодильную установку, компенсирующую теплообмен тела с окружающими телами системы, бесконечно велик ($T_1 > T_2$);

$$\lim_{T \rightarrow 0} |AL| = \infty. \quad (197a)$$

Сопоставление теоремы о недостижимости абсолютного нуля (197) и теоремы о невозможности поддержания стационарного состояния тел при температуре абсолютного нуля (197a) приводит к выводу, что снижение температуры тел в непосредственной близости абсолютного нуля ($dT < 0$) не может быть осуществлено с поглощением тепла ($\delta Q > 0$), так как подобный процесс дал бы возможность компенсировать внешний теплообмен тела или теплообмен рассматриваемого тела с другими телами изолированной системы $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$ и обеспечить достижения абсолютного нуля:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{dT} \nless 0$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{dT} = C_0 \gtrless 0. \quad (198)$$

Это значит, что *в непосредственной близости абсолютного нуля теплоемкости любых тел во всех процессах изменения состояния имеют положительные значения или равны нулю*. Теорема о недостижимости абсолютного нуля термодинамической шкалы температур (197) и непосредственные следствия этой теоремы (198) совместимы с любыми представлениями о строении материи и о природе внутренней энергии тел, так как основанием теоремы о недостижимости абсолютного нуля являются постулат об определенной односторонней направленности прямого теплообмена между телами (постулат второго начала термодинамики) и принцип причинной связи явлений природы (постулат второго начала термостатики),

Следует отметить характерную особенность энергетического взаимодействия тел и систем тел: изменение энтропии тел и систем тел является следствием сообщения или отъема тепла ($dS = \delta Q/T$), но подвод и отвод энергии в форме работы не изменяет энтропии тел, отдающих и получающих работу. Эта особенность энергетических воздействий приводит к выводу, что изменение энтропии тел в процессе их энергетического взаимодействия может быть представлено как отношение количества подведенной энергии к температурному потенциалу соответствующего энергетического воздействия, причем температурный потенциал передачи энергии в форме работы должен быть принят равным бесконечно большой величине:

$$T_{AL} = \infty. \quad (199)$$

Следовательно, превращения тепла в работу в тепловых двигателях ($AL = \eta Q_1$) эквивалентны достижению бесконечно больших температур ($T_{AL} = \eta Q_1$), а превращения энергии, эквивалентные достижению абсолютного нуля, в принципе невозможны (теорема недостижимости абсолютного нуля: $T > 0$). Очевидно, если ввести в расчеты θ — функцию, равную обратной величине абсолютной температуры ($\theta = 1/T$), то окажется достижимым нулевое значение этой функции ($\theta = 0$) и недостижимыми ее бесконечно большие значения ($\theta = \infty$), что соответствует обычным представлениям о нуле как о достижимой точке начала отсчета и о недостижимости бесконечно больших величин; одновременно упрощаются некоторые важные термодинамические соотношения.

30. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ (ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ)

Вывод о неизменном возрастании энтропии изолированных систем, составляющий основное содержание второго начала термодинамики, может быть получен различными путями.

Наиболее непосредственный и наглядный путь обоснования принципа возрастания энтропии — исследование круговых процессов тепловых машин на основе постулата второго начала термодинамики; в этом случае направление необратимых изменений состояния любых тел и систем тел может быть установлено в результате анализа изменений состояния какой-либо равновесной системы как рабочего тела в элементарном круговом процессе, например, в элементарном цикле Карно.

Коэффициент полезного действия любого реального (необратимого) двигателя (следствие III постулата второго начала термодинамики — §29):

$$\eta = 1 - \frac{|\delta Q_2^*|}{|\delta Q_1^*|} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (a)$$

Отсюда

$$\frac{|\delta Q_1^*|}{T_1} - \frac{|\delta Q_2^*|}{T_2} < 0. \quad (б)$$

Знаки теплового баланса рабочего тела: тепло, полученное рабочим телом извне (δQ_1^*) имеет знак плюс, а отданное рабочим телом (δQ_2^*) — знак минус, т. е.

$$\delta Q_1^* = +|\delta Q_1^*|,$$

$$\delta Q_2^* = -|\delta Q_2^*|.$$

Соответственно формулируется исходное неравенство (б) рассматриваемого кругового процесса:

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} < 0. \quad (в)$$

Тот же результат получается при рассмотрении обратного направления процессов изменения состояния равновесной системы как рабочего тела необратимой холодильной машины (следствие III постулата второго начала термодинамики):

$$\chi = \frac{|\delta Q_2^*|}{|A\delta L^*|} = \frac{|\delta Q_2^*|}{|\delta Q_1^*| - |\delta Q_2^*|} < \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Отсюда

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} < 0.$$

Следовательно, исходное неравенство необратимого процесса холодильной машины формулируется так же, как и исходное неравенство необратимого процесса теплового двигателя (в).

В условиях обратимых тепловых машин ($\delta Q^* = \delta Q_{\text{обр}}^*$) рассматриваемая сумма отнесенных теплот (в) равна нулю (следствие III второго начала термостатики):

$$\left(\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} \right)_{\text{обр}} = 0. \quad (\text{г})$$

Полученные соотношения (в); (г) могут быть обобщены (T_1 и T_2 — абсолютные температуры рабочего тела в процессах внешнего теплообмена):

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} \leq 0. \quad (\text{д})$$

Распределение знаков: знак неравенства — для рабочих тел реальных тепловых машин, знак равенства — для рабочих тел и внешних источников (нагреватель, холодильник) обратимых тепловых машин.

Далее предположим, что участок AB рассматриваемого элементарного кругового процесса (фиг.34) является элементом пути 1 — 2 изменений состояния рабочего тела; остальные элементы кругового процесса (BC, CD, DA) предполагаются обратимыми:

$$\frac{\delta Q_2^*}{T_2} = \left(\frac{\delta Q_2^*}{T_2} \right)_{\text{обр}} = dS_2. \quad (\text{е})$$

Условие замыкания кругового процесса рабочего тела (§ 2, термин XIX):

$$dS_1 + dS_2 = 0. \quad (\text{ж})$$

Сопоставляем полученные результаты (е) и (ж) с исходным соотношением (д):

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \left(\frac{\delta Q_2^*}{T_2} \right)_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_1^*}{T_1} - dS_1 \leq 0. \quad (\text{з})$$

Отсюда

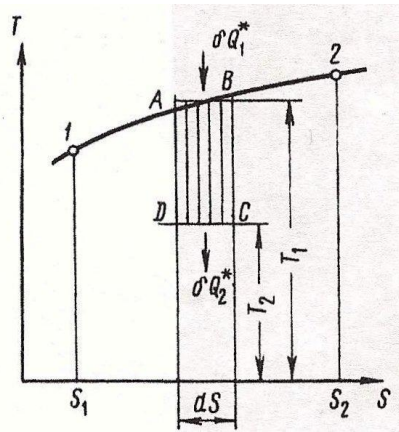
$$dS_1 \geq \frac{\delta Q_1^*}{T_1}. \quad (\text{и})$$

Круговой процесс $ABCD A$ в равной мере может быть циклом теплового двигателя ($\delta Q_1^* > 0$) и циклом холодильной машины ($\delta Q_1^* < 0$) поэтому полученное соотношение (и)

должно быть признано действительным для любого участка рассматриваемых изменений состояния равновесной системы тел (процесс 1 — 2, фиг. 34).

Соответственно формулируется основное математическое выражение второго начала термодинамики как соотношение между приращением энтропии равновесных систем и величиной отношения количества тепла, характеризующего внешний теплообмен системы, к абсолютной температуре теплового равновесия тел системы (математическое выражение второго начала классической термодинамики как объединенный принцип существования и возрастания энтропии):

$$dS \geq \frac{\delta Q^*}{T}. \quad (200)$$



Фиг. 34. Элемент (AB) пути изменений состояния равновесной системы (1—2).

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q^*}{T}. \quad (200 \text{ a})$$

Сопоставляем выражения второго начала термостатики (180) и второго начала термодинамики (200):

$$dS = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} \geq \frac{\delta Q^*}{T}. \quad (\text{a})$$

Слагаемые изменения энтропии равновесной системы, характеризующие внешний (δQ^*) и внутренний (δQ^{**}) теплообмен системы:

$$dS^* = \frac{\delta Q^*}{T}; \quad (6)$$

$$dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T}. \quad (\text{b})$$

Сопоставляем полученные результаты (a) — (b):

$$dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} \geq 0. \quad (г)$$

Тот же вывод может быть получен непосредственно из исходного неравенства круговых процессов:

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} \leq 0. \quad (д)$$

Рассматриваемый круговой процесс есть цикл Карно, состоящий из двух элементарных изотермических участков (T_1, T_2) и двух конечных внешнеадиабатических участков $(\delta Q^* = 0)$, поэтому исходное неравенство может быть заменено круговым интегралом отнесенных теплот, характеризующим внешний теплообмен рабочего тела в элементарном цикле Карно:

$$\oint \frac{\delta Q^*}{T} \geq 0. \quad (е)$$

Рабочее тело кругового процесса возвратилось в исходное состояние, в связи с чем круговой интеграл изменений энтропии этого тела, как и всех других функций его состояния (§2, термин XIX), должен быть принят равным нулю:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} = 0. \quad (ж)$$

Отсюда

$$\oint \frac{\delta Q_1^*}{T_1} = - \oint \frac{\delta Q^{**}}{T}. \quad (з)$$

Сопоставляем заключительное (з) и исходное (е) соотношения:

$$\oint \frac{\delta Q^{**}}{T} = - \oint \frac{\delta Q_1^*}{T_1} \geq 0. \quad (и)$$

Участок необратимого изменения состояния рабочего тела рассматриваемого элементарного кругового процесса может быть как угодно мал и расположен совершенно произвольно — на изотермах или на линиях внешнеадиабатического изменения состояния рабочего тела, поэтому может быть принято:

$$dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} \geq 0. \quad (к)$$

Это значит, что изменения энтропии равновесных систем, обусловленные существованием внутреннего теплообмена $dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T}$, имеют неизменно положительный знак (необратимые процессы) или равны нулю (обратимые процессы).

В круговых процессах изменения состояния всякой системы, как рабочего тела

круговых процессов, все необратимые изменения состояния этой системы в конечном счете (при возврате этой системы в исходное состояние) компенсируются за счет необратимого изменения состояния внешних источников — нагревателя и холодильника, что и приводит к неравенствам в выражении к. п. д. и холодопроизводительности необратимых тепловых машин (следствие *III* постулата второго начала термодинамики — §29).

Выражение приращения энтропии, соответствующее возникновению внутреннего теплообмена в системе тел, находящихся в тепловом равновесии ($T_i = T$), может быть распространено по принципу аддитивности энтропии (следствие *IV* второго начала термостатики) на любую систему r тел, не находящихся в тепловом равновесии ($T_i \neq T_j$)

$$dS^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i}. \quad (л)$$

Следовательно, второе начало термодинамики для равновесных ($T_i = T$) и неравновесных ($T_i \neq T_j$) систем может быть сформулировано как утверждение, что внутренний теплообмен в процессах изменения состояния любых тел и систем тел необратим и приводит к возрастанию энтропии внешнеадиабатически изолированных систем:

$$\underline{T_i = T}; \quad dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} \geq 0 \quad (201)$$

$$\underline{T_i \neq T_j}; \quad dS^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} \geq 0. \quad (202)$$

Сопоставляя основные выражения второго начала термостатики для равновесных и неравновесных систем (180), (189), (190) и выражение второго начала термодинамики как принципа необратимости внутреннего теплообмена (201), (202) получаем объединенное математическое выражение второго начала термостатики и второго начала термодинамики для равновесных и неравновесных систем:

Системы тел, находящиеся в тепловом равновесии ($T_i = T$):

$$dS = dS^* + dS^{**} = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} \geq \frac{\delta Q^*}{T}; \quad (203)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} \geq \int_1^2 \frac{\delta Q^*}{T}. \quad (203 \text{ a})$$

Системы тел, не находящиеся в тепловом равновесии ($T_i \neq T_j$):

$$dS = dS^* + dS^{**} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{T_i} \geq \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^*}{T_i}; \quad (204)$$

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{i=r} \int_1^2 \frac{\delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{T_i} \geq \sum_{i=1}^{i=r} \int_1^2 \frac{\delta Q_i^*}{T_i}. \quad (204 \text{ a})$$

Выражения второго начала термодинамики как принципа возрастания энтропии всех внешнеадиабатически изолированных систем ($\delta Q_i^* = 0$) и вполне изолированных систем ($\delta Q_i^* = 0$; $A\delta L^* = 0$):

$$dS_{\text{изолир}} \geq 0; \quad (205)$$

$$(S_2 - S_1)_{\text{изолир}} \geq 0. \quad (205a)$$

Распределение знаков во всех математических выражениях второго начала термодинамики: знаки неравенства — для необратимых процессов, знаки равенства — для обратимых процессов.

Второе начало термодинамики для изолированных систем (205), (205a) является общим математическим выражением принципа необратимости явлений природы: *энтропия внешнеадиабатически изолированных ($\delta Q_i^* = 0$) и вполне изолированных систем ($\delta Q_i^* = 0$; $A\delta L^* = 0$) при всех изменениях состояния этих систем неизменно возрастает, т. е. изменения состояния изолированных систем необратимы, а пройденные состояния этих систем невозвратимы*; энтропия внешнеизолированных систем сохраняет неизменную величину лишь в условиях обратимых процессов ($\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^*$), так как в этом случае внутренний теплообмен исключен ($\delta Q_i^{**} = 0$).

В отличие от математических выражений второго начала термостатики, утверждения второго начала термодинамики, как принципа возрастания энтропии изолированных систем, имеют статистический характер (§ 31).

31. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Л. Больцман выдвинул гипотезу о существовании зависимости между энтропией (S) и вероятностью состояния (p) тел и систем тел:

$$S = \varphi(p). \quad (206)$$

Характер зависимости между энтропией и вероятностью состояния тел и систем тел, установленный впервые в результате статистического анализа состояния тел как сложных систем материальных частиц (молекул), может быть получен по упрощенной термодинамической схеме, независимо от тех или иных представлений о строении вещества.

Рассмотрим состояния двух частей какой-либо системы тел (части 1 и 2) и системы в целом;

$$S_i = \varphi(p_i)$$

где $S_i = S_1, S_2, S$ — значения энтропии частей системы (1,2) и системы в целом;
 p_1, p_2, p — значения вероятности состояния частей системы (1 и 2) и системы в целом.

Вероятность состояния системы, по закону умножения вероятностей независимых событий, должна быть принята равной произведению вероятностей состояний частей системы:

$$p = p_1 p_2. \quad (б)$$

Принцип аддитивности энтропий (принцип прямого сложения энтропий как функций состояния — (§28):

$$S_1 + S_2 = S; \quad (в)$$

$$\varphi(p_1) + \varphi(p_2) = \varphi(p) = \varphi(p_1 p_2). \quad (г)$$

Дифференцируем полученный результат (г) дважды — сначала по p_1 , а затем по p_2 :

$$\text{по } p_1: \quad \varphi' p_1 = \varphi'(p) \frac{\partial p}{\partial p_1} = \varphi'(p) \cdot p_2; \quad (д)$$

$$\text{по } p_2: \quad \varphi' p_2 = \varphi'(p) \frac{\partial p}{\partial p_2} = \varphi'(p) \cdot p_1; \quad (е)$$

$$\varphi'(p) = \frac{d\varphi(p)}{dp}. \quad (ж)$$

Умножение производных (д), (е) на дополнительных множителей:

$$p_1 \varphi'(p_1) = p_1 p_2 \cdot \varphi'(p) = p \varphi'(p); \quad (з)$$

$$p_2 \varphi'(p_2) = p_1 p_2 \cdot \varphi'(p) = p \varphi'(p); \quad (и)$$

Сравниваем полученные результаты (з), (и);

$$p_1 \varphi'(p_1) = p_2 \varphi'(p_2) = p \varphi'(p). \quad (к)$$

Следовательно, для всякой произвольной системы сохраняет постоянную величину следующая функция вероятности состояния этой системы:

$$p \varphi'(p) = B = const. \quad (л)$$

Исходная зависимость энтропии и вероятности состояния системы (гипотеза Л. Больцмана):

$$dS = d\varphi(p) = \varphi'(p) dp. \quad (м)$$

Путем сопоставления последних результатов (л), (м) устанавливается зависимость приращений энтропии системы и логарифма вероятности ее состояния:

$$S = B \frac{dp}{p} = B d \ln p \quad (\text{н})$$

Интегрирование показывает, что энтропия всякого тела или системы тел прямо пропорциональна логарифму вероятности состояния этой системы, причем вероятность состояния может быть принята в любых сравнительных единицах (масштаб единиц вероятности может быть принят произвольным):

$$S = B \ln p + C = B \ln(m p); \quad (207)$$

$$S_2 - S_1 = B \int_1^2 d \ln p = B \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (207 \text{ а})$$

В свете полученной зависимости между энтропией и вероятностью состояния системы (метод М. Планка) утверждение об одностороннем направлении изменения состояния изолированных систем оказывается эквивалентным утверждению о неизменном переходе изолированных систем от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным ($p_2 > p_1$):

$$S_2 - S_1 = B \ln \frac{p_2}{p_1} > 0 \quad (207 \text{ б})$$

Вводим понятия вероятности равновесного состояния системы (p_m) и относительной термодинамической вероятности (β) как величины отношения вероятности неравновесного состояния (p) к вероятности равновесного состояния (p_m), причем относительная термодинамическая вероятность равновесного состояния должна быть принята равной единице ($\beta_m = 1$ по определению):

$$\beta = \frac{p}{p_m}; \quad (208)$$

$$S = B \ln p = B \ln(\beta p_m); \quad (208 \text{ а})$$

$$S_m = B \ln p_m \quad (208 \text{ б})$$

Сопоставление выражений энтропии неравновесного и равновесного состояний (208 а), (208 б) приводит к выводу, что логарифм относительной термодинамической вероятности состояния системы есть относительная величина разности энтропии рассматриваемого состояния системы (S) и энтропии равновесного состояния той же системы (S_m):

$$\ln \beta = \frac{1}{B} (S - S_m). \quad (209)$$

Значение постоянной B устанавливается в результате сопоставления выражений энтропии равновесного и неравновесного состояний как масштабная величина.

Логарифм относительной термодинамической вероятности состояния идеального газа как неравновесной системы (m — индекс равновесного состояния, n — индекс неравновесного состояния газа):

$$\ln \beta = \frac{S-S_m}{B} = \frac{S-S_m}{ARG} = \frac{1}{\bar{\kappa}-1} \ln \frac{T_n}{T_m} + \ln \frac{\vartheta_n}{\vartheta_m}. \quad (210)$$

Соответственно различию порядка средних ($m > n$) должно быть принято $\vartheta_m > \vartheta_n$; $T_m > T_n$; следовательно, $S < S_m$, т. е. *относительная термодинамическая вероятность неравновесных состояний идеального газа неизменно меньше единицы* ($\beta < 1$; $\lim \beta = \beta_m = 1$).

Отступления от равновесных состояний тел могут наблюдаться во всех процессах, протекающих с конечными скоростями (не квазистатически). Например, в случае расширения сжимаемого рабочего тела в цилиндре поршневого двигателя в условиях высоких скоростей движения поршня неизбежно нарушается равномерное распределение температур и плотностей рабочего тела, так как выравнивание температуры и давлений происходит с конечными скоростями; точно также возможны нарушения равномерного распределения температур и плотностей в случае истечения сжимаемых тел. Вообще, если изменение состояния тела осуществляется с конечной скоростью, а не предельно замедленно (квазистатически) или, если изменяется положение отдельных элементов системы в поле тяготения и т.п., то возможны вынужденные нарушения равновесных состояний тел, однако в этом случае распределение термодинамических величин может быть вычислено и, следовательно, состояние тела может быть вполне однозначно определено значениями интегральных и средних величин внутренней энергии, энтропии, температуры и т.п.

Нарушения равновесных состояний тел и систем тел могут быть также и самопроизвольными (статистическими), например, изменения числа частиц в фиксируемом элементе объема газа.

Нужно, однако, заметить, что самопроизвольные отклонения от равномерного распределения тем меньше, чем больше размеры рассматриваемого элемента системы: "Если при равномерном распределении молекул идеального газа на рассматриваемую часть объема приходится число молекул, равное ν , то вероятность, что в некоторый момент времени в нем случайно окажется n молекул, будет представлена следующим выражением:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}. \quad (1)$$

Если положить $n = \nu(1 + \delta)$, то среднее квадратичное сгущение равно обратному значению нормального числа:

$$\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2 = \overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}. \quad (3)$$

Эти результаты были сначала обоснованы теоретически, позднее же я указал, что неправильности в расположении молекул, которые и для случаев неидеальных газов могут быть представлены аналогичными, но более общими формулами, подтверждаются на опыте" (*М. Смолуховский, Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с брауновским движением, 1914*).

Понятия статистической и относительной термодинамической вероятностей состояния тел и систем тел различны: *статистическая вероятность состояния* (W) определяется как вероятность наблюдаемого состояния сравнительно со всеми возможными состояниями, а *относительная термодинамическая вероятность состояния* (β) определяется как относительная вероятность наблюдаемого состояния

сравнительно с вероятностью равновесного состояния:

$$\beta = \frac{W(n)}{W(v)}. \quad (\text{a})$$

Используем приближенное выражение факториала:

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}. \quad (\text{б})$$

n	10	20	50	100
$n!$	$3,6288 \cdot 10^6$	$2,4329 \cdot 10^{18}$	$3,0414 \cdot 10^{64}$	$9,3326 \cdot 10^{157}$
$n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$	$3,5987 \cdot 10^6$	$2,4228 \cdot 10^{18}$	$3,0365 \cdot 10^{64}$	$9,3248 \cdot 10^{157}$
$\frac{n!}{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}}$	1,0084	1,0042	1,0016	1,0008

Это значит, что при больших числах (n) приближенное выражение факториала ($n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$) можно считать практически вполне точным. Соответственно могут быть упрощены выражения статистических вероятностей наблюдения равновесного (v) и неравновесного (n) состояний:

$$W(n) = \frac{e^{-v} v^n}{n!} = \frac{e^{n-v}}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{v}{n}\right)^n, \quad (\text{в})$$

$$W(v) = \frac{e^{-v} v^v}{v!} = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}}. \quad (\text{г})$$

Относительная термодинамическая вероятность (β) наблюдения неравновесного состояния (n):

$$\beta = \frac{W(n)}{W(v)} = \sqrt{\frac{v}{n}} \left(\frac{v}{n}\right)^n e^{n-v}. \quad (\text{д})$$

$$\ln \beta = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln \frac{v}{n} + (n - v) \approx (n - v) \left(1 - n \cdot \frac{\ln \frac{n}{v}}{n-v}\right) \quad (\text{е})$$

Используем соотношение средней логарифмической и средней геометрической величин (табл. 9).

$$\frac{n-v}{\ln \frac{n}{v}} = \chi \sqrt{nv} \approx \sqrt{nv}. \quad (\text{ж})$$

$$\ln \beta = (n - v) \left(1 - n \cdot \frac{\ln \frac{n}{v}}{n-v}\right) = (n - v) \left(1 - \sqrt{\frac{n}{v}}\right) = \frac{(n-v)^2}{v} \cdot \frac{-1}{1 + \sqrt{\frac{n}{v}}} \quad (\text{з})$$

Вводим в расчеты величину относительного изменения плотности (δ) и ее среднее квадратическое значение ($\overline{\delta}$):

$$\delta = \frac{n-v}{v}, \quad (\text{и})$$

$$\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{v}}. \quad (\text{к})$$

Соответственно приходим к следующим выражениям статистической (W) и относительной термодинамической (β) вероятностей наблюдения неравновесных (n) и равновесных (v) состояний простейших систем однородных материальных частиц :

$$\ln \beta = -\frac{\delta^2 v}{1+\sqrt{1+\delta}} = -\frac{1}{1+\sqrt{1+\delta}} \left(\frac{\delta}{\bar{\delta}}\right)^2 \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{\bar{\delta}}\right)^2, \quad (211)$$

$$W(n) = \beta W(v) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi v}}, \quad (211 \text{ а})$$

$$W(v) = \frac{e^{-v} v^v}{v!} = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}} = \frac{\bar{\delta}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (211 \text{ б})$$

$$\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{v}} \quad (211 \text{ в})$$

v	10^6	10^{12}	$6 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{23}$
$\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{v}}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$40,82 \cdot 10^{-12}$	$1,291 \cdot 10^{-12}$
$W_m = W_v = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}}$	$0,3989 \cdot 10^{-3}$	$0,3989 \cdot 10^{-6}$	$16,29 \cdot 10^{-12}$	$0,515 \cdot 10^{-12}$

Данные для $v = 6 \cdot 10^{23}$ характеризуют состояние 1 грамм-моля идеального газа (число молекул $v = 6 \cdot 10^{23}$, объем в нормальных физических условиях 22,4 л). Оказывается, что средние относительные колебания плотности даже для этого незначительного количества газа настолько малы ($\bar{\delta} = 1,291 \cdot 10^{-12}$), что мы не в состоянии отразить влияние подобного рода колебаний в термодинамических расчетах. Следует также отметить, что статистическая вероятность наблюдения равновесных состояний есть величина порядка средних относительных колебаний плотности (в рассматриваемом случае $W_m = 0,515 \cdot 10^{-12}$).

Вероятность наблюдения определенных неравновесных состояний $W(n) = \beta W(v)$ значительно меньше вероятности наблюдения равновесных состояний:

$\frac{\delta}{\bar{\delta}} = \frac{n-v}{\sqrt{v}}$	0	1	2	5	10
β	1	0,6065	0,1353	$3,727 \cdot 10^{-6}$	$1,929 \cdot 10^{-12}$

Следовательно, состояния термодинамических систем могут быть рассматриваемы как состояния *подвижного равновесия*, характеризуемого чрезвычайно малыми значениями средних отклонений от равномерного распределения даже для малых термодинамических систем. Вместе с тем в принципе подтверждается возможность самопроизвольного убывания энтропии изолированных систем ($\beta \lesssim 1$; $S \lesssim S_m$); это значит, что утверждения об определенной односторонней направленности наблюдаемых в природе явлений (в частности, утверждение о неизменном возрастании энтропии изолированных систем) имеют *статистический характер*.

Глава восьмая

ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЙ ВТОРОГО НАЧАЛА

КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

32. МЕТОД Р. КЛАУЗИУСА

Второе начало классической термодинамики неизменно формулируется как объединенный принцип существования и возрастания энтропии, причем основу всех известных построений второго начала классической термодинамики составляет лишь один постулат необратимости явлений природы, имеющий обычно характер постулата запрещения (§29). Совершенно очевидно, что подобные построения несовместимы с идеей разделения принципов существования и возрастания энтропии.

Метод Р. Клаузиуса (1850 - 1854 гг.) является первой попыткой построения второго начала термодинамики на основе одного постулата необратимости, т. е. построения второго начала термодинамики как объединенного принципа существования и возрастания энтропии. Метод этот достаточно нагляден и прост и даже в настоящее время, спустя 100 лет после опубликования основных термодинамических работ Р. Клаузиуса и разработки других методов построения второго начала классической термодинамики, имеет очень широкое распространение (почти все курсы физики, физической химии, химической и технической термодинамики, некоторые общие курсы термодинамики и энциклопедические издания по физике: Физический словарь, т. 5, 1939; Г. Лоренц, Лекции по термодинамике, 1927, пер. 1941; П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, 1939, пер. 1948; К. Шефер, Теория теплоты, т. 1, 1929, пер. 1933; Н. Geiger u. K. Scheel, Handbuch der Physik, IX, 1926 и др.)

В основу построения второго начала термодинамики как объединенного принципа существования и возрастания энтропии Р. Клаузиус положил следующий постулат: *Теплота не может переходить сама собой (без компенсации) от более холодного тела к более теплему*. Кроме того, в построениях второго начала термодинамики Р. Клаузиус неявно использует дополнительное утверждение о самопроизвольном переходе тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым, причем это утверждение отождествляет с постулатом: "Различные соображения, касающиеся природы и поведения теплоты, привели меня к убеждению, что проявляющееся при теплопроводности и обыкновенном излучении тепла стремление теплоты переходить от тел более теплых к более холодным, выравнивая, таким

образом, существующие разницы температур, связано так тесно с самой ее сущностью, что оно должно иметь силу при всех обстоятельствах. Поэтому я выдвинул в качестве принципа следующее предложение: "Теплота не может переходить сама собой (без компенсации) от более холодного тела к более тепловому" (*Р. Клаузиус*, Механическая теория тепла, гл. III, § 5).

В действительности, утверждение о самопроизвольном переходе тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым и постулат Р. Клаузиуса неэквивалентны в той же мере, как неэквивалентны соотношения $x < N$ и $x \nlessgtr N$ (§ 29).

Метод Р. Клаузиуса является первой системой построений второго начала классической термодинамики как объединенного принципа существования энтропии (обратимые процессы: $\delta Q_{\text{обр}} = T dS_{\text{обр}}$ и возрастания энтропии изолированных систем ($dS_{\text{изолир}} > 0$)).

Последовательность построений второго начала термодинамики по методу Р. Клаузиуса: теорема Карно — вывод выражения к. п. д. обратимого цикла Карно для идеальных газов и раскрытие вида функции Карно ($\varphi = 1 - \eta_{\text{обр}}$) — интеграл Клаузиуса и математическое выражение принципа существования энтропии для обратимых процессов — принцип возрастания энтропии.

Доказательство теоремы Карно по методу Р. Клаузиуса сводится к рассмотрению схемы сопряженных обратимых тепловых машин C и C' , осуществляющих прямой и обратный процессы переноса тепла между нагревателем K_1 и холодильником K_2 (фиг. 35).

Обратимый двигатель C , работающий между рассматриваемыми внешними источниками K_1 и K_2 заимствует от нагревателя (K_1) количество тепла Q_1 и отдает холодильнику (K_2) меньшее количество тепла Q_2 :

$$\eta_c = \frac{|AL_c|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}.$$

Допустим, что имеется другая обратимая тепловая машина C' , которая при работе между рассматриваемыми внешними источниками по циклу двигателя заимствует от нагревателя (K_1) некоторое количество тепла Q'_1 и отдает холодильнику (K_2) меньшее количество тепла Q'_2 , а при работе по циклу холодильной машины посылает в обратном направлении те же количества тепла:

$$\eta_{c'} = \frac{|AL'|}{|Q'_1|} = 1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}$$

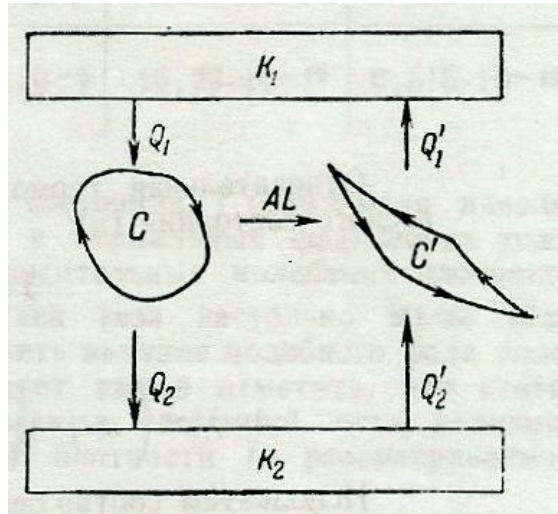
Соединим обратимый двигатель C с обратимой холодильной машиной C' (схема прямого хода, фиг. 35); вся полезная работа двигателя при этом передается холодильной машине ($AL = AL'$).

Положим, что обратимый двигатель C имеет более высокий к. п. д., чем обратимая холодильная машина C' , и, следовательно, для выполнения работы AL , посылаемой

холодильной машине C' , заимствует от нагревателя меньшее количество тепла ($Q_1 < Q'_1$) соответственно меньшее количество тепла передает холодильнику $Q_2 < Q'_2$:

$$|Q'_2| - |Q_2| = |Q'_1| - |Q_1| = Q > 0.$$

Таким образом, в условиях рассматриваемой предпосылки $\eta_c > \eta_{c'}$ единственным результатом прямого хода механически сопряженных обратимых тепловых машин C и C' может быть лишь самопроизвольный переход тепла от холодильника к нагревателю $Q > 0$, что противоречит исходному постулату Р. Клаузиуса.



Фиг. 35. Схема механического сопряжения тепловых машин.

Предположение, что обратимый двигатель C имеет меньший к. п. д., чем обратимая тепловая машина C' , опровергается аналогично, но при этом рассматривается схема обратного хода, в которой обратимый двигатель C выполняет роль холодильной машины, посылающей тепло от холодильника к нагревателю:

$$|Q_2| - |Q'_2| = |Q_1| - |Q'_1| = Q > 0.$$

Это значит, что в условиях рассматриваемой предпосылки $\eta > \eta_{c'}$ единственным результатом обратного хода механически сопряженных обратимых тепловых машин C и C' может быть лишь самопроизвольный переход тепла от холодильника к нагревателю $Q > 0$, что противоречит исходному постулату Р. Клаузиуса.

Далее предполагается, что единственно возможным выводом о соотношении к. п. д. сопряженных обратимых тепловых машин C и C' , который не противоречит постулату Р. Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к

телам более нагретым, может быть лишь утверждение о равноценности обратимых машин C и C' :

$$Q = 0; \quad \eta_c = \eta_{c'} = \eta_{\text{обр}}.$$

Отсюда теорема Карно: Коэффициент полезного действия обратимых тепловых машин не зависит от вида термодинамического цикла и природы рабочего вещества цикла и определяется лишь в зависимости от температур внешних источников — нагревателя (t_1) и холодильника (t_2):

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \eta(t_2, t_1), \quad (\text{a})$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1). \quad (\text{б})$$

Вышеприведенное обоснование теоремы Карно по методу исследований круговых процессов механически сопряженных обратимых тепловых машин принадлежит Р. Клаузиусу и лишь в целях наглядности дополнительно иллюстрировано элементарными балансовыми соотношениями и схемой механического сопряжения тепловых машин (фиг. 35). Р.Клаузиус рассуждает следующим образом: "Если мы допустим, что имеются два тела C и C' (например, рассмотренный выше газ или масса, состоящая из жидкости и пара), для которых при одном и том же значении $Q = AL$ перешедшие от одного тела к другому количества теплоты имеют различные значения, которые мы обозначим Q_2 и Q'_2 (положив Q_2 больше Q'_2), то мы можем поступить следующим образом. Сначала мы заставим тело C проделать круговой процесс в таком направлении, что количество теплоты Q превратится в работу ($Q = AL$), а количество теплоты Q_2 перейдет из K_1 в K_2 . Затем мы заставим тело C' проделать круговой процесс в обратном направлении, причем количество теплоты Q получится из работы, а количество теплоты Q'_2 перейдет из K_2 в K_1 . Так как по сделанному допущению количество теплоты Q'_2 , перешедшее от K_2 в K_1 , больше, чем количество теплоты Q_2 перешедшее из K_1 в K_2 , то эти два перехода не уничтожают взаимно друг друга, но в результате из K_1 в K_2 переходит количество теплоты, представленное разностью $Q'_2 - Q_2$. Мы приходим, таким образом, к результату, что произошел переход теплоты от более холодного тела к более теплему, без того чтобы произошло какое-нибудь другое изменение, могущее служить компенсацией. Но так как это противоречит основному принципу, то допущение, что Q'_2 больше Q_2 , должно быть неправильным. Если бы мы сделали другое допущение, что Q'_2 меньше Q_2 , то мы могли бы себе представить, что тело C' проделало круговой процесс в первом направлении, а тело C — в направлении обратном. Тогда мы пришли бы к результату, что количество теплоты $Q'_2 - Q_2$ перешло без компенсации от более холодного тела K_2 к более теплему телу K_1 , что опять-таки противоречит основному принципу. Если таким образом, Q'_2 , не может быть ни больше, ни

меньше Q_2 , то обе эти величины должны быть равны, чем и доказывается провозглашенное выше предложение" (Р. Клаузиус, Механическая теория тепла, гл. III, § 6).

Для установления вида функции Карно $\varphi(t_2, t_1)$ Р. Клаузиус рассматривает цикл Карно для *идеальных газов* и полученные выражения функции Карно и к. п. д. цикла Карно для идеальных газов распространяет по теореме Карно на все обратимые циклы и рабочие тела циклов: "То обстоятельство, что функция обеих температур не зависит от температуры изменяющегося (рабочего) тела, дает нам в руки средство определить эту функцию, ибо как только форма этой функции найдена для какого-нибудь тела, она может рассматриваться как имеющая всеобщее значение. Среди различных классов тел, особенно пригодных для подобного определения, являются идеальные газы, ибо их законы известны с наибольшей точностью" (Р. Клаузиус, Механическая теория тепла, гл. III, § 7).

Вид температурной функции Карно для идеальных газов, соответствующий выражению к. п. д. цикла Карно для идеальных газов (табл. 11):

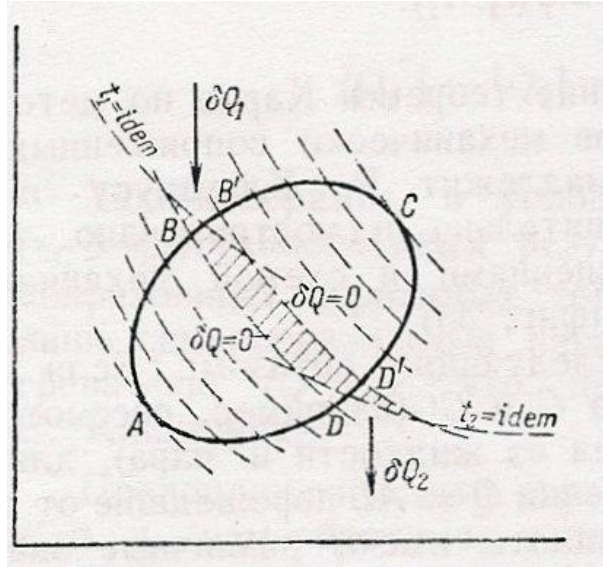
$$\varphi(t_2, t_1) = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{в})$$

Этот результат на основании теоремы Карно обобщается для всех рабочих тел обратимых циклов тепловых двигателей. Соответственно формулируется выражение к. п. д. всякого обратимого цикла, осуществляемого в заданном интервале температур (нагреватель $T_1'' = T_1$ и холодильник $T_2'' = T_2$), независимо от вида цикла и природы рабочего вещества цикла:

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{г})$$

Далее рассматривается любой обратимый термодинамический цикл $ABCD A$ (фиг. 36); этот цикл разбивается адиабатами ($\delta Q = 0$) на элементарные циклы Карно:

$$\frac{|\delta Q_2|}{T_2} = \frac{|\delta Q_1|}{T_1} \quad (\text{д})$$



Фиг. 36. Круговой процесс как последовательность элементарных циклов Карно.

Знаки теплообмена в тепловом балансе рабочего тела: тепло, полученное от нагревателя, имеет знак плюс (получено рабочим телом), а переданное холодильнику — знак минус (отдано рабочим телом): $\delta Q_1 = +|\delta Q_1|$; $\delta Q_2 = -|\delta Q_2|$.

Сумма соотношений количеств подведенного и отведенного тепла к соответствующим абсолютным температурам элементарного обратимого цикла Карно (сумма теплот, отнесенных к абсолютным температурам):

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

Интеграл теплот, отнесенных к абсолютным температурам, для замкнутого контура произвольного обратимого цикла (контур $ABCD A$ на фиг. 36):

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{ABC} \frac{\delta Q}{T} + \int_{CDA} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^C \left(\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \right). \quad (\text{ж})$$

Интегрирование по замкнутому контуру ($ABCD A$) заменяется интегрированием по всем элементарным циклам Карно (от A до C). Подынтегральные величины, характеризующие элементарные циклы Карно (ж), равны нулю, в силу чего и определенный интеграл для циклов Карно, являющийся заключительным в ряду равенств (ж), также обращается в нуль. Соответственно формулируется теорема Клаузиуса, называемая *интегралом Клаузиуса*: *Интеграл элементарных теплот, отнесенных к абсолютным температурам теплообмена, для всякого обратимого цикла обращается в нуль при интегрировании по замкнутому контуру цикла:*

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (3)$$

Равенство нулю интеграла Клаузиуса (3), взятого по замкнутому контуру, приводит к выводу, что его *подъинтегральное выражение есть полный дифференциал*, т. е. дифференциал некоторой S — функции состояния, приобретающей начальное значение при замыкании цикла, т. е. при возвращении рабочих тел обратимого цикла в исходное состояние:

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \quad (и)$$

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \oint dS_{\text{обр}} = 0. \quad (к)$$

S — функция состояния называется, по предложению Р. Клаузиуса, *энтропией* (греч. en — в, внутрь и trope — обращение, в целом — обращение внутрь, ограничение возможностей превращений тепла). Характерно, что термин *энтропия* по своему содержанию является выражением воззрений о необратимом характере непосредственно наблюдаемых процессов в природе; энтропия уже в стадии установления ее существования рассматривается в классической термодинамике как мера обесценения тепла (энергии), т. е. уже в самом наименовании этой функции выявляются характерные для классической термодинамики тенденции объединения принципов существования и возрастания энтропии.

В построениях принципа возрастания энтропия по методу Р. Клаузиуса прежде всего доказывалось неравенство к. п. д. обратимых и необратимых тепловых машин, причем соответственно выражению постулата Р. Клаузиуса, как постулата запрещения, конечный вывод формулируется как отрицание неравенства:

$$\eta \nless \eta_{\text{обр}}. \quad (л)$$

Далее знак отрицания неравенства заменяется:

$$\eta \leq \eta_{\text{обр}}, \quad (м)$$

$$\eta = 1 - \frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (н)$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (о)$$

В заключение рассматривается последовательность необратимых (переход из состояния A в состояние B) и обратимых (обратный переход из состояния B в состояние A) процессов изменения состояния рассматриваемого тела, составляющих круговой процесс изменения состояния этого тела и обеспечивающих возврат тела в исходное состояние ($\delta Q = \delta Q^*$ — внешний теплообмен):

$$\int_A^B \frac{\delta Q^*}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \leq 0.$$

Отсюда

$$-\int_B^A \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \geq \int_A^B \frac{\delta Q^*}{T}. \quad (\text{п})$$

Интеграл отнесенных теплот в обратимом процессе ($B \rightarrow A$) заменяется величиной изменения энтропии рабочего тела:

$$-\int_B^A \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = -\int_B^A dS_{\text{обр}} = S_B - S_A. \quad (\text{р})$$

Соответственно формулируются основные неравенства второго начала термодинамики:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q^*}{T}, \quad (\text{с})$$

$$\Delta S_{\text{изолир}} = (S_B - S_A)_{\text{изолир}} \geq 0. \quad (\text{т})$$

В математических выражениях второго начала термодинамики (с), (т) знаки равенства характеризуют обратимые процессы, а знаки неравенства — необратимые процессы.

В отношении схем построения второго начала классической термодинамики по методу Р. Клаузиуса должны быть сделаны следующие замечания.

1. Построения второго начала классической термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастания энтропии, сводятся в методе Р. Клаузиуса к анализу круговых процессов тепловых машин и неизбежно приводят к ограниченным выражениям принципа существования энтропии, действительным лишь для обратимых процессов ($dS_{\text{обр}} = \delta Q_{\text{обр}}/T$).

2. Обоснование теоремы Карно, предложенное Р. Клаузиусом и получившее широкое распространение, не может быть признано правильным: в схему доказательства внесено лишнее условие — более совершенной, по предположению, обратимой машине в схеме механически сопряженных обратимых машин неизменно приписывается роль теплового двигателя и вместе с тем нарушена симметрия необходимого постулата: вместо необходимого постулата второго начала термостатики о невозможности одновременного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях использован постулат о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым, т. е. постулат одностороннего запрещения. Таким образом, Р. Клаузиус ввел два лишних взаимно исключающих условия, что привело в конечном счете к правильному выражению теоремы Карно, однако обоснование этой теоремы на основе постулата Р.

Клаузиуса не может считаться правильным. Например, если следовать схеме построений, предложенной Клаузиусом, но худшую (по предположению) обратимую машину рассматривать как двигатель, то для доказательства теоремы Карно окажется необходимым введение постулата, противоположного постулату Клаузиуса: *Невозможен самопроизвольный переход тепла от тел более нагретых и телам менее нагретым* (§ 37).

В действительности, в основу доказательства теоремы Карно (следствие II основного постулата второго начала термостатики §25) должен быть положен постулат о невозможности одновременного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях в условиях прямого теплообмена между телами, не находящимися в тепловом равновесии, или любой другой постулат, эквивалентный этому утверждению и являющийся частным выражением принципа причинной связи явлений природы (например, утверждение о невозможности одновременного осуществления полных превращений работы в тепло и тепла в работу).

3. Построение принципа существования энтропии Р. Клаузиус осуществляет путем распространения выражения к. п. д. обратимого цикла Карно для идеальных газов на все обратимые циклы тепловых машин (по теореме Карно). Тем самым в схему выводов Р. Клаузиуса неявно включен постулат о возможности существования идеальных газов, одновременно подчиняющихся уравнению Клапейрона $P\vartheta = RT$ и закону Джоуля $u = u(t)$.

Обоснование принципа существования абсолютной температуры и энтропии, имеющего весьма общий характер, на базе столь сомнительного постулата, как утверждение о возможности существования идеальных газов, нельзя считать убедительным, так как, во-первых, утверждение о возможности существования газов, состояние которых характеризуется точными уравнениями состояния $P\vartheta = RT$ и $u = u(t)$, не является непосредственно очевидным, и, во-вторых, исследования физического состояния реальных тел (§46) не дают оснований, для утверждений о возможности газообразных состояний, удовлетворяющих при всех значениях плотности ($\gamma > 0$) законам Бойля и Джоуля или любым другим эквивалентным условиям. Кроме того, введение уравнения Клапейрона в схему построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии подчиняет общую термодинамическую температурную шкалу ($T = \tau$) условной температурной шкале идеальных газов ($T = P\vartheta R$).

Использование постулата о возможности существования идеальных газов в общих построениях принципа существования абсолютной температуры и энтропии не является необходимым (гл. 6).

4. Весьма характерным и важным заключительным звеном в построениях принципа существования энтропии по методу Р. Клаузиуса является вывод соотношения, характеризующего обратимые круговые процессы равновесных систем (интеграл Клаузиуса):

$$\oint \frac{Q_{\text{обр}}^*}{T} = 0.$$

Для обоснования этого вывода Р. Клаузиус рассматривает произвольный обратимый круговой процесс и заменяет его системой элементарных обратимых циклов Карно (фиг. 36); при этом неявно предполагается, что соотношение количеств тепла, полученных или отданных рабочим телом кругового процесса на элементарных участках, выделенных бесконечно близкими адиабатами (DD' , BB' и т. п., фиг. 36), равно соотношению средних абсолютных температур рабочего тела, как и на изотермах соответствующего цикла Карно (T_1 , T_2):

$$\frac{|\delta Q_2|}{|\delta Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Эта предпосылка, играющая решающую роль в выводе интеграла Клаузиуса, может быть доказана лишь после получения эквивалентного интегралу Клаузиуса математического выражения принципа существования энтропии для обратимых процессов ($\delta Q_{\text{обр}}^* = T dS_{\text{обр}}$). Следовательно, рассматриваемая предпосылка не может быть использована в качестве средства обоснования интеграла Клаузиуса. В самом деле, теплообмен в равновесных и, в частности, в обратимых процессах, до получения заключительного вывода $\delta Q = T dS$ характеризуется общим соотношением $\delta Q = f(t)dY + C_Y dt$ (схема 1 построений второго начала термостатики) и, по существу, вся задача обоснования принципа существования энтропии равновесных систем сводится к доказательству, что при надлежащем выборе первого множителя $f(t) = \tau(t) = T$ обращается в нуль второй множитель $C_Y = 0$, что приводит к математическому выражению принципа существования энтропии равновесных систем $\delta Q = T dS$, а отсюда уже следует, что теплообмен на любом элементарном неизотермическом участке ($dT \neq 0$), выделенном двумя бесконечно близкими адиабатами, равен теплообмену на изотерме средней температуры участка ($dT = 0$) между теми же адиабатами (и только между адиабатами, так как лишь в этом случае может быть принято $dS_{DD'} = dS_{BB'}$, и т. п.).

Кроме того, в методе Р. Клаузиуса при замене кругового процесса системой элементарных циклов Карно (фиг. 36) неявно используется предпосылка о несовместимости адиабаты и изотермы (основные элементы цикла Карно) для любых тел и равновесных систем тел, в связи с чем допускается использование этих систем в качестве рабочих тел элементарных циклов Карно. Эта неявная предпосылка, эквивалентная утверждению о невозможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу и работы в тепло (теорема несовместимости адиабаты и изотермы, как следствие 1 постулата второго начала термостатики — § 25), оказывается достаточной для осуществления непосредственных построений принципа существования энтропии без необходимости

использования основных средств метода Р. Клаузиуса — теоремы Карно, раскрытия вида функции Карно, разложения обратимых круговых процессов на элементарные обратимые циклы Карно и т. п. (схема I построений второго начала термостатики, § 28).

Разложение произвольного кругового процесса на элементарные циклы Карно вполне допустимо лишь в условиях обоснования интегрального выражения принципа возрастания энтропии после получения выражения принципа существования энтропии:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q^*}{T}.$$

Нужно, однако, заметить, что непосредственное получение интегрального выражения принципа возрастания энтропии не может быть рекомендовано, так как дифференциальное выражение того же принципа ($dS > \delta Q^*/T$), имеющее более общий характер, получается более простым путем, без необходимости разложения круговых процессов на элементарные циклы Карно (§30).

5. Постулат Р. Клаузиуса, как постулат отрицания, приводит лишь к отрицанию неравенств, в связи с чем распределение знаков в математическом выражении второго начала классической термодинамики (равенства для обратимых процессов, неравенства для необратимых процессов) не может считаться в необходимой мере обоснованным по методу Р. Клаузиуса.

В основу построения принципа возрастания энтропии должен быть положен постулат в форме утверждения, характеризующего определенную направленность наблюдаемых в природе необратимых явлений (например, постулат о самопроизвольном переходе тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым, § 29).

Итак, построения второго начала классической термодинамики по методу Р.Клаузиуса содержат несомненные противоречия (доказательство теоремы Карно на основе постулата Р. Клаузиуса, использование следствий принципа существования энтропии в качестве неявных предпосылок этого принципа при выводе интеграла Клаузиуса по схеме разложения обратимых круговых процессов на элементарные циклы Карно), некоторые нестрогие допущения (использование законов идеальных газов как законов состояния реальных тел) и не вполне убедительные преобразования (отрицания неравенств неявно заменяются неравенствами обратного знака). Исключение этих недостатков, неизбежно приводящее к необходимости независимого обоснования и разделения принципов существования и возрастания энтропии, равносильно отказу от метода Р. Клаузиуса. Вместе с тем должно быть отмечено, что идея анализа круговых процессов тепловых машин, предложенная Карно и согласованная с законом сохранения энергии Клаузиусом, является весьма наглядным средством решения ряда термодинамических задач и, в частности, обоснования принципов существования и возрастания энтропии.

Среди различных вариантов построения второго начала термодинамики по методу Р. Клаузиуса довольно широкой популярностью пользуется такая наивная схема: выражение к. п. д. цикла Карно для идеальных газов распространяется на все рабочие тела и все обратимые циклы на том основании, что выражение к. п. д. обратимого цикла Карно, полученное для идеальных газов, определяется лишь в зависимости от соотношения абсолютных температур и внешне не отражает влияния природы рабочих тел и вида термодинамических циклов (т. е. совершенно исключается даже упоминание о теореме Карно). Затем по схеме Р. Клаузиуса, путем разложения обратимого кругового процесса на элементарные обратимые циклы Карно, получается интеграл Клаузиуса и математическое выражение принципа существования энтропии для равновесных систем. Заключительный переход к неравенствам в выражении принципа возрастания энтропии обычно осуществляется на основе неявного утверждения, что к. п. д. необратимых двигателей меньше к. п. д. обратимых тепловых машин. В построениях второго начала классической термодинамики по этой ошибочной схеме в явном виде не используются какие-либо постулаты, однако наиболее известные постулаты (обычно постулаты Р. Клаузиуса и В. Томсона) неизменно цитируются как постулаты обоснования этих построений.

33. МЕТОД В. ТОМСОНА (КЕЛЬВИНА)

Работы В. Томсона, относящиеся к проблеме обоснования второго начала классической термодинамики, касаются лишь доказательства теоремы Карно, которая в изложении В. Томсона формулируется следующим образом: "Положение II (Карно и Клаузиус).

Если какая-либо машина устроена таким образом, что при работе ее в противоположном направлении все механические и физические процессы в любой части ее движений превращаются в противоположные, то она производит ровно столько механической работы, сколько могла бы произвести за счет заданного количества тепла любая термодинамическая машина с теми же самыми температурами источника тепла и холодильника" (В. Томсон. О динамической теории теплоты, ч. 1, п. 9; перевод в сборнике "Второе начало термодинамики", ред. А. К. Тимирязев, 1934).

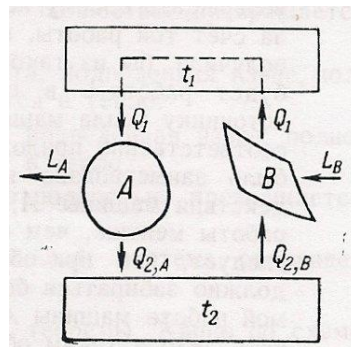
В. Томсон доказывает теорему Карно на основе нижеследующего постулата (1852 г.): *Невозможно при помощи неодоушевленного материального деятеля получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов.*

Этот постулат обычно приводится в формулировке М. Планка: "Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести (выполнению работы) и охлаждению теплового резервуара" (М. Планк, Термодинамика, 1922, пер. 1925)

Для доказательства теоремы Карно В. Томсон рассматривает схему сопряженных тепловых машин *A* и *B*: тепловой двигатель *A* есть любая тепловая машина (обратимая или

необратимая), а холодильная машина B — обратимая тепловая машина; машины A и B сопряжены по нагревателю (фиг. 37), т. е. все количество тепла, которое поступает к нагревателю от обратимой холодильной машины B , передается тепловому двигателю A . Если допустить, что к. п. д. теплового двигателя больше к. п. д. обратимой холодильной машины ($\eta > \eta_{\text{обр.}}$), то в результате окажется, что в тепловом двигателе получается бóльшая работа, чем это нужно для приведения в действие холодильной машины ($L_A - L_B = L > 0$) и, соответственно, холодильная машина заимствует от холодильника большее количество тепла, чем передает холодильнику тепловой двигатель ($Q_B - Q_A = Q > 0$), так что вся рассматриваемая система приобретает свойства вечного двигателя II рода.

В. Томсон рассуждает следующим образом: "Допустим, что существуют две термодинамические машины A и B ... и пусть, если возможно, A производит из заданного количества теплоты больше работы, чем B когда их источники тепла и холодильники находятся при соответственно равных температурах. Тогда в силу полной обратимости всех совершаемых ею операций машина B могла бы работать в обратном направлении и могла бы возвращать своему источнику тепла некоторое количество тепла за счет той работы, которую она при обратном своем действии получила бы из такого же количества теплоты. Итак, если B будет работать в обратном направлении и будет возмещать источнику тепла машины A (которую мы можем предположить соответственно приложенной к B) как раз столько тепла, сколько было заимствовано из него в течение определенного периода действия машины A , то окажется, что затрачено на это было работы меньше, чем ее было получено от работы A ... Отсюда следует, что при обратной работе машины B из холодильника должно забираться больше тепла, чем ему передается при прямой работе машины A . Далее, ясно, что можно было бы поставить дело и таким образом,



Фиг. 37. Схема тепловых машин, сопряженных по нагревателю.

чтобы машина A тратила часть своей работы на приведение в обратное движение машины B ... Мы, следовательно, имели бы автоматически действующую машину, способную непрерывно извлекать теплоту тела (холодильника), окруженного другими телами с более высокой температурой, и превращать эту теплоту в механическую работу. Но последнее противоречит нашей аксиоме (постулату), и потому мы приходим к заключению, что гипотеза, допускающая будто машина A извлекает из равного количества теплоты, взятой из источника тепла, больше механической работы, чем машина B , является ложной. Следовательно, при определенных температурах источника тепла и холодильника никакая машина не может извлечь из данного количества введенного в нее тепла больше работы, чем машина, удовлетворяющая условиям обратимости" (В. Томсон, О динамической теории теплоты, ч. 1, п. 13).

Вывод В. Томсона может быть формулирован как отрицание неравенства:

$$\eta \nrightarrow \eta_{\text{обр}}$$

или

$$\eta \lesssim \eta_{\text{обр}}$$

Очевидно, этот вывод, полученный В. Томсоном на основе принятого им исходного постулата, не имеет прямого отношения к обоснованию теоремы Карно в той же мере, как и аналогичный вывод Р. Клаузиуса на основе постулата о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым (§32).

Для обоснования теоремы Карно должны быть одновременно рассмотрены схемы прямого и обратного хода обратимых тепловых машин A и B , сопряженных по нагревателю, причем должны быть подвергнуты исследованию результаты деятельности сопряженных машин A и B при всех возможных предположениях относительно соотношения к. п. д. этих машин:

I. $\eta_A > \eta_B$.

Прямой ход: тепло полностью превращается в работу.

Обратный ход: работа, подведенная извне, полностью превращается в тепло.

II. $\eta_A < \eta_B$.

Прямой ход: работа, подведенная извне, полностью превращается в тепло.

Обратный ход: тепло полностью превращается в работу.

III. $\eta_A = \eta_B$.

Прямой и обратный ход: система сохраняет исходное состояние.

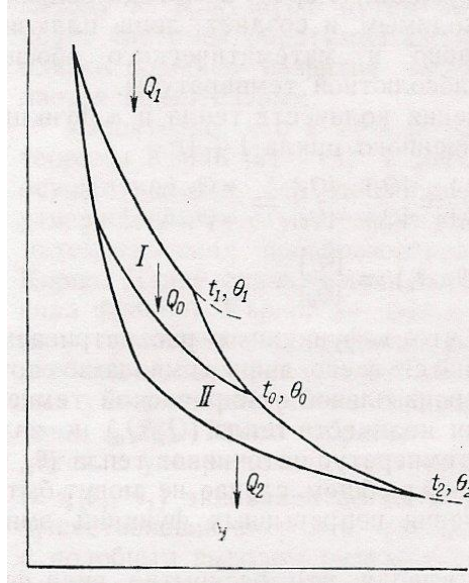
Это значит, что для обоснования теоремы Карно по схеме анализа круговых процессов

обратимых тепловых машин, сопряженных по нагревателю, и для дальнейших построений принципа существования энтропии должен быть использован *постулат о невозможности одновременного полного превращения тепла в работу и работы в тепло* (основной постулат второго начала термостатики, § 25); этот постулат не имеет никакого отношения к постулату об определенной направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений, чем также подтверждается вывод о незакономерности объединения принципов существования и возрастания энтропии в рамках второго начала классической термодинамики.

34. МЕТОД СОПРЯЖЕННЫХ ЦИКЛОВ

Построения принципа существования абсолютной температуры по схеме анализа круговых процессов обратимых тепловых машин, но без использования постулата о возможности существования идеальных газов, осуществляются по методу, который мы будем называть *методом сопряженных циклов*. Этот метод, называемый также методом Клаузиуса — Кирхгофа — Дюгема, обычно используется в наиболее общих построениях второго начала классической термодинамики (А. Г. Столетов, Теория теплоты, соч., т. III, 1947; А. А. Саткевич, Основной курс термодинамики, 1925; Н. А. Быков, Термодинамика, 1928, Bryan, Thermodynamics, 1907 и др.).

В методе сопряженных циклов рассматривается схема двух сопряженных обратимых двигателей Карно с тремя источниками тепла (фиг. 38): первый цикл Карно осуществляется между первым источником, как нагревателем (θ_1) и вторым, как холодильником (θ_0), а второй цикл Карно — между вторым источником, как нагревателем (θ_0), и третьим, как холодильником (θ_2). Количество тепла (Q_0), переданное в первом цикле Карно второму источнику (холодильнику), рассматривается как полученное от нагревателя во втором цикле Карно; таким образом, второй источник (θ_0) является промежуточным, а первый и третий — внешними.



Фиг. 38. Сопряжение обратимых тепловых машин Карно.

Рабочим телом сопряженных циклов Карно I и II может быть любое вещество; в общем случае рабочие тела обратимых циклов Карно I и II могут быть различными.

Функции Карно для циклов I и II :

$$\frac{|Q_0|}{|Q_1|} = \varphi(\theta_0, \theta_1), \quad (a)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|} = \varphi(\theta_2, \theta_0). \quad (б)$$

Сопряженные обратимые циклы Карно могут быть рассматриваемы в целом, как один обратимый цикл между крайними *внешними* источниками — нагревателем (θ_1) и холодильником (θ_2); функция Карно для этого объединенного обратимого цикла:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(\theta_2, \theta_1). \quad (в)$$

Заменяем:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_0|} \cdot \frac{|Q_0|}{|Q_1|}. \quad (г)$$

Соответственно формулируется уравнение связи функций Карно для всех обратимых круговых процессов ($I, II, I + II$):

$$\varphi(\theta_2, \theta_1) = \varphi(\theta_2, \theta_0) \cdot \varphi(\theta_0, \theta_1). \quad (д)$$

Следует отметить, что в этом исходном выражении зависимости функций Карно все температуры $(\theta_2, \theta_1, \theta_0)$ предполагаются измеренными в произвольной температурной шкале (θ) .

В методе сопряженных циклов далее используется правило зависимости выражения функций $\varphi(\theta_2, \theta_0)$ и $\varphi(\theta_0, \theta_1)$ от мест независимых переменных в обозначении этих функций (идея изменения вида термодинамических функций двух переменных в зависимости от взаимного расположения переменных в обозначении функций впервые, повидимому, предложена Р. Клаузиусом в его работе "Механическая теория тепла", (гл. III, §4). Функции $\varphi(\theta_2, \theta_0)$ и $\varphi(\theta_0, \theta_1)$ с момента подчинения их правилу зависимости выражения функции от мест переменных в обозначении функции (правило это в дальнейшем называется правилом обращения функций) обозначаются соответственно через $\omega(\theta_2, \theta_0)$ и $\omega(\theta_0, \theta_1)$:

$$\varphi(\theta_2, \theta_1) = \omega(\theta_2, \theta_0) \cdot \omega(\theta_0, \theta_1). \quad (е)$$

Правило обращения ω — функций устанавливается в результате рассмотрения исходных определений этих функций:

$$\omega(\theta_i, \theta_0) = \frac{|Q_i|}{|Q_0|},$$

$$\omega(\theta_0, \theta_i) = \frac{|Q_0|}{|Q_i|}.$$

Отсюда

$$\omega(\theta_0, \theta_i) = \frac{1}{\omega(\theta_i, \theta_0)} \quad (ж)$$

Заключительное соотношение (ж) используется для преобразования основного уравнения связи функций Карно (е):

$$\varphi(\theta_2, \theta_1) = \frac{\omega(\theta_2, \theta_0)}{\omega(\theta_1, \theta_0)}. \quad (з)$$

Далее делаются решающие выводы: *во-первых*, функция Карно $\varphi(\theta_2, \theta_1)$ рассматривается как соотношение функций одинакового вида $\omega(\theta_2, \theta_0)$ и $\omega(\theta_1, \theta_0)$ являющихся частными выражениями одной и той же функции $\omega(\theta_i, \theta_0)$, и, *во-вторых*, соотношение функций $\omega(\theta_2, \theta_0)$ и $\omega(\theta_1, \theta_0)$, в силу независимости этого соотношения от температуры промежуточного источника (θ_0) заменяется соотношением функций $\tau(\theta_2)$ и $\tau(\theta_1)$, являющихся частными выражениями функции $\tau(\theta)$:

$$\varphi(\theta_2, \theta_1) = \frac{\tau(\theta_2)}{\tau(\theta_1)}. \quad (и)$$

В дальнейшем температурным функциям $\tau(\theta)$ присваивается наименование

абсолютных температур термодинамической температурной шкалы:

$$\tau(\theta) = T. \quad (\kappa)$$

Таким образом, функция Карно обратимых тепловых машин определяется как величина соотношения абсолютных температур холодильника (T_2) и нагревателя (T_1):

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(\theta_2, \theta_1) = \frac{T_2}{T_1} \quad (\lambda)$$

Последующие построения, до установления принципа существования энтропии включительно, осуществляются обычно по методу Р. Клаузиуса путем замены обратимого кругового процесса системой обратимых элементарных циклов Карно (фиг. 36), однако подобное развитие метода сопряженных циклов не является обязательным.

Характерно, что в методе сопряженных циклов переход от теоремы Карно (а) — (д) к раскрытию вида функции Карно (л) осуществляется без привлечения каких-либо вспомогательных утверждений (постулатов), исключительно лишь путем формально математических преобразований исходного выражения теоремы Карно. Далее существенно важно отметить, что после раскрытия вида функции Карно, до получения основного выражения принципа существования энтропии включительно, также исключается необходимость привлечения каких бы то ни было вспомогательных утверждений (схема II построения второго начала термостатики, § 28). Таким образом, метод сопряженных циклов сводится к утверждению, что содержание теоремы Карно $\eta_{\text{обр}} = \eta(\theta_2, \theta_1)$ эквивалентно математическому выражению принципа существования энтропии равновесных систем $\delta Q = TdS$, однако, с подобным выводом нельзя согласиться, в связи с чем возникает необходимость ревизии метода сопряженных циклов.

1. Теорема Карно утверждает, по данным значениям температур внешних источников (θ_1, θ_2), измеренным по любой эмпирической температурной шкале (θ), соответствуют вполне определенные значения к. п. д. обратимых круговых процессов $\eta_{\text{обр}} = \eta(\theta_2, \theta_1)$ и функции Карно $\varphi(\theta_2, \theta_1)$, однако отсюда еще не следует, что функции вида $\varphi(\theta_2, \theta_1)$ должны быть рассматриваемы как непрерывные функции температур, измеренных в произвольной эмпирической температурной шкале (θ); в частности, шкала θ может иметь вид ступенчатой шкалы.

В той же мере исключается и возможность обоснованного определения абсолютной температуры как непрерывной функции эмпирической температуры, измеренной в произвольной температурной шкале: $T = \tau(\theta)$.

2. В заключительных выводах метода сопряженных циклов (е) — (л) использовано правило изменения вида функции двух переменных в зависимости от мест взаимного расположения этих переменных в обозначении функции. Правило это не свойственно

обычным методам математического анализа: различия вида функций любого числа независимых переменных характеризуются не различным относительным расположением независимых переменных в обозначении функций, а различием символов функциональной зависимости (f , φ и т.п.), причем особенности относительного расположения независимых переменных в обозначениях функций не принимаются во внимание. Совершенно очевидно, что применение той или иной системы символов функциональной зависимости переменных не может служить средством раскрытия вида функции Карно. В частности, использование правила обращения ω — функций или φ — функций Карно в методе сопряженных циклов не является необходимым и создает лишь иллюзии раскрытия вида функции Карно и математического обоснования принципа существования абсолютной температуры.

Сопоставляем соотношения количеств тепла и ω — функций для циклов I, II и для объединенного цикла $I + II$:

$$\varphi(\theta_2, \theta_1) = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_0|} : \frac{|Q_1|}{|Q_0|} = \frac{\omega(\theta_2, \theta_0)}{\omega(\theta_1, \theta_0)}, \quad (м)$$

$$\omega(\theta_i, \theta_0) = \frac{|Q_i|}{|Q_0|}. \quad (н)$$

Совершенно очевидно, что ω — функции в рассматриваемом их конечном выражении являются всего лишь символами соотношений количеств тепла. В произвольной эмпирической температурной шкале (θ) соотношения количеств тепла (Q_i/Q_0) не являются непрерывными функциями температур источников тепла (θ_i, θ_0) поэтому соотношения ω — функций в общем случае не могут быть рассматриваемы как соотношения непрерывных функций эмпирических температур (θ).

Итак, мы приходим к выводу, что раскрытие вида функции Карно и обоснование принципа существования абсолютной температуры по методу сопряженных циклов (метод Клаузиуса — Кирхгофа — Дюгема) без привлечения дополнительных утверждений (вспомогательного постулата) *невозможно*, а использование в методе сопряженных циклов необычного правила изменения вида функции двух переменных в зависимости от относительного расположения переменных в обозначении функции (правило обращения φ — функций Карно или ω — функций) создает лишь иллюзии раскрытия вида функций Карно и не является необходимым.

3. Для перехода от теоремы Карно к раскрытию вида функции Карно $\varphi(t_2, t_1)$ необходимо использовать вспомогательное утверждение (постулат) о существовании такой температурной шкалы (t), в которой функции Карно $\varphi_i(t, t_i)$ системы сопряженных циклов Карно I, II и $I + II$ (фиг. 38) являются непрерывными функциями температуры (t), причем не исключается возможность зависимости вида этих функций от уровня фиксированной температуры (t_i):

$$\text{Цикл I:} \quad \frac{|Q|}{|Q_1|} = \varphi_1(t, t_1). \quad (\text{o})$$

$$\text{Цикл II:} \quad \frac{|Q_2|}{|Q|} = \varphi_2(t_2, t). \quad (\text{п})$$

$$\text{Цикл I + II} \quad \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1). \quad (\text{р})$$

Исходное соотношение функций Карно сопряженных циклов I, II и I + II:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q|} \cdot \frac{|Q|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1) = \varphi_1(t, t_1) \cdot \varphi_2(t_2, t). \quad (\text{с})$$

Далее, используя предпосылку о непрерывности функций $\varphi_i(t, t_i)$ и вывод теории обратимых круговых процессов о равенстве нулю к. п. д. обратимого изотермического кругового процесса ($t_1 = t_2 = t$), получим выражение функции Карно (замечание к схеме II построения второго начала термостатики, §28):

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \varphi(t_2, t_1) = \frac{\tau(t_2)}{\tau(t_1)} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{т})$$

Постулат о возможности представления функций Карно $\varphi_i(t, t_i)$ в виде непрерывных функций температуры (t) не является очевидным и не может быть получен в порядке обобщения результатов непосредственного наблюдения явлений природы, поэтому метод сопряженных циклов, даже после внесения необходимых коррективов (о) – (т), не может быть рекомендован в качестве одного из основных средств построения принципа существования абсолютной температуры.

Построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии на основе теоремы Карно осуществляются наиболее просто в том случае, если функция Карно $\varphi(t_2, t_1)$ исключается из расчетов путем дифференцирования по какой-либо новой независимой переменной (например, переменная Y в схеме II построения второго начала термостатики, § 28).

В некоторых вариантах изложения метода сопряженных циклов ограничиваются лишь выводом соотношения функций Карно [соотношение (д) метода сопряженных циклов], а затем это соотношение используется для проверки принятого по определению выражения функций Карно как соотношения абсолютных температур холодильника и нагревателя: "Абсолютная температура попросту определяется тем, что отношению Q_1/Q_2 приписывается значение T_1/T_2 . Определенная таким образом абсолютная температура должна обладать следующим свойством. Осуществим ли мы цикл Карно сначала между температурами t_1 и t_2 (по произвольной шкале), а затем другой цикл Карно между t_2 и t_3 ..., или же проведем непосредственно цикл

Карно между t_2 и t_3 , будет в обоих случаях одно и то же ... $f(t_1, t_3) = f(t_1, t_2) \cdot f(t_2, t_3)$. Это условие действительно соблюдается, если положить $f(t_1, t_2) = T_1 T_2$. " (Г. Лоренц, "Лекции по термодинамике", 1927, пер. 1941).

Еще более характерны рассуждения такого рода: "Пусть θ и θ_0 — температуры резервуаров, измеренные по произвольной эмпирической шкале. Из теоремы Карно следует: $Q/Q_0 = f(\theta_1, \theta_0)$... Будем менять θ , оставляя Q_0 и θ_0 постоянными.. Так как Q_0 и θ_0 фиксированы, то $Q = F(\theta)$. При выбранных условиях количество теплоты, отдаваемое резервуарам с температурой θ ..., является универсальной функцией эмпирической температуры θ ... Шкала, где температурным признаком служит величина Q , называется термодинамической шкалой или шкалой Кельвина (Г. С. Горелик, Термодинамика и молекулярная физика, ч. III, Курса физики под ред. акад. Н. Д. Папалекси, 1948).

Подобные построения, являющиеся разновидностями метода сопряженных циклов, эквивалентны введению термодинамической шкалы температур "по соглашению": абсолютная температура какого-либо внешнего источника обратимого теплового двигателя Карно определяется как величина, пропорциональная количеству тепла, полученному или отданному этим источникам в обратимом цикле Карно ($T_1 - T_2 = mQ_i$), или аналогично определяется разность термодинамических температур, как величина, пропорциональная работе в обратимом цикле Карно ($T_1 - T_2 = aL$); последнее предложение принадлежит В. Томсону (Кельвину), исходившему из гидравлических аналогий в представлениях о природе тепла и о работе тепловых машин (теория теплорода).

В рамках теории теплорода введение термодинамической температурной шкалы "по соглашению" ($T_1 - T_2 = aL$) было вполне естественным следствием теоремы Карно, однако в этом случае вопрос о начале отсчета температуры (T) остается открытым, так как измеряются лишь разности температур (§ 42).

В рамках закона сохранения энергии введение термодинамической температурной шкалы "по соглашению" ($T_i = mQ_i$), на основе одной лишь теоремы Карно, не может быть оправдано, так как в подобных предложениях неявно используются два дополнительных постулата: *во-первых*, утверждение о существовании температурной шкалы (t), в которой функции Карно $\varphi_i(t, t_i)$ есть непрерывные функции температуры (t), и, *во-вторых*, утверждение о независимости вида функций $\varphi_i(t, t_i)$ от уровня фиксированной температуры: $\varphi_i(t, t_i) = \varphi(t, t_i)$.

Первая предпосылка, противопоставляемая определению исходной температурной шкалы (§ 25), в достаточной мере стеснительна, а вторая не является необходимой в условиях правильного построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии на основе теоремы Карно (схема II, §28).

Следует также отметить что коэффициенты пропорциональности в определениях абсолютной температуры "по соглашению" ($T = mQ$ или $\Delta T = aL$) есть величины обратно пропорциональные разности энтропий граничных адиабат системы сопряженных циклов Карно ($m = \frac{1}{\Delta S}$; $a = \frac{A}{\Delta S}$). Это значит, что определения термодинамической шкалы абсолютных температур по методу сопряженных циклов и по "соглашению" ($T = mQ$ или $\Delta T = aL$) должны быть признаны в равной мере ошибочными, так как при этом используются прямые следствия принципа существования энтропии в качестве средств обоснования этого принципа (petitio principia).

35. МЕТОД Н. ШИЛЛЕРА — К. КАРАТЕОДОРИ

Выражение полного дифференциала энтропии любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии (гл. 6), показывает, что абсолютная температура (T) является интегрирующим делителем выражений приведенного теплообмена как дифференциальных полиномов ($\delta Q = \sum X_i dx_i = T dS$). В рамках второго начала классической термодинамики

тот же вывод формулируется более ограничительно: абсолютная температура является интегрирующим делителем выражений обратимого теплообмена ($\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^* = TdS$)

В связи с этим уже сравнительно давно возникла идея обоснования принципа существования энтропии в условиях обратимого изменения состояния тел на основе рассмотрения выражений обратимого теплообмена как дифференциальных полиномов ($\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^* = \sum X_i dx_i$).

Построения этого рода получили большую известность в связи с работами Н. Н. Шиллера и К. Каратеодори по обоснованию математического выражения принципа существования энтропии для обратимых процессов.

Н. Н. Шиллер предлагает три варианта постулата, каждый из которых предполагается достаточным для обоснования принципа существования абсолютной температуры и выражения полного дифференциала энтропии в условиях обратимого течения термодинамических процессов (Н. Н. Шиллер, О втором законе термодинамики и об одной новой его формулировке, "Университетские Известия Киевского университета", 1898).

I. Изменение одной только температуры данного тела может произойти не иначе, как лишь насчет приведенного к телу тепла.

II. Для данного тела нельзя подобрать такого обратимого кругового процесса изменений параметров, независимых от температуры, при помощи которого достигалось бы непрерывное возвышение или понижение температуры тела.

III. При всяком обратимом адиабатном изменении состояния тела, характеризуемом с помощью n независимых друг от друга параметров, любой из вышеупомянутых параметров возвращается к своему первоначальному значению, коль скоро остальные $n - 1$ параметров возвращаются к своим. То- есть: при упомянутом процессе каждый из параметров может быть определен однозначно через другие.

Н. Н. Шиллер полагает, что каждый из предлагаемых им постулатов эквивалентен постулатам В. Томсона и Клаузиуса и может быть рассматриваем как выражение второго начала термодинамики: "Допустив возможность охлаждения тела с помощью кругового изменения его параметров, мы пришли бы к заключению о возможности возместить понижение его температуры теплом, приводимым непрерывно от другого тела, каковое тепло или пропадало бы бесследно, что противоречило бы первому закону, или превращалось бы непрерывно в работу, что противоречило бы Томсоновой формулировке второго закона термодинамики".

В последующих выводах Н. Н. Шиллер рассматривает третью формулировку в качестве основной и, что наиболее существенно, эквивалентной утверждению о существовании интегрирующего делителя уравнения адиабатического процесса $\delta Q = \sum X_i dx_i = 0$ [уравнение (4)], в котором в качестве первой независимой переменной принята температура ($x_1 = t$): "Третья формулировка второго закона требует, чтобы при любом адиабатном процессе, при котором параметры состояния возвращаются к своим первоначальным

значениям, температура также приводилась бы к своей первоначальной величине. Это требование выполняется прежде всего тогда, когда приращение температуры не будет зависеть от промежуточных значений параметров состояния, т. е. прежде всего когда любая из температур адиабатного процесса определится только в функции соответствующих параметров... А это обстоятельство, очевидно, соответствует тому условию, чтобы уравнение (4) имело интеграл".

Полагая, что таким образом доказано существование интегрирующих делителей для выражений обратимого теплообмена равновесных систем ($\delta Q = \theta dS$), Н. Н. Шиллер рассматривает затем систему k тел, находящихся в тепловом равновесии:

$$\delta Q_i = \theta_i dS_i; \quad i = 1, 2, \dots, k,$$

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=k} \delta Q_i = \sum_{i=1}^{i=k} \theta_i dS_i = \theta dS.$$

Общей независимой переменной всех k тел является лишь температура (t) их теплового равновесия. "При таких условиях тождество $\sum \theta_i dS_i = \theta dS$ возможно, только когда $dS_1 + dS_2 + \dots + dS_k = dS$ и $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_k = \theta$, т.е. тогда, когда θ есть одинаковая для всех тел функция одной только температуры" (Н. Н. Шиллер, О втором начале термодинамики и об одной новой его формулировке, 1898).

Идея обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии на основе исследования теплового равновесия тел получила дальнейшее развитие в работах К. Каратеодори (Untersuchungen über die Grundanlagen der Thermodynamik, "Math. Ann.", 67,335, 1909; Über die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen prozessen, 1925) и Т. А. Афанасьевой Эренфест (Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, "Z. f. Physik" 33,34; 1925; Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики, "Журнал прикладной физики", т. V, вып. 3 - 4, 1928).

Постулат Каратеодори: *"Вблизи каждого равновесного состояния системы возможны такие ее состояния, которые не могут быть достигнуты при помощи обратимого адиабатического процесса"*.

Постулат Каратеодори выдвинут не в результате изучения состояний реальных тел и систем тел, а в итоге математического исследования форм Пфаффа (§ 24); Каратеодори утверждает, что *если дифференциальный полином Пфаффа $\sum X_i dx_i$ обладает тем свойством, что в произвольной близости некоторой точки существуют другие точки, недостижимые посредством последовательных перемещений по пути $\sum X_i dx_i = 0$, то существуют интегрирующие делители этого полинома и уравнения $\sum X_i dx_i = 0$* (теорема Каратеодори).

Если для характеристики состояний любого тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии, принимается постулат адиабатической недостижимости,

предложенный Каратеодори, то по теореме Каратеодори должно быть принято, что существуют интегрирующие делители выражений обратимого теплообмена таких тел и систем тел ($\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^*$):

$$\delta Q = \tau dZ.$$

Далее рассматривается система тел I и II , находящихся в тепловом равновесии:

$$\text{тело } I: \quad \delta Q_I = \tau_I dZ_I; \quad (a)$$

$$\text{тело } II: \quad \delta Q_{II} = \tau_{II} dZ_{II}, \quad (б)$$

$$\text{система тел: } I + II: \quad \delta Q = \tau dZ. \quad (в)$$

Интегрирующие делители теплообмена каждого из тел I, II выражаются в зависимости от всех переменных, соответственно характеризующих состояния этих тел:

$$\text{тело } I: \quad \tau_1 = \tau_1(t, Z_I, x_3, \dots, x_m); \quad (a)$$

$$\text{тело } II: \quad \tau_2 = \tau_2(t, Z_{II}, x_{m+1}, \dots, x_{v-2}). \quad (б)$$

$$\text{система тел } I + II: \quad \tau = \tau(t, Z_I, Z_{II}, x_3, \dots, x_{v-2}) \quad (в)$$

Количество тепла, полученное системой тел $I + II$, равно алгебраической сумме количеств тепла, полученных телами I и II :

$$\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II}$$

или

$$\tau dZ = \tau_I dZ_I + \tau_{II} dZ_{II}.$$

Отсюда выражение приращения Z — функции системы тел $I + II$:

$$dZ = \frac{\tau_I}{\tau} dZ_I + \frac{\tau_{II}}{\tau} dZ_{II} \quad (г)$$

С другой стороны, приращение Z — функции системы тел $I + II$ можно представить как полный дифференциал функции многих независимых переменных, определяющих состояние этой системы $\tau(t, Z_I, Z_{II}, x_3, \dots, x_{v-2})$:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial t} dt + \frac{\partial Z}{\partial Z_I} dZ_I + \frac{\partial Z}{\partial Z_{II}} dZ_{II} + \sum_{i=3}^{v-2} \frac{\partial Z}{\partial x_i} dx_i. \quad (д)$$

Сопоставляем выражения полных дифференциалов Z – функций (г), (д):

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = 0, \quad (е)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial Z_k} = \frac{\tau_k}{\tau}; \quad k = I, II, \quad (ж)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i} = 0; \quad i = 3, 4, \dots, v-2. \quad (з)$$

Условия независимости выражения смешанных частных производных Z – функции системы от последовательности дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial t \partial Z_k} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Z}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\frac{\partial Z}{\partial t} \right) = 0; \quad k = I, II,$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_i \partial Z_k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial Z}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) = 0; \quad k = I, II, \quad i = 3, 4, \dots, v-2$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial Z}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\tau_k}{\tau} \right) = \frac{\tau_k}{\tau} \left(\frac{\partial \ln \tau_k}{\partial t} - \frac{\partial \ln \tau}{\partial t} \right) = 0; \quad k = I, II,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial Z}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\tau_k}{\tau} \right) = \frac{\tau_k}{\tau} \left(\frac{\partial \ln \tau_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_i} \right) = 0; \quad k = I, II, \quad i = 3, 4, \dots, v-2.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \ln \tau}{\partial t} = \frac{\partial \ln \tau_I}{\partial t} = \frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial t}; \quad (и)$$

$$\frac{\partial \ln \tau}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \tau_I}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial x_i}; \dots, \quad i = 3, 4, \dots, v-2 \quad (к)$$

Независимые переменные x_i характеризующие состояние тел I и II различны ($i = 3, 4, \dots, m$ для тела I ; $i = m+1, m+2, \dots, v-2$ для тела II). Это значит, что частные производные интегрирующего делителя τ_1 , по независимым переменным группы x_i тела II и частные производные интегрирующего делителя τ_{II} по независимым переменным группы x_i тела I равны нулю:

$$\frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial x_p} = 0; \quad p = 3, 4, \dots, m;$$

$$\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial x_q} = 0; \quad q = m + 1, m + 2, \dots, v - 2.$$

Следовательно, равенство частных производных интегрирующих делителей $\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial x_i}$ [ряд равенства (к)] по любой одинаковой независимой переменной группы $x_i (i = p \text{ или } i = q)$ возможно лишь в том случае, если эти производные равны нулю:

$$\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \tau}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, v - 2. \quad (\text{л})$$

Соответственно определяется состав независимых переменных интегрирующих делителей τ_I и τ_{II} :

$$\tau_k = \tau_k(t, Z_k); \quad k = I, II. \quad (\text{м})$$

Полученный результат используется для уточнения условий (к) равенства частных производных интегрирующих делителей τ_I и τ_{II} :

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_I}{\partial t} \right)_{Z_I} = \left(\frac{\partial \ln \tau_{II}}{\partial t} \right)_{Z_{II}}. \quad (\text{н})$$

Единственной общей независимой переменной интегрирующих делителей τ_I и τ_{II} является температура (t) теплового равновесия тел I и II , поэтому равенство (н) частных производных логарифмов этих интегрирующих делителей по температуре возможно лишь в том случае, если эти частные производные являются функциями температуры (t) :

$$\left(\frac{\partial \ln \tau_k}{\partial t} \right)_{Z_k} = \alpha(t); \quad k = I, II.$$

и далее

$$\ln \tau_k = \int \alpha(t) dt + \ln \psi_k(Z_k) = \ln \tau(t) + \ln \psi_k(Z_k); \quad k = I, II.$$

Тела I и II могут быть рассматриваемы как любые равновесные системы; соответственно формулируются общие выражения интегрирующих делителей обратимого теплообмена $(\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^*)$ и общее выражение полных дифференциалов Z — функций любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии:

$$\tau = \tau(t)\psi(Z), \quad (o)$$

$$dZ = \frac{\delta Q}{\tau} = \frac{\delta Q}{\tau(t)\psi(Z)}. \quad (п)$$

Отсюда

$$\psi(Z)dZ = \frac{\delta Q}{\tau(t)} \quad (р)$$

Произведение полного дифференциала переменной на произвольную функцию этой переменной $\psi(Z)dZ$ есть также полный дифференциал некоторой функции $S = S(Z)$:

$$dS = \frac{\delta Q}{\tau(t)}. \quad (с)$$

Универсальная (не зависящая от природы тел) функция температуры $\tau(t)$ рассматривается как абсолютная температура $T = \tau(t)$, а S — функция состояния, характеризующая обратимый теплообмен равновесных систем ($\delta Q_{\text{обр}}^* = TdS$), называется энтропией равновесных систем. Метод Н. Шиллера — К. Каратеодори заключается в обосновании принципа существования абсолютной температуры и энтропии на основе исследования теплового равновесия тел и, вопреки стремлению Н. Шиллера и К. Каратеодори к установлению связи этих выводов с постулатами об определенной односторонней направленности явлений природы, свидетельствует о возможности независимого обоснования принципов существования и возрастания энтропии.

Метод Н. Шиллера — К. Каратеодори не получил широкого распространения в связи с недостаточной наглядностью исходных предпосылок и некоторыми особенностями математического оформления выводов.

1. Основной постулат Н. Н. Шиллера (III) формулируется как утверждение, что в обратимом адиабатическом процессе изменений состояния тела, характеризуемого значениями n независимых переменных, это тело возвращается в исходное состояние в тот момент, когда $n - 1$ независимых переменных его состояния приобретают первоначальные значения.

В такой общей формулировке основной постулат Н. Н. Шиллера не может быть признан справедливым. Например, в случае двух простых тел, разделенных подвижной адиабатической перегородкой и образующих внешнеадиабатическую систему ($\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = 0$; $\delta Q_k \neq 0$; $k = I, II$), состояние системы характеризуется значениями $n = 4$ независимых переменных T_I, S_I и T_{II}, S_{II} причем в момент возвращения тела I в исходное состояние (T'_I, S'_I) , а тела II — к исходному значению температуры (T'_{II}) , т. е. в момент возвращения к исходному значению $n - 1 = 3$ параметров, система не всегда

возвращается в исходное состояние, так как условия $\Delta S_I = Q_I/T_{m,1} = 0$ и $\delta S_{II} = \frac{Q_{II}}{T_{m,II}} = -Q_I/T_{m,II} = 0$ в общем случае несовместимы. Если дополнить основной постулат Н. Н. Шиллера указанием, что все части изменяющегося тела (или системы тел) находятся в тепловом равновесии, то этот постулат может быть рассматриваем как частное выражение теоремы теплового равновесия тел (следствие *III* основного постулата второго начала термостатики, § 25). Вместе с тем выясняется, что постулаты Н. Н. Шиллера не имеют непосредственного отношения к утверждениям об определенной односторонней направленности необратимых явлений природы, в связи с чем доказательства постулатов Н. Н. Шиллера на основе постулатов В. Томсона или Р. Клаузиуса должны быть признаны ошибочными. Например, доказательство невозможности изменения температуры тела в результате кругового изменения всех других параметров этого тела Н. Н. Шиллер вводит к противоречию постулату В. Томсона, однако при этом рассматривается лишь случай подвода тепла извне и исключается из рассмотрения противоположная возможность, т. е. возможность отдачи тепла, не противоречащая постулату В. Томсона.

Следует также отметить, что постулаты Н. Н. Шиллера (*I* — *III*) , даже после внесения необходимых коррективов, не могут быть отнесены к категории непосредственно очевидных положений, причем общее доказательство этих положений возможно лишь на основе принципа существования энтропии, в связи с чем исключается возможность плодотворного использования постулатов Н. Н. Шиллера в качестве средств обоснования этого принципа.

2. Решающее утверждение Н. Н. Шиллера о существовании интегрирующих делителей выражений обратимого теплообмена системы тел, находящихся в тепловом равновесии, не может быть признано непосредственно очевидным. Точно так же не может быть признано в необходимой мере убедительным указание Н. Н. Шиллера, что его основной постулат (*III*) приводит к выводу о существовании интегрирующих делителей выражений обратимого теплообмена системы тел, находящихся в тепловом равновесии. В самом деле, утверждение об одновременном возврате в исходное состояние всех независимых переменных $(x_1, x_2, \dots, x_v)$ состояния системы тел, находящихся в тепловом равновесии и образующих адиабатически изолированную систему ($\delta Q = \sum X_i dx_i = 0$), приводит лишь к уравнению адиабатического процесса $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) = 0$; это значит, что на пути $\delta Q = \sum X_i dx_i = 0$ достижимы лишь состояния, характеризуемые уравнением $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) = 0$; Для перехода от этого уравнения к выводу о голономности (§ 24) дифференциального полинома $\delta Q = \sum X_i dx_i$ должна быть использована теорема Каратеодори. Следовательно, непосредственный переход от постулатов Н. Н. Шиллера к утверждению о существовании интегрирующих делителей выражений обратимого теплообмена ($\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$) характеризуется неявным использованием предпосылок, эквивалентных теореме Каратеодори и не являющихся очевидными.

В части формальных преобразований, приводящих к установлению существования абсолютной температуры и энтропии, Н. Н. Шиллер ограничивается указанием, что тождество $\tau dZ = \sum \tau_i dZ_i$ возможно лишь в условиях равенства всех интегрирующих делителей ($\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_k$), однако подобный вывод не может быть признан убедительным: равенство $\tau dZ = \sum \tau_i dZ_i$ сохраняет силу и в случае общего выражения интегрирующих делителей $\tau = \tau(t) \psi(Z)$, а выражение интегрирующего делителя как функции температуры $\tau = \tau(t)$ является лишь частным решением, для получения которого, как и для получения общего решения $\tau = \tau(t) \psi(Z)$ необходимо использовать теорему о несовместимости адиабаты и изотермы (§ 28).

По существу, Н. Шиллер неявно использует предпосылку о существовании особого класса Z — функций, а именно — аддитивных S — функций, которым в дальнейшем присваивается наименование энтропии. В этом случае для системы двух термически сопряженных тел I и II получаем систему уравнений: $\tau_I dS_I + \tau_{II} dS_{II} = \tau dS$; $dS_I + dS_{II} = dS$; $t_I = t_{II} = t$, а отсюда уже непосредственно следует $(\tau_I - \tau) dS_I + (\tau_{II} - \tau) dS_{II} = 0$ и далее, в силу независимости приращений dS_I и dS_{II} , устанавливается существование частного решения $t_I = t_{II} = \tau(t) = T$ и $\delta Q = T dS$.

Предпосылка о возможности существования класса аддитивных S — функций не является непосредственно очевидной и может быть доказана лишь на основе математического выражения принципа существования энтропии равновесных систем (следствие IV второго начала термостатики, § 28), поэтому использование этой предпосылки в качестве одного из средств построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии не может быть оправдано.

З. Н. Н. Шиллер в основу построений принципа существования абсолютной температуры и энтропии полагает понятие эмпирической температуры: "Среди различных параметров, характеризующих состояние тела, всегда найдутся такие, при помощи величин коих определится однозначно температура данного тела, в какое бы отношение к окружающим телам это последнее не было поставлено, без изменения его индивидуальных свойств. Таким образом, всегда возможно найти для данного тела некоторые независимые друг от друга параметры $a_0, a_1, \dots, a_n$, в функции коих определится температура этого тела, по избранному термометру, из соотношения $t = t(a_0, a_1, \dots, a_n)$, носящего название уравнения состояния данного тела. Упомянутое заключение может быть сформулировано в виде утверждения, что для каждого тела существует соответствующее уравнение состояния" (Н. Шиллер, Опытные данные и определения, лежащие в основании второго начала термодинамики, Киев, 1899).

С определением исходной (опорной) температурной шкалы по Н. Шиллеру нельзя в полной мере согласиться; очевидно, возможность использования произвольных (произвольно

градуированных "по избранному термометру") эмпирических температурных шкал в построениях принципа существования абсолютной температуры и энтропии должна быть исключена, так как произвольные эмпирические температурные шкалы могут быть ступенчатыми или в общем случае не связанными непрерывными закономерными зависимостями с физическими свойствами тел, чем в принципе исключается возможность выражения абсолютной термодинамической температуры в зависимости от температуры, измеренной в произвольной эмпирической температурной шкале.

В выводах К. Каратеодори понятие температуры используется без каких-либо определений принятой температурной шкалы.

4. В построениях принципа существования энтропии по методу Н. Шиллера — К. Каратеодори совершенно обязательно использование теоремы Каратеодори об условиях существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов ($\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$). Необходимость использования этой теоремы должна быть признана весьма стеснительной, так как общая теория дифференциальных полиномов рассматриваемого типа (форм Пфаффа) представляет известные трудности и излагается лишь в специальных трудах по высшей математике.

В курсах термодинамики, использующих метод Н. Шиллера — К. Каратеодори, теорема Каратеодори неизменно приводится без доказательств.

5. Постулат Каратеодори, подчиненный теореме Каратеодори об условиях существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов ($\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$) не получил широкого признания и не может быть отнесен к числу непосредственно очевидных и вполне наглядных аксиом; "Содержащееся в нем высказывание не является общеприменимым к естественным процессам..., Никто еще никогда не ставил опытов с целью достижения всех смежных состояний какого-либо определенного состояния адиабатическим путем" (*M. Planck, Über die Begründung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, 1926, или М. Планк, "Об основании второго закона термодинамики", добавление к русскому переводу "Курса термостатики" Ван-дер-Ваальса и Констама, 1936*).

Вместе с тем следует отметить, что метод Каратеодори получил высокую оценку в работах Т. Афанасьевой Эренфест ("Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики", 1928).

Рассматривая выражение обратимого теплообмена $dQ = \sum Y_i dx_i$ (2) и постулат Каратеодори, Т. Афанасьева Эренфест замечает: "Каратеодори доказал, что уравнение (2) голономно" (имеет интегрирующих делителей)... "Из одного факта голономности Каратеодори выводит затем и то, что интегрирующим делителем выражения dQ является именно абсолютная температура T . Этот замечательный вывод мы здесь изложим". В заключение Т. Афанасьева Эренфест высказала мысль, что "одно существование энтропии

недостаточно для того, что Клаузиус обозначил именем второго начала — и при этом мы имеем в виду исключительно второе начало в применении к одним только квазистатическим процессам", причем выдвинула в качестве оснований построения второго начала для статических и нестатических процессов систему многочисленных аксиом $(I, II, III, IV, \alpha, \beta_1 \text{ и } \beta_2)$, включая условие о равенстве нулю кругового интеграла отнесенных теплот $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ (аксиома III), однако не предложила какого-либо метода построения второго начала для обратимых ("статических") или необратимых ("нестатических") процессов.

6. В построениях принципа существования энтропии равновесных систем по схеме К. Каратеодори используется совершенно необоснованное допущение о возможности одновременного включения температуры (t) и Z — функции в состав независимых переменных состояния равновесной системы (переход от системы независимых переменных $x_1, x_2, \dots, x_v$ к системе $t, Z, x_1, \dots, x_{v-2}$). Подобное преобразование может быть оправдано лишь в условиях использования теоремы о несовместимости адиабаты и изотермы $dZ \neq \lambda dt$ (§ 27, 28). Следовательно, *содержание постулата Каратеодори совершенно недостаточно для обоснованного вывода математического выражения принципа существования энтропии* ($\delta Q = TdS$). В самом деле, постулат Каратеодори точно соответствует лишь требованию теоремы Каратеодори об условиях существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов вида $\delta Q = \sum Y_i dx_i$ (формы Пфаффа): если рассматриваемый полином имеет интегрирующих делителей *общего вида* ($\delta Q = \tau dZ$), то соответствующее уравнение $\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ = 0$ имеет единственное решение $Z = C$, или $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) = 0$, т. е. на пути $\delta Q = 0$ достижимы лишь такие состояния рассматриваемой системы, которые удовлетворяют уравнению $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_v) = 0$; отсюда непосредственно следует, что если существуют интегрирующие делители $\tau = \tau(x_1, x_2, \dots, x_v)$ полинома $\delta Q = \sum X_i dx_i$, то в окрестности каждого состояния равновесной системы $(x'_1, x'_2, \dots, x'_v)$ возможны такие ее состояния $(x''_1, x''_2, \dots, x''_v)$, которые не могут быть достигнуты при помощи обратимого адиабатического процесса $\delta Q = 0$ (постулат Каратеодори). Это значит, что постулат Каратеодори эквивалентен группе общих условий существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов $\delta Q = \sum X_i dx_i$, но недостаточен для установления существования первичного интегрирующего делителя $\tau(t) = T$, т. е. для обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии (§ 24). Например, существование интегрирующего делителя дифференциальных биномов устанавливается без привлечения каких-либо постулатов, но этот вывод оказывается недостаточным для установления существования первичного интегрирующего делителя $\tau(t)$ дифференциального бинома, характеризующего приведенный теплообмен простых тел (§ 27).

Совершенно очевидно, что при построении принципа существования абсолютной

температуры и энтропии на основе теоремы Каратеодори должен быть использован такой постулат, который был бы эквивалентен теореме о несовместимости адиабаты и изотермы, например, основной постулат второго начала термостатики о невозможности неравновесного самопроизвольного перехода тепла в противоположных направлениях или постулат о невозможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу и работы в тепло (§25). В этих скорректированных построениях становится совершенно излишним постулат Каратеодори, так как этот постулат является частным следствием необходимой теоремы о несовместимости адиабаты и изотермы.

Ошибочное отождествление общих условий интегрируемости дифференциальных полиномов $\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$ с условиями существования первичного интегрирующего делителя — абсолютной температуры $\tau(t) = T$, характерное для метода Каратеодори, непосредственно приводит к ошибочным представлениям о необходимых предпосылках обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии. Отсюда, повидимому, возникло вышеприведенное (п. 5) утверждение о различии содержания принципа существования энтропии и второго начала для обратимых процессов, высказанное Т. Афанасьевой Эренфест.

Весьма характерна попытка использования метода В. Шиллера — К. Каратеодори для построения принципа существования энтропии на основе постулата Томсона — М. Планка о наблюдаемом одностороннем направлении необратимых явлений природы, предпринятая М. А. Леонтовичем в его курсе общей (феноменологической) термодинамики (М.А. Леонтович, Введение в термодинамику, 1951).

В математическом выражении первого начала термодинамики М. А. Леонтович использует понятие полной энергии системы E и обратимой внешней работы, непосредственно передаваемой телам внешней системы ($dW = \sum A_i da_i$);

$$dQ = dW + dE = \sum A_i da_i + dE.$$

Переходим к системе ранее принятых условных обозначений (§11).

$$dQ = \delta Q_{\text{обп}}^* = \delta Q,$$

$$dW = A\delta L_{cz}^* = \sum_{i=1}^{i=n} AF_i dx_i - AdE_c - AdE_z$$

$$dE = dU + AdE_c + AdE_z = dU + AdE_{cz}.$$

Соответственно формулируется исходное выражение первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dE + A\delta L_{cz}^* \quad (a)$$

В качестве исходного постулата построения принципа существования энтропии М. А. Леонтович принимает утверждение о невозможности построения вечного двигателя второго рода (постулат В. Томсона — М. Планка) "Невозможно такое устройство, в результате действия которого производилась бы положительная

работа только за счет охлаждения одного тела без каких-либо других изменений в телах". Отсюда М. А. Леонтович делает следующие выводы:

а) В обратимом изотермическом круговом процессе работа равна нулю $AL_{cz}^* = 0$.

б) Существуют такие состояния термически однородной системы (системы тел, находящихся в тепловом равновесии), которые не могут быть достигнуты из данного состояния путем адиабатического процесса (постулат Каратеодори).

Утверждение о равенстве нулю работы обратимого изотермического кругового процесса М. А. Леонтович мотивирует следующим образом: в обратимом изотермическом круговом процессе заимствованное от внешнего источника (термостата) тепло не может быть превращено в работу, так как подобная возможность находится в противоречии с исходным постулатом, вместе с тем исключается и противоположная возможность полного обратимого превращения заимствованной извне работы в тепло, иначе в обратном круговом процессе должна быть допущена возможность полного превращения тепла в работу.

Аналогично мотивируется утверждение, составляющее содержание постулата Каратеодори: если некоторое рабочее тело (равновесная система) переводится из произвольного исходного состояния (1) в любое заданное конечное состояние (2) путем обратимого изотермического процесса и при этом тепло заимствуется извне, а затем рабочее тело возвращается в исходное состояние (1) путем обратимого адиабатического процесса, то в результате такого обратимого кругового процесса, состоящего из изотермы и адиабаты, будет полностью превращено в работу все тепло, заимствованное извне на изотермическом участке рассматриваемого кругового процесса, что противоречит исходному постулату; вместе с тем должна быть исключена и возможность осуществления обратимого кругового процесса, состоящего из адиабаты и изотермы с отдачей тепла, иначе в обратном круговом процессе должна быть допущена возможность полного превращения тепла в работу. Отсюда делается решающий вывод, составляющий содержание постулата Каратеодори.

Исходя из вывода о равенстве нулю работы в обратимом изотермическом круговом процессе, М. А. Леонтович вводит понятия свободной энергии ψ и связанной энергии, равной разности величин полной и свободной энергии ($G = E - \psi$):

$$\oint A\delta L_{cz}^* = -\oint d\psi_t = 0, \quad (б)$$

$$A\delta L_{cz}^* = -\left(d\psi - \frac{\partial\psi}{\partial t}dt\right) = -d\psi + \frac{\partial\psi}{\partial t}dt. \quad (в)$$

Соответственно преобразуется выражение обратимого теплообмена рассматриваемой равновесной системы:

$$\delta Q = dE + A\delta L_{cz}^* = dG + d\psi - \left(d\psi - \frac{\partial\psi}{\partial t}dt\right)$$

или

$$\delta Q = dG + \frac{\partial\psi}{\partial t}dt = dG - \zeta dt, \quad (г)$$

$$\zeta = -\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (д)$$

Решающую роль играет последующая попытка прямого доказательства теоремы об интегрируемости выражения вида $\delta Q = dG - \zeta dt$, характеризующего обратимый теплообмен в термодинамических процессах.

Обращаясь к уравнению адиабаты $\delta Q = dG - \zeta dt = 0$ (2.38), М. А. Леонтович рассматривает, как

единственно возможные, два случая: *первый случай* — переменные G, ζ, t , независимы, *второй случай* — одна из рассматриваемых переменных есть функция двух других, именно $G = g(\zeta, t)$; первое предположение отклоняется, как противоречащее постулату Каратеодори, в связи с чем М. А. Леонтович считает доказанным существование функциональной связи $G = g(\zeta, t)$ и в дальнейшем рассматривает выражение обратимого теплообмена как дифференциальный бином:

$$\delta Q = dG - \zeta dt = dg(t, \zeta) - \zeta dt. \quad (e)$$

В заключение М. А. Леонтович исследует систему, состоящую из двух частей, находящихся в тепловом равновесии ($t_1 = t_2 = t$), причем полная энергия (E) и свободная энергия (ψ) рассматриваются как аддитивные функции:

$$E = E_1 + E_2; \quad \psi = \psi_1 + \psi_2, \quad (ж)$$

$$\zeta = -\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1 + \psi_2) = \zeta_1 + \zeta_2 \quad (з)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \zeta_k} = 1; k = 1, 2. \quad (и)$$

Отсюда следует, что связанная энергия (G) также является аддитивной функцией состояния тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии:

$$G = E - \psi = (E_1 + E_2) - (\psi_1 + \psi_2) = (E_1 - \psi_1) + (E_2 - \psi_2) = G_1 + G_2 \quad (к)$$

$$g(t, \zeta) = g_1(t, \zeta_1) + g_2(t, \zeta_2) \quad (л)$$

и далее

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} g(t, \zeta) = \frac{\partial}{\partial \zeta_k} g(t, \zeta) = \frac{\partial}{\partial \zeta_k} g_k(t, \zeta_k); \quad k = 1, 2. \quad (м)$$

Единственной общей независимой переменной частей системы (1,2) является лишь температура их теплового равновесия (t), поэтому принимается:

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} g(t, \zeta) = \frac{\partial}{\partial \zeta_k} g_k(t, \zeta_k) = \zeta(t); \quad k = 1, 2. \quad (н)$$

Последующие преобразования носят уже чисто формальный характер:

$$G = g(t, \zeta) = \int \alpha(t) d\zeta + \beta(t) = \alpha(t)\zeta + \beta(t), \quad (о)$$

$$\delta Q = d\zeta - \zeta dt = dG - \frac{G - \beta(t)}{\alpha(t)} dt. \quad (п)$$

Выражение обратимого теплообмена ($\delta Q = \delta Q_{\text{обп}}^*$) приведено к виду дифференциального бинома, в котором одна из переменных G входит в линейной форме; это значит, что существует интегрирующий делитель, зависящий лишь от второй переменной (t), входящей в нелинейной форме (гл. 6):

$$d \ln T = \frac{dT}{T} = \frac{dt}{\alpha(t)}, \quad (р)$$

$$\delta Q = dG - \frac{G - \beta(t)}{T} dT = T dS. \quad (с)$$

Соответственно определяются выражения связанной (G) и свободной (ψ) энергии равновесных систем:

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = dS - \beta(t) \frac{dT}{T^2}, \quad (\text{т})$$

$$\psi = E - G = E - TS + T \int \beta(t) \frac{dT}{T^2}. \quad (\text{у})$$

В дальнейшем функция температуры $\beta(t)$ принимается равной нулю: $\psi = E - TS$ (2. 69).

Принцип возрастания энтропии формулируется М. А. Леонтовичем ограничительно, как принцип возрастания энтропии внешнеадиабатически изолированных систем тел, находящихся в тепловом равновесии: "При всяком адиабатическом процессе энтропия системы возрастает (или, в крайнем случае, не меняется)".

Доказательство этой теоремы, предлагаемое М. А. Леонтовичем, в принципе может быть сведено к следующим рассуждениям: термически однородная ($T_i = T$) система переводится путем внешнеадиабатических процессов из некоторого исходного (в общем случае неравновесного) состояния E_1, S_1 в конечное состояние E_3, S_2 ; на этом пути система подвергается воздействию некоторого силового поля. "Работа, совершенная системой в результате всех этих адиабатических процессов, равна $E_1 - E_3$ (3. 12). В силу невозможности "Perpetuum mobile II рода эта работа не может быть положительной. Значит $E_3 \geq E_1$. Отсюда, поскольку $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0$, приходим к выводу, что... $S_2 \geq S_1$ (3. 14)".

Предлагаемое М. А. Леонтовичем развитие метода Н. Шиллера — К. Каратеодори является попыткой построения принципов существования и возрастания энтропии на основе одного постулата В. Томсона (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода). Подобная постановка задачи характерна для известных воззрений (Р. Клаузиус, М. Планк и др.) о решающей роли наблюдаемого направления необратимых явлений в природе в судьбе принципа существования энтропии и многочисленных следствий этого принципа. Исследования методов построения второго начала классической термодинамики (методы Р. Клаузиуса, В. Томсона и др.) и анализ особенностей предлагаемого М. А. Леонтовичем развития метода К. Шиллера — К. Каратеодори показывают, что подобные воззрения ошибочны.

1. Введение приращения полной энергии ($dE = dU + AdE_{cz}$) и элементарной работы, непосредственно передаваемой телам внешней системы ($\delta L_{cz}^* = \delta L - dE_{cz}$), как основных слагаемых исходного математического выражения первого начала термодинамики ($\delta Q = dE + A\delta L_{cz}^*$), нельзя признать убедительным решением, так как, во - первых, тем самым вносится ничем не оправданное принципиальное различие между работой изменения внешнего состояния тела $dE_{cz} = dE_c + dE_z$ и работой, передаваемой телам внешней системы ($\delta L_{cz}^* = \delta L - dE_{cz}$), и, во - вторых, вводятся лишние координаты ($c, z, \dots$), неявно затем исключаемые из состава определяющих независимых переменных дифференциального полинома $\delta Q = dE + A\delta L_{cz}^* = dU + A\delta L = \sum X_i dx_i$ и полного дифференциала энтропии ($dS = \delta Q/T$).

2. Доказательство теоремы о невозможности получения положительной работы в обратном изотермическом круговом процессе и обоснование постулата Каратеодори на основе исходного постулата В. Томсона (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода), предлагаемые М. А. Леонтовичем, должны быть признаны ошибочными, так как, во - первых, вывод о невозможности превращения тепла в работу в обратимом изотермическом круговом процессе может быть получен в качестве прямого следствия определений обратимости этого процесса на основе соотношения $(\chi_{обр} + 1) \cdot \eta_{обр} = 1$, без необходимости привлечения каких бы то ни было утверждений об определенной односторонней направленности необратимых явлений природы (схема I построения второго начала термостатики), во - вторых, доказательство теоремы о несовместимости изотермического и адиабатического процессов, имеющее в основе предпосылку об обязательном наличии теплообмена на изотерме, должно быть признано несостоятельным, так как эта предпосылка (наличие теплообмена на изотерме, $\delta Q_t \neq 0$) эквивалентна содержанию доказываемой теоремы

о несовместимости адиабаты ($\delta Q = 0$) и изотермы ($\delta Q_t \neq 0$), и, в-третьих, для обоснования постулата Каратеодори необходимо и достаточно использовать утверждение о невозможности одновременного осуществления полных превращений тепла в работу и работы в тепло, не имеющее никакого отношения к постулатам об определенной односторонней направленности необратимых явлений природы (теорема несовместимости адиабаты и изотермы, как следствие I постулата второго начала термостатики, §25).

Одновременно должно быть отмечено, что исходное частное выражение первого начала термодинамики для обратимых процессов ($\delta Q = dG - \zeta dt$), полученное М. А. Леонтовичем на основе постулата В. Томсона, не имеет отношения к постулатам обоснования принципов существования и возрастания энтропии в той же мере, как и вывод о равенстве нулю работы в обратимом изотермическом круговом процессе (схема I построения второго начала термостатики, § 28).

3. Важнейшую роль в рассматриваемой схеме построений принципа существования энтропии играет преобразование выражения обратимого теплообмена $\delta Q = dG - \zeta dt$ к виду дифференциального бинома $\delta Q = dg(t, \zeta) - \zeta dt$. Рассматривая уравнение адиабатического процесса $dG - \zeta dt = 0$ (2. 38), М. А. Леонтович приходит к следующим выводам ("Введение в термодинамику, 1951, § 16): "Возможны два случая. Первый случай, когда G, ζ и t — независимые переменные. Тогда уравнение $\delta Q = 0$ интегрируется линией — двумя уравнениями. Действительно, положим (в силу независимости переменных, это допустимо) $G = g(t)$, тогда по (2. 38) $\zeta = g'(t)$. Это — уравнение линии в трехмерном пространстве переменных G, ζ и t ... Так как g — произвольная функция, то мы всегда можем провести линию на плоскости (t, G) , проходящую через любые точки в заданных направлениях. А это и значит, что мы можем из любого состояния (t, G, ζ) перейти в любое другое адиабатическим путем, соблюдая уравнение $\delta Q = 0$. Рассмотрим поэтому второй возможный случай, когда одна из переменных — заданная функция двух других: $G = g(\zeta, t)$, (2. 39). . . В данном случае уравнение адиабатического процесса интегрируется одним соотношением и имеет интеграл $\eta(\zeta, t) = C$ (2. 41), содержащей только произвольную постоянную C . Поэтому, если мы имеем некоторое состояние, удовлетворяющее этому уравнению при определенном значении C , то адиабатически обратимым путем мы можем перейти только в те состояния, которые удовлетворяют условию (2. 41) при том же значении C . В этом случае существуют адиабатически недостижимые состояния. Мы показали пока: 1) что выражение для δQ имеет интегрирующий множитель и 2) что G, ζ и t связаны некоторым соотношением $G = g(\zeta, t)$, (2. 42)".

С таким решением согласиться нельзя: во-первых, в исследовании условий интегрируемости выражения, $\delta Q = dG - \zeta dt$ не рассмотрено необходимое предположение $G = G(t, \zeta, x_1, \dots, x_{v-2})$, характеризующее зависимость связанной энергии равновесной системы (G) от всех независимых переменных состояния этой системы ($x_1, x_2, \dots, x_v$ или $t, \zeta, x_1, \dots, x_{v-2}$) и во-вторых, на основе постулата Каратеодори — единственной предпосылки, использованной М. А. Леонтовичем в преобразовании выражения $\delta Q = dG - \zeta dt$ может быть доказано лишь существование интегрирующего делителя или множителя общего вида $\delta Q = \tau dZ$ (п. б), что не эквивалентно приведению рассматриваемого выражения $\delta Q = dG - \zeta dt$ к виду дифференциального бинома $\delta Q = dg(\zeta, t) - \zeta dt$.

С момента приведения выражения обратимого теплообмена к виду дифференциального бинома $\delta Q = dg(\zeta, t) - \zeta dt$ или $\delta Q = f(t)dY - C_y(t, Y)dt$ до получения математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии включительно ($\delta Q = TdS$) не требуется привлечение предпосылки о несовместимости адиабаты и изотермы (схема I построения второго начала термостатики, §28). Следовательно, по М. А. Леонтовичу получается, что для обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии равновесных систем не требуется привлечение предпосылки о несовместимости адиабаты и изотермы, т. е. повторяется ошибка Каратеодори и Т. Афанасьевой Эренфест.

4. Математическое выражение принципа существования энтропии равновесных систем получено М. А. Леонтовичем в результате исследования изменений состояния систем двух тел (1, 2), находящихся в тепловом

равновесии ($t_1 = t_2 = t$), причем в основу этих выводов положено утверждение об аддитивности свободной энергии равновесных систем ($\psi = \psi_1 + \psi_2$).

С таким решением рассматриваемой задачи согласиться нельзя, так как предпосылка об аддитивности свободных энергий $\psi = \psi_1 + \psi_2$ не может быть признана очевидной и необходимой. В самом деле, с момента приведения выражения обратимого теплообмена равновесных систем к виду дифференциального бинорма совершенно достаточно рассмотреть систему двух тел I и II , находящихся в тепловом равновесии ($t_1 = t_2 = t$), и, учитывая далее, что выражение обратимого теплообмена этой системы имеет интегрирующий делитель и приводятся к виду дифференциального трехчлена ($\delta Q = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 = \tau dZ$), использовать условие существования интегрирующих делителей дифференциальных трехчленов (§24, 28), что непосредственно приводит к общему решению: $\tau = \tau(t)\varphi(Z)$, а отсюда и к математическому выражению принципа существования абсолютной температуры и энтропии (схема I построения второго начала термостатики, § 23).

5. Неясны мотивы отказа М. А. Леонтовича от общеизвестного вывода основного неравенства второго начала термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q^*}{T}.$$

Отсюда непосредственно следует утверждение, касающееся изолированных систем ($dS_{\text{изолир}} \geq 0$), т.е. отпадает необходимость частного доказательства, предложенного М. А. Леонтовичем.

Итак, схема построения принципов существования и возрастания энтропии на основе одного постулата В. Томсона (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода), предложенная М. А. Леонтовичем ("Введение в термодинамику", 1950, 1951), не может быть признана убедительной ни в части выбора необходимых исходных предпосылок (§37), ни в части математического обоснования выводов.

36. МЕТОД М. ПЛАНКА

Известны два метода М. Планка, относящиеся к построению принципов существования и возрастания энтропии: *первый метод* излагается во всех изданиях курса *М. Планка*, Термодинамика (изд. I - VII, 1897 - 1922, пер. 1925), *второй метод* опубликован в вышеупомянутой (§ 35) статье *М. Планка* "Об основании второго закона термодинамики" (1926 г.) и в его курсе "Введение в теоретическую физику" (ч. V, Теория теплоты, 1930, пер. 1935).

В основу обоих методов Планка положен постулат об определенной односторонней направленности необратимых явлений природы; эквивалентные формулировки этого постулата:

а) *Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара* (исходная формулировка, 1897 г.);

б) *Образование тепла путем трения необратимо* (конечная формулировка, 1926 г.).

М. Планк неизменно настаивает на объединенном выражении принципов

существования и возрастания энтропии (§ 24), причем судьбу обоих принципов ставит в зависимость от степени достоверности исходного постулата необратимости явлений природы.

В первом методе М. Планк предварительно устанавливает существование энтропии идеальных газов, подчиняющихся уравнению Клапейрона и закону Джоуля ($s = C_p \ln T + R \ln \vartheta + const$), а затем рассматривает круговые процессы простого тела (I), находящегося в тепловом равновесии с тепловым резервуаром, роль которого выполняет идеальный газ (II):

$$\oint \frac{\delta Q_I}{T} + \oint \frac{\delta Q_{II}}{T} = 0, \quad (a)$$

$$\oint \frac{\delta Q_{II}}{T} = \oint dS_{II} = 0. \quad (б)$$

Отсюда:

$$\oint \frac{\delta Q_I}{T} = \oint \frac{dU + APdV}{T} = 0, \quad (в)$$

$$dS_I = \frac{\delta Q_I}{T} = \frac{dU + APdV}{T}. \quad (г)$$

Вывод о существовании энтропии простых тел (г) М. Планк распространяет путем аналогичных рассуждений на любые тела.

Нетрудно видеть, что для обоснования принципа существования энтропии М. Планк совершенно не пользуется ни исходным постулатом, ни какими бы то ни было другими явными предпосылками, кроме предпосылки о возможности существования идеальных газов. Ошибочность такого вывода впервые отмечена Т. Афанасьевой Эренфест ("Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики" 1928). М. Планк неявно предполагает, что тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно, однако такая предпосылка не является очевидной и, добавим, предпосылка эта не имеет никакого отношения к постулату Томсона — М. Планка, положенному в основу построений объединенного принципа существования и возрастания энтропии в рассматриваемом первом методе М. Планка.

Во втором методе М. Планк не пользуется предпосылкой о возможности существования идеальных газов, но ограничивает задачу обоснования принципа существования энтропии исследованием выражений обратимого теплообмена простых тел (дифференциальные биномы ($\delta Q = \delta Q_{обр}^* = dU + APdV$)):

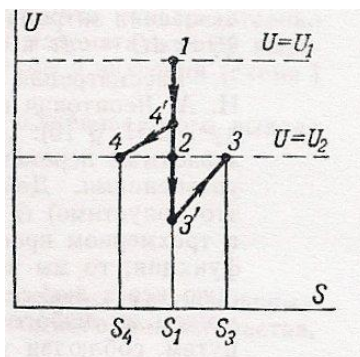
$$\frac{\delta Q}{N} = \frac{dU + APdV}{N} = dS. \quad (д)$$

Функция состояния (S), полный дифференциал которой получается в результате

деления выражения обратимого теплообмена (δQ) на интегрирующий делитель N , названа энтропией.

В качестве условия выбора интегрирующих делителей M . Планк вначале вносит лишь одно ограничение:

$$N > 0. \quad (e)$$



Фиг. 39. Пути обратимого (1-2), необратимого (1-3) и невозможного (1-4) изменений состояния адиабатически изолированного тела.

В свете этих определений M . Планк рассматривает возможные изменения состояния адиабатически изолированного тела ($\delta Q = \delta Q_{\text{обр}}^* = 0$) и устанавливает (фиг. 39), что из некоторого начального состояния (I) характеризуемого уровнем внутренней энергии U_1 и значением энтропии S_1 возможны лишь два пути перехода тела на уровень энергии $U_2 < U_1$.

а) Путь изменения состояния 1 – 2, характеризуемый условием $S = \text{idem}$.

Выполненная на этом пути внешняя работа равна изменению внутренней энергии тела ($AL = (U_1 - U_2)$) и, следовательно, при обратном использовании этой работы тело может быть возвращено в исходное состояние I по пути 2 – 1 ($S = \text{idem}$). Соответственно, начальное (1) и конечное (2) состояния тела характеризуются как равновероятные, а процесс изменения состояния как вполне обратимый.

б) Путь изменения состояния 1-3, характеризуемый условием $S_3 > S_1$.

Состояние 3 может быть достигнуто на пути 1 – 3' – 3: сначала достигается состояние 3' по пути $S = \text{idem}$, затем часть внешней работы превращается в тепло путем трения ($AL_2 = U_2 - U_3$), это тепло сообщается телу и оно переходит на заданный уровень энергии U_2 .

Для оценки достигнутого состояния (3) M . Планк обращается к исходному постулату:

"Образование тепла путем трения необратимо". Тем самым определяется, что путь 1-3, характеризуемый возрастанием энтропии ($S_3 > S_1$), является необратимым, а конечное состояние (3) более вероятно, чем начальное (1), так как обратный переход за счет использования оставшейся работы ($AL^* = U_1 - U_2$) невозможен.

в) Путь изменения 1 – 4, характеризуемый условием $S_4 < S_1$, невозможен, так как на части этого пути (4' – 4) предполагается отъем тепла от тела и обязательное полное превращение этого тепла в работу (так как тело внешне адиабатически изолировано), что противоречит исходному постулату.

Результаты анализа обобщаются в следующем утверждении: " Когда какая-либо система тел в результате какого-либо обратимого физического или химического процесса, в котором могут участвовать сколь угодно много тел, переходит из состояния Z в другое состояние Z' , отличающееся от состояния Z лишь тем, что одно тело только что рассмотренного рода претерпевает изменение и что соответствующим образом смещается центр тяжести груза (выполняется внешняя работа), то энтропия этого тела одинакова в обоих состояниях" . (М. Планк, Об основании второго начала термодинамики, § 8).

В дальнейшем М. Планк рассматривает систему двух простых тел (тела 1 и 2), находящихся в тепловом равновесии ($t_1 = t_2 = t$); состояние системы тел характеризуется, в силу неизменяемости масс (M_1, M_2), значениями полных объемов (V_1, V_2) и температуры теплового равновесия тел (t). Между телами осуществляется обратимый теплообмен (индекс обратимого теплообмена в дальнейшем опущен), причем система тел 1, 2 адиабатически изолирована:

$$\delta Q_1 = N_1 dS_1,$$

$$\delta Q_2 = N_2 dS_2.$$

$$\text{Сумма:} \quad \delta Q_1 + \delta Q_2 = N_1 dS_1 + N_2 dS_2 = 0. \quad (\text{ж})$$

Указание, что система тел 1, 2 претерпевает обратимые адиабатические изменения состояния, равносильно исключению одной независимой переменной, а это значит, что состояние адиабатически изолированной системы простых тел 1, 2 определяется текущими значениями двух независимых переменных (например, t и V). Существенно важно, что значения энтропий тел (S_1, S_2) не определяют состояния системы, так как процессы обратимого изменения состояния адиабатически изолированной системы тел (1, 2) характеризуются уравнением зависимости энтропий тел системы:

$$\varphi(S_1, S_2) = 0. \quad (\text{з})$$

Это решающее утверждение мотивируется следующим образом: " Всегда, когда первое

тело принимает свою первоначальную энтропию S_1 при любой температуре t , то и второе тело будет обладать своей первоначальной энтропией S_2 . Ибо как только энтропия первого тела опять стала равной S_1 , то тела можно отделить и тогда привести первое тело адиабатически — обратимым путем в его начальное состояние $(V_1, t_1, \dots)$. а так как весь процесс является обратимым, то (по предыдущему обобщению, § 8) энтропия этого тела будет такой же, как и вначале, т. е. S_2 . Вообще, определенному значению S_1 всегда соответствует совершенно определенное значение S_2 , независимо от t . (М. Планк, - Об основании второго начала термодинамики, § 12.

Дифференцируем уравнение адиабатического процесса системы тел 1, 2 (з):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial S_2} dS_2 = 0. \quad (\text{и})$$

Полученный результат (и) и условие исключения внешнего теплообмена (ж) являются выражениями порознь равными нулю, поэтому их можно приравнять с введением неопределенного множителя (N):

$$N_1 dS_1 + N_2 dS_2 = N \left(\frac{\partial \varphi}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial S_2} dS_2 \right). \quad (\text{к})$$

Отсюда

$$N_k - N \frac{\partial \varphi}{\partial S_k}; \quad k = 1, 2. \quad (\text{л})$$

Соотношение интегрирующих делителей:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial S_2} \right)}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial S_1} \right)} = \varphi_1(S_1, S_2). \quad (\text{м})$$

Интегрирующие делители выражений обратимого теплообмена каждого из тел (N_k) являются функциями состояния этих тел, причем в качестве определяющих независимых переменных состояния каждого из тел могут быть приняты температура (t) и энтропия тела (S_k):

$$N_k = N_k(t, S_k). \quad (\text{н})$$

Соотношение интегрирующих делителей (м) зависит лишь от энтропий тел; это значит, что в общем выражении интегрирующих делителей каждого из тел (н) переменные разделены, причем температурные множители одинаковы, в связи с чем они и могут быть сокращены в соотношении интегрирующих делителей:

$$N_k = f(t) \cdot \psi_k(S_k); \quad k = 1, 2, \quad (\text{o})$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\psi_2(S_2)}{\psi_1(S_1)} = \varphi_1(S_1, S_2). \quad (\text{п})$$

Температурные множители в выражении интегрирующих делителей (о) одинаковы для всех простых тел и им присваивается наименование абсолютной температуры:

$$f(t) = T.$$

Второй множитель, зависящий лишь от энтропии тел, может быть выбран произвольным; в частности, может быть принято:

$$\psi_k(S_k) = 1; \quad k = 1, 2$$

и далее

$$N_k = f(t) = T. \quad (\text{р})$$

Полный дифференциал энтропии простого тела:

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}^*}{T}. \quad (\text{с})$$

В заключение М. Планк рассматривает различные соотношения текущего $(S_1 + S_2)$ и исходного $(S'_1 + S'_2)$ значений энтропии системы двух тел, образующих внешнеадиабатически изолированную систему $(\delta Q^* = 0)$:

$$(S_1 + S_2) \geq (S'_1 + S'_2)$$

Исследование возможностей изменения состояния рассматриваемой системы на основе исходного постулата приводит к выводу, что энтропия внешне изолированной системы может лишь увеличиваться (необратимые процессы) или сохранять неизменную величину (обратимые процессы):

$$(S_1 + S_2) \geq (S'_1 + S'_2) \quad (\text{т})$$

или

$$dS_{\text{изолир}} \geq 0. \quad (\text{у})$$

Методы построения второго начала классической термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастания энтропии, на основе одного постулата о наблюдаемом

одностороннем направлении необратимых явлений в природе (постулат В. Томсона — М. Планка), предложенные М. Планком, не получили широкого распространения.

Построение принципа существования энтропии равновесных систем по первому методу М. Планка осуществляется на основе использования двух неявных предпосылок; *первая* предпосылка эквивалентна утверждению об одновременном возврате в исходное состояние двух термически сопряженных тел, образующих адиабатически изолированную систему (теорема теплового равновесия тел, как следствие *III* постулата второго начала термостатики, §25), *вторая* предпосылка — постулат о возможности существования идеальных газов. Обе предпосылки не имеют никакого отношения к исходному постулату В. Томсона — М. Планка.

Построения принципа существования энтропии по второму методу М. Планка ограничены рамками исследования лишь равновесных систем *простых тел*, что лишает этот метод общего значения. Кроме того, нужно заметить, что фактическим основанием второго метода построения принципа существования энтропии служат две неявные предпосылки: *во-первых*, предпосылка о несовместимости адиабаты и изотермы $dS \neq \lambda dt$, позволившая выбрать в качестве независимых переменных состояния термически сопряженных тел *I* и *II* температуру и S — функции состояния этих тел (t, S_1, S_2) и, *во-вторых*, утверждение о существовании функциональной связи S — функций тел *I* и *II*, находящихся в тепловом равновесии и образующих адиабатически изолированную систему: $\varphi(S_1, S_2) = 0$.

Обе предпосылки построения принципа существования энтропии простых тел могут быть непосредственно получены в порядке прямых следствий основного постулата второго начала термостатики (§ 25) или определений физического состояния простых тел (§27); следовательно, эти предпосылки не имеют никакого отношения к постулату о наблюдаемом направлении необратимых явлений в природе (постулаты В. Томсона, М. Планка и др.).

Итак, в обоих рассматриваемых методах М. Планка, как и во всех известных построениях второго начала классической термодинамики, не подтверждены возможности построения принципа существования энтропии на основе постулата о наблюдаемом направлении необратимых явлений в природе. Физические предпосылки, фактически использованные в построениях принципа существования энтропии по методам М. Планка, эквивалентны основному постулату второго начала термостатики (§ 25).

37. ПОСТУЛАТЫ ОБОСНОВАНИЯ ПРИНЦИПОВ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Опыт независимого обоснования и разделения принципов существования и возрастания энтропии (§24 — 31), а также анализ особенностей построения второго начала классической термодинамики как объединенного принципа существования и возрастания энтропии (§ 32 — 36) показывают, что попытки построения принципов существования и

возрастания энтропии на основе одного постулата не могут быть оправданы. В основу построения принципов существования и возрастания энтропии должны быть положены независимые утверждения (постулаты); при этом выясняется, что математические выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии могут быть приведены к форме равенств для обратимых и необратимых процессов равновесных систем. Тем самым оправдывается разделение независимых принципов — принципа существования абсолютной температуры и энтропии (второе начало термостатики) и принципа возрастания энтропии (второе начало термодинамики).

а) Принцип существования абсолютной температуры и энтропии (второе начало термостатики)

В основу построения второго начала термостатики как физического закона должны быть положены достаточно очевидные утверждения (постулаты), являющиеся обобщением результатов наблюдения явлений природы. Вместе с тем следует учесть, что задача построения второго начала термостатики как принципа существования абсолютной температуры и энтропии может быть сформулирована как математическая задача об отыскании первичного интегрирующего делителя $\tau(t) = T$ дифференциального полинома $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = \sum X_i dx_i$, характеризующего приведенный теплообмен равновесной системы.

Состав предпосылок построения принципа существования энтропии определяется степенью общности поставленной задачи.

1. Принцип существования энтропии идеальных газов, подчиняющихся (по определению) уравнению Клапейрона $P\vartheta = RT$ и закону Джоуля $u = u(t)$ или $i = i(t)$, устанавливается без привлечения вспомогательных физических предпосылок, так как в результате деления выражения приведенного теплообмена ($\delta q = C_\vartheta dt + APd\vartheta$) на абсолютную температуру (T) сразу достигается разделение переменных и переход к выражению полного дифференциала s — функции — энтропии идеального газа (§ 15).

2. Принцип существования энтропии двухфазовых систем, подчиняющихся закону аддитивности энергии и объемов фаз и уравнению фазового равновесия $\varphi(P, t) = 0$, устанавливается без привлечения вспомогательных физических предпосылок, так как выражение первого начала термодинамики для двухфазовых систем имеет вид дифференциального бинома, в котором одна из независимых переменных (x) представлена в линейной форме $\delta q = (a + bx)dt + rdx$, а отсюда непосредственно следует вывод о существовании первичного интегрирующего делителя этого бинома $\tau(t)$ и s — функции — энтропии двухфазовых систем (§ 26).

3. Принцип существования энтропии простых тел, состояние которых характеризуется

значением двух независимых переменных, устанавливается на основе определения особенностей физического состояния простых тел (независимость переменных P, ϑ и t, ϑ) и определения температуры, измеренной в исходной температурной шкале (t), как общей независимой переменной состояния тел, находящихся в тепловом равновесии.

Из первого начала термодинамики и определения особенностей физического состояния простых тел получаются три теоремы: теорема интегрируемости дифференциальных биномов, характеризующих приведенный теплообмен простых тел (I), теорема несовместимости адиабаты и изотермы (II) и теорема теплового равновесия простых тел (III), а затем в результате рассмотрения круговых процессов двух простых тел I и II , находящихся в тепловом равновесии ($t_I = t_{II} = t$) и образующих адиабатически изолированную систему ($\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0$), получается общее решение $\delta Q = \tau(t)\psi(Z)dZ$, и устанавливается существование S — функции — энтропии простых тел $dS = \psi(Z)dZ$ (§27).

4. Построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии любых систем (второе начало термостатики) осуществляются по схемам I, II, III (§28), соответствующим трем основным следствиям постулата второго начала термостатики (§ 25): теорема несовместимости адиабаты и изотермы (I), теорема Карно (II) и теорема теплового равновесия тел (III).

Наименьшее число предпосылок построения второго начала термостатики (схема I): математическое определение обратимости равновесного теплообмена $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$, теорема несовместимости адиабаты и изотермы и определение температуры, измеренной в исходной температурной шкале. Математическое определение обратимости равновесного теплообмена $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$ устанавливается в теории круговых процессов на основе лишь одного первого начала термодинамики (§ 21); следовательно, для построения второго начала термостатики в условиях наименьшего числа предпосылок необходимо и достаточно использовать лишь теорему несовместимости адиабаты и изотермы и определение исходной температурной шкалы (§ 25).

Необходимость такого состава предпосылок следует из того, что определение закономерной температурной шкалы $t = t(x_1, x_2, \dots, x_v)$ и теорема несовместимости адиабаты и изотермы являются физической основой определения переменных T, S (абсолютная температура и энтропия) как независимых переменных состояния любых равновесных систем.

Достаточность этого наименьшего состава предпосылок выясняется в результате построения второго начала термостатики (схема I , §28).

При всех вариантах построения общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии ($\delta Q = TdS$) необходимо использование первого начала термодинамики, причем в условиях построения принципа

существования абсолютной температуры и энтропии на основе постулата второго начала термостатики (§25, 28) совершенно достаточно располагать основным математическим выражением первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + A\delta L$), без необходимости преобразования выражения приведенного (термодинамического) теплообмена к виду дифференциального полинома ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = \sum X_i dx_i$). Переход от основного выражения $\delta Q = dU + A\delta L$ к дифференциальному полиному $\delta Q = \sum X_i dx_i$, требует представления всякой термодинамической работы как произведения функции состояния — обобщенной силы на соответствующую деформацию:

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} \delta L_i = \sum_{i=1}^{i=n} F_i dx_i, \quad (a)$$

$$F_i = F_i(x_1, x_2, \dots, x_v); \quad (б)$$

и далее

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} + AF_i; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (в)$$

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}; \quad i = n + 1, n + 2, \dots, v, \quad (г)$$

$$\delta Q = dU + A\delta L = \sum_{i=1}^{i=v} X_i dx_i. \quad (д)$$

В условиях общих термодинамических исследований (любые термодинамические системы, изученные и неизученные состояния вещества и виды энергетического взаимодействия тел) предпосылка о возможности универсального выражения всякой термодинамической работы ($\delta L_i = F_i dx_i$.) не может быть отнесена к числу совершенно очевидных истин из сферы общечеловеческого опыта познания природы. Это значит, что построения общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии на основе исследования дифференциальных полиномов $\delta Q = \sum X_i dx_i$ и далее $\sum X_i dx_i = TdS$) не могут быть рекомендованы, как требующие привлечения дополнительных предпосылок, выходящих за рамки постулатов общечеловеческого опыта и, следовательно, чуждых термодинамическому методу.

Подобного рода построения ($\delta Q = \sum X_i dx_i, = TdS$) могут быть плодотворно использованы лишь в условиях исследования простейших термодинамических систем, свойства которых известны по определению (например, простые тела — жидкости, пары и газы, состояние которых, по определению, характеризуется значениями двух независимых переменных — давления и удельного объема P, ϑ или температуры и удельного объема t, ϑ и т. п. — § 26, 27).

Рассмотрим некоторые постулаты обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии (табл. 13).

1. Постулаты *I, II, III* (Р. Клаузиус, В. Томсон, М. Планк) есть постулаты *отрицания* возможности течения необратимых явлений в некотором направлении (невозможность самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым или невозможность осуществления полного превращения тепла в работу и т. п.), не имеющие прямого отношения к построениям принципа существования абсолютной температуры и энтропии (§ 32, 33, 36). Постулат М. Планка (*III*) может быть рассматриваем как утверждение о невозможности одновременного превращения работы в тепло (путем трения) и тепла в работу, однако содержащееся в нем указание об определенной направленности наблюдаемых в природе необратимых явлений (необратимость прямых превращений работы в тепло путем трения) не является необходимым в построениях второго начала термостатики и создает ложное впечатление о наличии закономерной зависимости многочисленных следствий второго начала термостатики от наблюдаемого направления необратимых явлений в природе.

2. Постулат *IV* (К. Каратеодори), эквивалентный общим условиям существования интегрирующих делителей дифференциальных полиномов, характеризующих обратимый теплообмен равновесных систем $\delta Q = \sum X_i dx_i = \tau dZ$, недостаточен для построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии ($\delta Q = T dS$) так как в этом случае задача сводится к доказательству существования первичного интегрирующего делителя $\tau(t) = T$, для чего должно быть выполнено большее число условий, чем для доказательства интегрируемости (голономности) дифференциальных полиномов (§ 24, 35).

3. Постулат *V* (Н. Белоконь), являющийся основанием теоремы несовместимости адиабаты и изотермы, теоремы Карно и теоремы теплового равновесия тел (следствия *I, II, III*, основного постулата второго начала термостатики, § 25), проверен в построениях второго начала термостатики по различным схемам (схемы *I, II, III* — § 28). Кроме того, необходимость основных следствий этого постулата при построениях принципа существования энтропии по различным схемам подтверждена в построениях принципа существования энтропии простых тел (§ 27).

Следует отметить характерную особенность исследования обратимых явлений: постулат о невозможности осуществления полных превращений *тепла в работу* (табл. 13, постулат *II* — принцип исключенного Perpetuum mobile *II* рода: $\eta < 1$) при сопоставлении с определением обратимости превращений тепла и работы $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$ (§ 21) непосредственно приводит к выводу о невозможности осуществления полных обратимых превращений как тепла в работу, так и работы в тепло:

Постулаты обоснования принципов существования и возрастания энтропии

№ постулатов	Автор	Постулаты обоснования принципа существования энтропии	Постулаты обоснования принципа возрастания энтропии
<i>I</i>	Р. Клаузиус	Теплота не может переходить сама собой (без компенсации) от более холодного тела к более тепловому	
<i>II</i>	В. Томсон	Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара (формулировка М. Планка)	
<i>III</i>	М. Планк	Образование тепла путем трения необратимо	
<i>IV</i>	К. Каратеодори	Вблизи каждого равновесного состояния системы возможны такие ее состояния, которые не могут быть достигнуты при помощи обратимого адиабатического процесса.	—
<i>V</i>	Н. Белоконь	Между телами или элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях - от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно (вариант <i>I</i>) Невозможно одновременное осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло (вариант <i>II</i>)	Тепло самопроизвольно переходит от тел более нагретых к телам менее нагретым (вариант <i>I</i>) Работа может быть полностью превращена в тепло путем трения или электронагрева (вариант <i>II</i>)

$$\eta_{\text{обр}} < 1,$$

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{1}{\eta_{\text{обр}}} - 1 > 0.$$

К тому же результату приводит и *противоположное* утверждение о невозможности осуществления полных превращений *работы в тепло* $\chi > 0$;

$$\chi_{\text{обр}} > 0,$$

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{1}{\chi_{\text{обр}} + 1} < 1.$$

Вообще, в сфере *обратимых* явлений все известные постулаты отрицания некоторого направления явлений (табл. 13, постулаты *I, II, III*) и постулаты отрицания, относящиеся к диаметрально противоположному направлению явлений (*I'* — постулат отрицания возможности самопроизвольного перехода тепла от тел более нагретых к телам менее нагретым; *II', III'* — постулат отрицания возможности полного превращения работы в тепло) в формальном отношении вполне эквивалентны и в равной мере приводят к постулату второго начала термостатики (табл. 13, постулат *V*). Учитывая далее, что в суждениях о всякого рода обратимых явлениях должны быть предусмотрены исследования прямого и обратного хода (например, в доказательстве теоремы Карно — табл. 12), мы неизбежно приходим к заключению о невозможности правильного обоснования математического выражения принципа существования энтропии для обратимых явлений на основе постулатов отрицания (*I, II, III* или *I', II', III'*) и необходимости привлечения постулата второго начала термостатики (*V*) как необходимого и достаточного основания таких построений. Кроме того, постулат второго начала термостатики (*V*), в отличие от постулатов отрицания (*I, II, III* и т.п.), не вносит лишних условий в построения принципа существования энтропии и может быть использован в качестве основного средства этих построений (§ 25, 28) не только для обратимых, но и для необратимых явлений (второе начало термостатики), что неосуществимо в рамках постулатов Р. Клаузиуса, В. Томсона, М. Планка (§ 32, 33, 35).

Следовательно, в качестве *основной* физической предпосылки обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии (второе начало термостатики) должен быть принят постулат *V* (табл. 13), являющийся частным выражением принципа причинной связи явлений природы: *Между телами или элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях — от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно* (вариант *I*), или : *Невозможно одновременное осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло* (вариант *II*). Обе формулировки постулата второго начала термостатики эквивалентны (§ 25).

В качестве *вспомогательной* физической предпосылки построения принципа существования абсолютной температуры и энтропии (второе начало термостатики)

используется определение исходной температурной шкалы: *Тела, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру в любой температурной шкале сравнения (θ) температура теплового равновесия тел, измеренная в закономерной исходной температурной шкале (t), является общей независимой переменной состояния этих тел.*

В основу непосредственных построений второго начала термостатики полагаются важнейшие следствия основного постулата: *следствие I* — теорема несовместимости адиабаты и изотермы, *следствие II* — теорема Карно и *следствие III* — теорема теплового равновесия тел (§25, 28), причем средствами теоремы теплового равновесия может быть достигнуто обобщение любого частного выражения принципа существования энтропии (простейшие термодинамические системы, обратимые процессы) до уровня второго начала термостатики, т. е. общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии для любой равновесной термодинамической системы, осуществляющей обратимые и необратимые процессы (схема *III* построения второго начала термостатики, § 28).

Следует отметить наличие особой точки зрения в понимании проблемы обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии, точки зрения самой крайней, попросту исключающей постановку вопроса о необходимости подобного обоснования: "Мы предпочитаем рассматривать температуру и энтропию как две величины в одинаковой степени основные, совершенно так же, как мы рассматриваем объем и давление. Поэтому мы не пытаемся определить температуру и энтропию через другие величины, рассматриваемые как более простые, так как мы не допускаем существования таких более простых термодинамических величин; в равной мере мы не пытаемся определять температуру через энтропию или наоборот. Мы определяем их при помощи их свойств, выраженных словесно или в математических символах... Существует функция S , зависящая от состояния системы; мы называем ее энтропией и принимаем, что она обладает следующими свойствами: если при бесконечно малом изменении системы поглощенное из окружающей среды тепло обозначить через q , то:

$$\frac{q}{T_{\text{макс}}} < dS - \quad \text{для естественных процессов} \quad (5.1)$$

$$\frac{q}{T_{\text{мин}}} > dS - \quad \text{для неестественных процессов} \quad (5.2)$$

$$\frac{q}{T} = dS - \quad \text{для обратимых процессов} \quad (6)$$

Эти соотношения являются утверждением закона, известного под названием второго закона термодинамики. Отметим, что при нашей формулировке абсолютная температура T и энтропия S вводятся одновременно как две основные величины, обладающие свойствами, характеризуемыми соотношениями (5) и (6)" (Гуггенгейм, Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса, 1933, пер. 1941).

В действительности, простота и убедительность подобного решения, исключающего постановку вопроса о необходимости обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии, являются лишь кажущимися. Существование энтропии равносильно утверждению, что абсолютная температура является интегрирующим делителем выражений теплообмена равновесных систем как дифференциальных биномов ($\delta q = Mdx + Ndy$ — простые тела) и полиномов ($\delta Q = \sum X_i dx_i$ — любые равновесные системы):

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{M}{T} dx + \frac{N}{T} dy = \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)_x dy, \quad (a)$$

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{X_i}{T} dx_i = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial s}{\partial x_i} dx_i. \quad (6)$$

Отсюда условия интегрируемости (гл. 9):

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{N}{T} \right), \quad (в)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{x_i}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{x_j}{T} \right) \quad i, j = 1, 2, \dots, v. \quad (г)$$

Условия интегрируемости (в), (г) являются выражениями зависимости физических свойств тел; число условий интегрируемости тем выше, чем сложнее рассматриваемое тело или система тел (r). Существование всех этих многочисленных соотношений (или по крайней мере основных соотношений, число которых равно числу деформационных координат $n = v - 1$ и характеризует существование первичного интегрирующего делителя, §24) обнаруживается лишь в результате обоснования принципа существования энтропии. Следовательно, введение понятий абсолютной температуры и энтропии (6) не есть простое введение новых переменных, аналогичных потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$), энтальпии ($T = U + A\Pi$) и т. п., а гораздо более ответственная операция, равносильная всей сумме утверждений о существовании многочисленных связей между физическими свойствами тел (в), (г). Очевидно, реальному миру нельзя произвольно приписывать всех этих свойств, и мы утверждаем, что энтропия и абсолютная температура могут быть приняты в состав первичных термодинамических величин лишь после того, как надлежащим образом и с полной уверенностью достигнуто обоснование принципа существования этих весьма общих термодинамических функций состояния тел и систем тел ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS$).

б) Принцип возрастания энтропии (второе начало термодинамики)

В качестве основного средства обоснования принципа возрастания энтропии изолированных систем (второе начало термодинамики) может быть использовано указание наблюдаемого направления необратимых явлений в природе (постулат V второго начала термодинамики, табл. 13): *Тепло самопроизвольно переходит от тел более нагретых к телам менее нагретым* (вариант I) или (вариант II): *Работа может быть полностью превращена в тепло (путем трения или электронагрева)*; обе формулировки постулата второго начала термодинамики эквивалентны (§ 29).

Использование постулатов отрицания (запрещения) в качестве постулатов обоснования принципа возрастания энтропии (например, постулата Р. Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых к телам более нагретым или постулата В. Томсона — М. Планка о невозможности полного превращения тепла в работу) не может быть рекомендовано в связи с тем, что эти постулаты эквивалентны отрицанию неравенств ($\eta \not> \eta_{обр}$); отсюда некоторая неопределенность ($\eta \not< \eta_{обр}$); в суждениях о наблюдаемом в природе направлении необратимых явлений и в последующих истолкованиях неравенств второго начала термодинамики.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

38. ОБЩИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Дифференциальными соотношениями термодинамики мы будем называть точные соотношения, получаемые на основе обобщенных выражений первого начала термодинамики, второго начала термостатики (или на основе принципа существования энтропии для обратимых процессов из второго начала классической термодинамики) и определений физического состояния тел. При выводе общих дифференциальных соотношений термодинамики неизменно предполагается, что элементы систем находятся в состоянии термодинамического равновесия ($S = \text{максимум}$, гл. 10).

а) Дифференциальные соотношения уравнений, физического состояния

Любая функция состояния равновесной системы ($Z = u, s, \vartheta$ и т. п.) определяется в зависимости от всех ν независимых переменных $(x_1, x_2, \dots, x_\nu)$, характеризующих состояние системы.

Уравнение физического состояния системы:

$$Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_\nu). \quad (212)$$

Полный дифференциал Z — функции:

$$dZ = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial Z}{\partial x_i} dx_i; \quad \frac{\partial Z}{\partial x_\nu} = \sum_{i=1}^{i=\nu-1} \frac{\partial Z}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial x_\nu} + \frac{\partial Z}{\partial x_\nu}.$$

В условиях, когда некоторая F — функция состояния системы сохраняет неизменное значение, должно быть принято:

$$\underline{F = idem}: \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial x_\nu} \right)_F = \sum_{i=1}^{i=\nu-1} \frac{\partial Z}{\partial x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_\nu} \right)_F + \frac{\partial Z}{\partial x_\nu}; \quad (213)$$

$$\underline{Z = F = idem} \quad \sum_{i=1}^{i=\nu-1} \frac{\partial Z}{\partial x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_\nu} \right)_Z + \frac{\partial Z}{\partial x_\nu} = 0. \quad (214)$$

Полученные соотношения (213), (214) характеризуют связь частных производных

всякой Z — функции состояния равновесной системы ($Z = u, s, \vartheta$ и т. п.); существование этих соотношений обусловлено лишь наличием функциональной связи переменных состояния рассматриваемой системы $Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_v)$.

б) Дифференциальные соотношения первого начала термодинамики и второго начала термостатики

Исходное выражение второго начала термостатики для равновесной системы (§28), состояние которой характеризуется значениями v координат, в том числе значениями и деформационных координат $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и уровнем температуры теплового равновесия элементов системы ($T = x_v$):

$$dS = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + A\delta L}{T}, \quad (a)$$

$$dU = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{i=v-1} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial U}{\partial T} dT, \quad (б)$$

$$A\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} AF_i dx_i. \quad (в)$$

Отсюда

$$dS = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{i=v} \frac{X_i}{T} dx_i, \quad (г)$$

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} + AF_i; \quad i = 1, 2, \dots, v-1, \quad (д)$$

$$X_v = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (е)$$

Первые частные производные энтропии:

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{X_i}{T}; \quad i = 1, 2, \dots, v. \quad (ж)$$

Правило независимости выражения вторых смешанных частных производных от последовательности дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{X_i}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{X_j}{T} \right)$$

или

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{\partial X_j}{\partial x_i} = X_i \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} - X_j \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \quad (3)$$

Используем выражения коэффициентов рассматриваемого дифференциального полинома (г) – (е) для преобразования полученных дифференциальных соотношений (3):

$$\frac{\partial X_\alpha}{\partial x_\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial U}{\partial x_\alpha} + A F_\alpha \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + A \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta}, \quad (и)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{\partial X_j}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} + A \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} + A \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \right) = A \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j} - \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \right) = X_i \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} - X_j \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}, \quad (к)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_v} - \frac{\partial X_v}{\partial x_i} = \frac{\partial X_i}{\partial T} - \frac{\partial X_v}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T} + A \frac{\partial F_i}{\partial T} \right) - \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T} = A \frac{\partial F_i}{\partial T} = X_i \frac{\partial \ln T}{\partial x_v} - X_v \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \quad (л)$$

Частные производные логарифма абсолютной температуры:

$$\frac{\partial \ln T}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, v-1, \quad (м)$$

$$\frac{\partial \ln T}{\partial x_v} = \frac{\partial \ln T}{\partial T} = \frac{1}{T}. \quad (н)$$

Соответственно формулируются дифференциальные соотношения второго начала термостатики для равновесных систем, состояние которых характеризуется значениями v координат, в том числе значениями n деформационных координат $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и уровнем температуры теплового равновесия элементов системы (T) :

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{\partial X_j}{\partial x_i} = A \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j} - \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \right) = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, v-1, \quad (215)$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = \frac{X_i}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} + A F_i \right) = A \frac{\partial F_i}{\partial T}; \quad i = 1, 2, \dots, v-1 \quad (216)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_i}{T} \right) = \frac{1}{AT^2} \frac{\partial U}{\partial x_i}; \quad i = 1, 2, \dots, v-1. \quad (216 а)$$

Последняя группа дифференциальных соотношений (216); (216 а) есть группа основных дифференциальных соотношений второго начала термостатики, характеризующих

интегрируемость выражений приведенного теплообмена равновесных систем ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = T dS$).

Основные дифференциальные соотношения интегрируемости выражений приведенного теплообмена равновесных систем (216 а) показывают, что, если какая-либо обобщенная сила тождественно равна нулю, ($F_i = 0$), то внутренняя энергия равновесной системы не зависит от этой координаты. Следовательно, все независимые переменные выражения внутренней энергии равновесной системы, кроме температуры ($x_v = T$), являются деформационными координатами ($x_1, x_2, \dots, x_n$), входящими в выражение термодинамической работы системы или, что то же, *состояние равновесной системы вполне определяется значениями температуры ($x_v = T$) и значениями n деформационных координат ($x_1, x_2, \dots, x_n$), входящих в выражение термодинамической работы системы* ($\delta L = \sum F_i dx_i$):

$$v - n = 1. \quad (217)$$

Первая группа соотношений (215) не имеет непосредственного отношения к принципу существования абсолютной температуры и энтропии, так как эти соотношения могут быть получены из первого начала термодинамики и определения обратимости равновесного теплообмена (§ 28, схема I):

$$\delta Q = dU + A \delta L = dU + \sum_{i=1}^{i=n} A F_i dx_i = dH + C_H dt. \quad (a)$$

Отсюда

$$\sum_{i=1}^{i=n} A F_i dx_i - C dt = d(H - U). \quad (б)$$

Справа — полный дифференциал некоторой функции состояния ($H - U$); в связи с этим должны удовлетворяться условия интегрируемости левой части рассматриваемого равенства (б):

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \frac{\partial F_j}{\partial x_i}; \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (в)$$

$$A \frac{\partial F_i}{\partial T} = - \frac{\partial C_H}{\partial x_i}. \quad (г)$$

Нетрудно видеть, что соотношения (в), характеризующие обратимость равновесного теплообмена, точно совпадают с дифференциальными соотношениями второго начала термостатики, отнесенными к первой группе (215).

Повторно дифференцируем по температуре правую и левую части основного соотношения (216), характеризующего интегрируемость выражений приведенного теплообмена:

$$A \frac{\partial^2 F_i}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X_i}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} - \frac{X_i}{T} \right). \quad (д)$$

Заменяем:

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} + A F_i \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T} + A \frac{\partial F_i}{\partial T}, \quad (\text{е})$$

$$\frac{X_i}{T} = A \frac{\partial F_i}{\partial T}, \quad (\text{ж})$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} - \frac{X_i}{T} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T} + A \frac{\partial F_i}{\partial T} \right) - A \frac{\partial F_i}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T}. \quad (\text{з})$$

Вводим понятие теплоемкости равновесной системы C_A в условиях, исключающих возможность получения термодинамической работы ($\delta L = \sum F_i dx_i = 0$ или $dx_i = 0$; $i = 1, 2, \dots, n$):

$$C_A = \frac{\delta Q_A}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A, \quad (\text{и})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T}. \quad (\text{к})$$

Путем сопоставления заключительных преобразований (д), (з), (к) получаем расчетное выражение частной производной рассматриваемой теплоемкости (C_A);

$$\frac{\partial C_A}{\partial x_i} = AT \frac{\partial^2 F_i}{\partial T^2}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (218)$$

Основные условия интегрируемости (216) могут быть использованы для преобразования общего математического выражения первого начала термодинамики (§ 11):

$$\begin{aligned} \delta Q &= \delta Q^* + \delta Q^{**} = dU + A \delta L = \sum_{i=1}^{i=n} X_i dx_i = \\ &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{i=n} X_i dx_i = C_A dT + \sum_{i=1}^{i=n} AT \frac{\partial F_i}{\partial T} dx_i. \end{aligned} \quad (219)$$

Дифференциальные соотношения первого начала термодинамики и второго начала термостатики обеспечивают возможность получения многочисленных соотношений, характеризующих термодинамические процессы изменения состояния и свойства любых тел как равновесных систем; число этих соотношений может быть существенно увеличено путем введения новых функций состояния (например, энтальпии), однако всякого рода новые соотношения должны быть рассматриваемы всего лишь как формальные преобразования исходных дифференциальных соотношений первого начала термодинамики и второго начала термостатики (215) – (219).

39. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Наиболее важными в прикладном отношении дифференциальными соотношениями термодинамики являются соотношения для простых тел, состояние которых характеризуется значениями двух независимых переменных (§ 2, термин XX). Исходные дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел могут быть получены как частные выражения общих дифференциальных соотношений (§ 38); более наглядный путь, приводящий к получению всех необходимых дифференциальных соотношений для простых тел, — непосредственные преобразования уравнений состояния $\varphi(x, y, z) = 0$, аналитических выражений первого начала термодинамики $\delta q = Mdx + Ndy$ и основного выражения второго начала термостатики $\delta q = TdS$ для простых тел.

а) Дифференциальные соотношения уравнений физического состояния

Физическое состояние простых тел, по определению (§ 2, термин XX), характеризуется значениями двух независимых переменных; связь трех переменных, попарно независимых, является уравнением состояния простого тела (31):

$$\varphi(x, y, z) = 0, \quad (a)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (б)$$

Соотношение частных производных исходного уравнения состояния (а) получается в результате деления правой и левой частей дифференциального равенства (б) на приращение одной из независимых переменных (dx) с последующим переходом от полных производных к частным путем наложения соответствующих ограничений (в общем случае $F = idem$ при любом выражении функции F , например $i = idem, s = idem$ и т. п.):

$$\underline{F = idem:} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_F = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F; \quad (220)$$

$$\underline{z = idem:} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0 \quad (220 а)$$

или

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (220 б)$$

Соотношения уравнений состояния (220) — (220 б) используются, главным образом, для

выражения различных частных производных помощью других частных производных, представляющих более общий интерес или экспериментально более легко изучаемых.

Некоторые важные дифференциальные соотношения уравнений состояния приведены ниже.

а) $\varphi(\vartheta, T, P) = 0$:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_T = -1 \quad (221)$$

или

$$\frac{\alpha}{\beta_\sigma} = P, \quad (221 \text{ а})$$

где α — температурный коэффициент объемного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P, \quad (221 \text{ б})$$

β — температурный коэффициент давления:

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta; \quad (221 \text{ в})$$

σ — коэффициент изотермической сжимаемости:

$$\sigma = -\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_T. \quad (221 \text{ г})$$

Температурные коэффициенты объемного расширения (α) и давления (β), а также коэффициент сжимаемости (σ) отнесены к соответствующим значениям переменных в рассматриваемой точке (ϑ, P, T) , что сообщает этим коэффициентам полную определенность, как *истинным* (мгновенным, точечным) *термодинамическим величинам*. Известны также условные определения коэффициентов объемного расширения (α_0), давления (β_0) и сжимаемости (σ_0), значения которых отнесены к произвольно выбранным начальным величинам удельного объема и давления (ϑ_0, P_0) . К числу таких условных коэффициентов должен быть отнесен расчетный температурный коэффициент объемного расширения идеальных газов (47), в определении которого принят исходный удельный объем при рассматриваемом давлении (P) и температуре 0°C , т. е. $273,16^\circ\text{K}$:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\vartheta_0} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{RT_0} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P}\right)_P = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,16} ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (221 \text{ д})$$

Расчетный температурный коэффициент объемного расширения идеальных газов (α_0)

является обратной величиной абсолютной температуры, при которой определялся исходный удельный объем (273,16) °K.

б) $\varphi(P, t, i) = 0$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_i \left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)_p = -1$$

или

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = -C_P D_i \quad (222)$$

где C_P — истинная теплоемкость при постоянном давлении (75 а):

$$C_P = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P;$$

D_i — коэффициент Джоуля — Томсона, являющийся характеристикой изменения температуры в изоэнтальпийном, и, в частности, в дроссельном процессе (85):

$$D_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i.$$

Истинная теплоемкость при постоянном давлении (C_P) и коэффициент Джоуля — Томсона (D_i) принадлежат к числу непосредственно экспериментально изучаемых термодинамических характеристик простых тел, значения которых используются при установлении уравнений состояния простых тел (гл. II).

в) $\varphi(P, t, i) = 0; \quad s = idem$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t + \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -C_P D_i + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$$

или

$$\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s - D_i. \quad (222 \text{ а})$$

Полученное соотношение (222 а) характеризует изменение энтальпии в адиабатических процессах ($\delta q = 0$ или $s = idem$).

б) Дифференциальные соотношения первого начала термодинамики

Дифференциальными соотношениями первого начала термодинамики называются уравнения, получаемые из ряда равенств аналитических формулировок первого начала термодинамики.

К числу важнейших дифференциальных соотношений первого начала термодинамики должны быть отнесены общие выражения разности истинных теплоемкостей (78) и выражение разности теплоемкостей в условиях фазовых превращений (83в) – (83д):

$$C_p - C_\vartheta = h_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p = -h_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta, \quad (\text{а})$$

$$C'' - C' = \frac{dr}{dT} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dT}. \quad (\text{б})$$

К числу важнейших дифференциальных соотношений первого начала термодинамики принадлежит также выражение температурного градиента изотермических реакций (фазовых превращений, химических реакций и т. п.).

Теплота, или тепловыделение, реакции определяется как количество тепла, переданное внешней системе (калориметру) при охлаждении продуктов реакции до температуры исходной системы в начальный момент реакции; эта температура и называется *температурой реакции*.

Совершенно очевидно, что при изменении температуры реакции изменяется разность начальных и конечных значений внутренних энергий (процессы $\vartheta = idem$) или энтальпий (процессы $P = idem$), в связи с чем изменяется теплота реакции (индекс 1 — исходная система, индекс 2 — продукты реакции):

$$\Delta Q_\vartheta = \sum \Delta U_1 - \sum \Delta U_2, \quad (\text{в})$$

$$\Delta Q_P = \sum \Delta I_1 - \sum \Delta I_2. \quad (\text{г})$$

Температурные градиенты реакции:

$$\frac{\delta Q_\vartheta}{dT} = \lim \frac{\Delta Q_\vartheta}{\Delta T} = \lim \left[\sum \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_1 - \sum \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_2 \right]_\vartheta, \quad (\text{д})$$

$$\frac{\delta Q_P}{dT} = \lim \frac{\Delta Q_P}{\Delta T} = \lim \left[\sum \left(\frac{\Delta I}{\Delta T} \right)_1 - \sum \left(\frac{\Delta I}{\Delta T} \right)_2 \right]_P. \quad (\text{е})$$

Пределы отношения приращений внутренней энергии и энтальпии к изменению температуры заменяются соответствующими водяными эквивалентами — произведениями истинных теплоемкостей ($C_x, \overline{C}_x$) и количества вещества ($G, \overline{G}$), что и приводит к выражению *температурного градиента реакции* (уравнение Кирхгофа):

$$\frac{\delta Q_x}{dT} = \sum(GC_x)_1 - \sum(GC_x)_2 = \sum(\overline{G} \overline{C}_x)_1 - \sum(\overline{G} \overline{C}_x)_2, \quad (223)$$

$$\underline{\vartheta = idem}: \quad \frac{\delta Q_{\vartheta}}{dT} = \sum(G_i C_{\vartheta i})_1 - \sum(G_i C_{\vartheta i})_2; \quad (223 \text{ а})$$

$$\underline{P = idem}: \quad \frac{\delta Q_p}{dT} = \sum(G_i C_{pi})_1 - \sum(G_i C_{pi})_2; \quad (223 \text{ б})$$

Газовые реакции:

$$Q_p - Q_{\vartheta} = \Delta I - \Delta U = A\Delta(PV) = A\overline{R}T\Delta\overline{G}. \quad (223 \text{ в})$$

В любом термодинамическом процессе, уравнение которого задано условием неизменяемости некоторой функции состояния $x = idem$ (например, $P = idem, \vartheta = idem, P\vartheta^n = idem$ и т. п.), неполный дифференциал приведенного теплообмена ($\delta Q_x = \delta Q_{обр}$) неизменно обращается в этом процессе в полный дифференциал некоторой функции состояния (Z):

$$\underline{x = idem}: \quad \delta Q_x = dZ. \quad (a)$$

В частности, Z — функция есть внутренняя энергия для изохорических процессов и энтальпия для изобарических процессов:

$$\underline{\vartheta = idem}: \quad \delta Q_{\vartheta} = dU_{\vartheta}; \quad (б)$$

$$\underline{P = idem}: \quad \delta Q_p = dI_p. \quad (в)$$

В условиях изотермических превращений ($t = idem$) изменение теплоты реакции при изменении температуры реакции равно изменению разности Z — функций исходной и конечной систем ($Z = Z_1 - Z_2$):

$$\frac{\delta Q_x}{dT} = \frac{dZ}{dT} = \frac{dZ_1}{dT} = \frac{dZ_2}{dT} \quad (г)$$

$$dZ_i = \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial x}\right)_t dx = W_{xi} + \left(\frac{\partial Z_i}{\partial x}\right)_t dx. \quad (д)$$

Отсюда общее выражение температурного градиента изотермических превращений (фазовые превращения, химические реакции и т. п.):

$$\frac{\delta Q_x}{dT} = W_{x1} - W_{x2} + \left[\left(\frac{\partial Z_1}{\partial x}\right)_t - \left(\frac{\partial Z_2}{\partial x}\right)_t \right] \frac{dx}{dT}. \quad (224)$$

В частности, если переменные x, T независимы (в условиях однофазовых систем: $x = P, \vartheta \dots$), то полученное нами общее уравнение (224) и уравнение Кирхгофа (223) совпадают:

$$\frac{dx}{dT} = 0; \quad \frac{\delta Q_x}{dT} = W_{x1} - W_{x2}, \quad (224 а)$$

где W_{xi} — водяной эквивалент системы i (процесс $x = idem$).

$$W_{xi} = \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T}\right)_x = (G C_x)_i = (\bar{G} \bar{C}_x)_i; \quad i = 1, 2. \quad (224 б)$$

Общее уравнение (224) и уравнение Кирхгофа (223) не совпадают в условиях фазовых превращений ($T = idem, P = idem$), когда между давлением и температурой имеется функциональная связь $\varphi(P, T) = 0$ — уравнение испарения, плавления или сублимации:

$$\underline{\varphi(P, T) = 0}: \quad \frac{\delta Q_P}{dT} = W_{P1} - W_{P2} + \left[\left(\frac{\partial l_1}{\partial P}\right)_t - \left(\frac{\partial l_2}{\partial P}\right)_t \right] \frac{dP}{dT}. \quad (224 в)$$

Изменение теплоты изотермических реакций (превращений) в условиях конечного изменения температуры реакции:

$$\Delta Q_x = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_x}{dT} dT = \left(\frac{\delta Q_x}{dT}\right)_m \Delta T. \quad (224 г)$$

Обычно температурный градиент реакций — величина мало изменяющаяся, допускающая усреднение в рассматриваемом температурном интервале (усреднение теплоемкостей C_x); в этих условиях изменение теплоты реакции (ΔQ_x) определяется как произведение среднего градиента на изменение температуры (224 г).

Например, при сгорании смеси водорода и кислорода (условное уравнение реакции: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$) при постоянном давлении ($P = idem$) и температуре реакции $T_Q = +20^\circ\text{C}$ с полной конденсацией водяных паров (высшая теплотворная способность — сгорание в воду) имеем:

а) Исходная система

$$\Sigma(\bar{G} \bar{C}_P)_1 = \bar{C}_{P, H_2} + \frac{1}{2} \bar{C}_{P, O_2} = 6,87 + \frac{1}{2} \cdot 7,02 = 10,36 \text{ ккал/моль } (H_2) ^\circ\text{C};$$

б) Конечная система

$$\Sigma(\bar{G} \bar{C}_P)_2 = \bar{C}_{P,H_2O} \approx 18,02 \cdot 1,0 = 18,02 \text{ ккал/моль } (H_2) \text{ } ^\circ\text{C}$$

Изменение количества молей газообразных элементов системы :

$$\Delta \bar{G} = 1,5 - 1 = 0,5 \text{ моль/моль } (H_2).$$

Разность тепловыделений реакции при постоянном давлении $(Q)_P$ и при постоянном объеме $(Q)_\theta$:

$$Q_P - Q_\theta = A\bar{R}T \Delta \bar{G} = 1,987 \cdot 293,2 \cdot 0,5 = 291,3 \text{ ккал/моль } (H_2)$$

Температурный градиент реакции — величина, мало изменяющаяся при изменении температуры (224 а):

$$\frac{\delta Q_P}{dT} = 10,36 - 18,02 = -7,66 \text{ ккал } ^\circ\text{C моль } (H_2).$$

Это значит, что вблизи температуры $+20^\circ\text{C}$ теплота реакции сгорания: водорода (H_2) в воду при постоянном давлении уменьшается на $7,66 \text{ ккал/моль } (H_2)$ при повышении температуры реакции (температуры калориметрирования) на 1°C .

в) Дифференциальные соотношения второго начала термостатики

Дифференциальные соотношения второго начала термостатики (или, что то же, дифференциальные соотношения принципа существования энтропии обратимых процессов второго начала термодинамики) вытекают из определений полного дифференциала энтропии. Исходное общее выражение полного дифференциала энтропии для простых тел, когда выражения приведенного теплообмена $(\delta q = \delta q^* + \delta q^{**})$ сводятся к форме дифференциальных биномов (табл. 3):

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{Mdx + Ndy}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x dy, \quad (225)$$

$$M = M(x, y), \quad (225 \text{ а})$$

$$N = N(x, y). \quad (225 \text{ б})$$

Дифференциал энтропии (225) есть полный дифференциал, что и приводит к дифференциальным соотношениям второго начала термостатики для простых тел, состояние которых определяется значениями двух независимых переменных (x, y) .

а) Частные производные энтропии:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y = \frac{M}{T}, \quad (225 \text{ в})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x = \frac{N}{T}. \quad (225 \text{ г})$$

б) Условия интегрируемости

Условиями интегрируемости называются равенства, характеризующие независимость выражений смешанных частных производных энтропии (225) от последовательности дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{N}{T} \right)$$

или

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{T} \left[M \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_x - N \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_y \right]. \quad (226)$$

В частности, если второй независимой переменной является температура ($\delta q = Mdx + NdT$), то условия интегрируемости упрощаются:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_T = \frac{M}{T}. \quad (227)$$

Значение частных производных энтропии и дифференциальные соотношения интегрируемости для простых тел, состояние которых определяется двумя из трех независимых переменных – температура (T), давление (P) и удельный объем ϑ , – приведены в табл. 14.

Основные дифференциальные соотношения условий интегрируемости для простых тел, состояние которых определяется значениями переменных (t, ϑ или t, P), формулируются как выражения калорических коэффициентов (табл. 14):

$$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta}, \quad (228)$$

$$h_P = \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta = -AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P. \quad (229)$$

Отсюда расчетные выражения частных производных внутренней энергии и энтальпии:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t = -C_{\vartheta} D_u = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} - AP = AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\vartheta}, \quad (228 \text{ a})$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = -C_P D_i = A\vartheta - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P. \quad (229 \text{ a})$$

Дифференциальные соотношения второго начала термостатики для простых тел

Первое начало термодинамики $\delta q = Mdx + Ndy$	$\delta q = C_\vartheta dT + h_\vartheta d\vartheta =$ $= C_\vartheta dT \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP \right] d\vartheta$	$\delta q = C_P dT + h_P dP =$ $= C_P dT + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta \right] dP$	$\delta q = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_P d\vartheta + \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_\vartheta dP$
Независимые переменные и коэффициенты бинома	$x = \vartheta$ $y = T$ $M = h_\vartheta$ $N = C_\vartheta$	$x = P$ $y = T$ $M = h_P$ $N = C_P$	$x = \vartheta$ $y = P$ $M = \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_P = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right)_P$ $N = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_\vartheta = C_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_\vartheta$
Частные производные энтропии	$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{C_\vartheta}{T}$ $\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_t = \frac{h_\vartheta}{T}$	$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$ $\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_t = \frac{h_P}{T}$	$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_P = \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right)_P$ $\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_\vartheta = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_\vartheta = \frac{C_\vartheta}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_\vartheta$
Условия интегрируемости	$AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta =$ $= \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = h_\vartheta$	$-AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P =$ $= \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t - A\vartheta = h_P$	$C_P - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P$

Непосредственным результатом интегрируемости (табл. 14) является также выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении (C_P) и постоянном объеме (C_ϑ):

$$C_P - (C_\vartheta) = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P.$$

Тот же результат получается при подстановке выражений термических коэффициентов (228), (229) в уравнения разности теплоемкостей первого начала термодинамики (78).

В выражении разности истинных теплоемкостей (табл. 14) можно произвести замену частных производных соответственно соотношениям уравнения состояния (221):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = - \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P;$$

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta.$$

Соответственно приходим к нижеследующему выражению разности истинных теплоемкостей простых тел:

$$C_P - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = -AT \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P^2 = -AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2. \quad (230)$$

Дифференцируем выражения калорических коэффициентов (228), (229) или выражения частных производных внутренней энергии и энтальпии (228 а), (229 а) по температуре:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} = \left[AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\vartheta + A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \right] - A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\vartheta,$$

$$\frac{\partial^2 i}{\partial P \partial T} = A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P - \left[AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P + A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \right] = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P.$$

Заменяем:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta} \right)_t,$$

$$\frac{\partial^2 i}{\partial P \partial T} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t.$$

Отсюда выражения частных производных истинных теплоемкостей при постоянном объеме (C_ϑ) и постоянном давлении (C_P):

$$\left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta} \right)_t = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\vartheta, \quad (231)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P. \quad (232)$$

Таким образом, в результате применения условий интегрируемости дифференциальных выражений энтропии для простых тел, состояние которых характеризуется двумя из трех независимых переменных — температура (T), давление (P) и удельный объем (ϑ) получаем пять дифференциальных соотношений: два дифференциальных соотношения для калорических коэффициентов (228), (229), одно уравнение разности истинных теплоемкостей (230) и два дифференциальных соотношения для частных производных истинных теплоемкостей (231), (232).

Следует отметить, что уровень независимости вышеприведенных дифференциальных соотношений второго начала термостатики (228) — (232) весьма различен: только одно из дифференциальных соотношений второго начала термостатики для простых тел является независимым выражением принципа существования энтропии (интегрируемости выражений приведенного теплообмена $\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = TdS$, например, это есть выражение одного

из калорических коэффициентов:

$$h_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t + AP = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta}. \quad (I)$$

Выражения разности теплоемкостей (230) и второго термического коэффициента (229) получаются непосредственно в результате подставки основного дифференциального соотношения второго начала термостатики (I) в ряд равенств основного дифференциального выражения первого начала термодинамики (78):

$$C_p - C_{\vartheta} = h_{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_p = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p, \quad (II)$$

$$h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_t - A\vartheta = -(C_p - C_{\vartheta}) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\vartheta} = -AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\vartheta} = -AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p. \quad (III)$$

В результате дифференцирования по температуре выражений термических коэффициентов (I, III) получаются, наконец, выражения частных производных теплоемкостей:

$$AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial h_{\vartheta}}{\partial T} \right)_{\vartheta} - A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} = \left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial T} \right)_{\vartheta}, \quad (IV)$$

$$-AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial h_p}{\partial T} \right)_p + A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 i}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p. \quad (V)$$

Тем не менее следует признать, что преобразования основного дифференциального соотношения принципа существования энтропии (I) настолько существенно меняют его выражения в последующих дифференциальных соотношениях (II) – (V), что всем им может быть присвоено наименование *дифференциальных соотношений второго начала термостатики*.

Из ряда равенств, являющихся выражениями термических коэффициентов (228), (229), определяются значения температурных коэффициентов объемного расширения (α) и давления (β):

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p = \left[1 - \frac{1}{A\vartheta} \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_t \right] \frac{1}{T}, \quad (233)$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \left[1 + \frac{1}{AP} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t \right] \frac{1}{T}. \quad (234)$$

Заменяем в основных аналитических уравнениях первого начала термодинамики (табл.3) калорические коэффициенты (h_{ϑ}, h_p) их значениями, полученными из условий интегрируемости выражений приведенного теплообмена (228), (229):

$$\delta q = C_{\vartheta} dT + h_{\vartheta} d\vartheta = C_{\vartheta} dT + AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta,$$

$$\delta q = C_P dT + h_P dP = C_P dT - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP.$$

Соответственно формулируются преобразованные аналитические уравнения первого начала термодинамики, соответствующие выражениям полного дифференциала энтропии и значениям частных производных энтропии:

$$\delta q = T ds = C_{\vartheta} dT + AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta = C_P dT - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP, \quad (235)$$

$$ds = \frac{C_{\vartheta}}{T} dT + A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta = \frac{C_P}{T} dT - A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP, \quad (235 \text{ а})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{C_{\vartheta}}{T}, \quad (235 \text{ б})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad (235 \text{ в})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_t = \frac{h_{\vartheta}}{T} = A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta}, \quad (235 \text{ г})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_t = \frac{h_P}{T} = -A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \quad (235 \text{ д})$$

Дифференциальные соотношения второго начала термостатики (228) – (232) широко используются при изучении физических свойств простых тел и, в частности, при составлении эмпирических уравнений состояния простых тел (гл. 11). Эти соотношения дают также возможность упростить расчетные уравнения термодинамических процессов изменения состояния, главным образом адиабатического процесса, причем в основу анализа полагается преобразованное аналитическое уравнение термодинамики для простых тел (235):

$$\delta q = T ds = C_{\vartheta} dT + AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta = C_P dT - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP = 0.$$

Отсюда ($\delta q = 0$, или $s = \text{idem}$):

$$dT = -\frac{AT}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta = \frac{AT}{C_P} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP,$$

$$d \ln T = -\frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{\partial}{\partial T} (P\vartheta) d \ln \vartheta = \frac{A}{C_P} \frac{\partial}{\partial T} (P\vartheta) d \ln P.$$

Соответственно формулируются расчетные соотношения адиабатического процесса изменения состояния простых тел ($\Pi = P\vartheta$ – потенциальная функция):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_s = -\frac{AT}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta}, \quad (236)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \frac{AT}{C_P} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P, \quad (236 \text{ а})$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_s = C_P \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s - D_i\right] = AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P - C_P D_i, \quad (236 \text{ б})$$

$$\left(\frac{d \ln T}{d \ln \vartheta}\right)_s = -\frac{A}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_{\vartheta}, \quad (236 \text{ в})$$

$$\left(\frac{d \ln T}{d \ln P}\right)_s = -\frac{A}{C_P} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_P \quad (236 \text{ г})$$

$$T_2 - T_1 = -\int_1^2 \frac{AT}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} d\vartheta = \int_1^2 \frac{AT}{C_P} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P dP, \quad (236 \text{ д})$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\int_1^2 \frac{A}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_{\vartheta} d \ln \vartheta = \int_1^2 \frac{A}{C_P} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_P d \ln P. \quad (236 \text{ е})$$

В преобразованном уравнении первого начала термодинамики (235) использованы дифференциальные соотношения второго начала термостатики (228), (229), что и дает возможность получить новые результаты в исследованиях термодинамических процессов изменения состояния простых тел сравнительно с итоговыми результатами исследования этих процессов в рамках первого начала термодинамики (§ 12).

Рассмотрим практически важный вопрос о дифференциальных соотношениях термодинамики для *простых тел* в общем случае, когда состояние рассматриваемого тела характеризуется значениями температуры (T) и некоторой деформационной координаты (x), входящей в выражение соответствующей термодинамической работы:

$$\delta L = ydx,$$

$$\delta Q = dU + A\delta L = dU + Aydx.$$

Вводим вспомогательную функцию состояния:

$$Z = U + Ayx.$$

В исходном выражении первого начала термодинамики можно произвести замену переменных:

$$dU + Aydx = d(Z - Ayx) + Ayx = dZ - Axdy..$$

Соответственно формулируется выражение первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + Aydx = dZ - Axdy. \quad (237)$$

Истинные теплоемкости как частные производные внутренней энергии (U) и Z — функции состояния:

$$C_x = \frac{dU_x}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x, \quad (237 \text{ а})$$

$$C_y = \frac{dZ_y}{dT} = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_y. \quad (237 \text{ б})$$

Полные дифференциалы:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t dx = C_x dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t dx,$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_y dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_t dy = C_y dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_t dy.$$

Соответственно формулируются развернутые (аналитические) уравнения первого начала термодинамики:

$$\delta Q = C_x dT + h_x dx = C_y dT + h_y dy, \quad (238)$$

где h_x и h_y — термические (калорические) коэффициенты, являющиеся характеристиками изменения скрытых теплот изотермических процессов:

$$\underline{x = idem:} \quad h_x = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t + Ay; \quad (238 \text{ а})$$

$$\underline{y = idem:} \quad h_y = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_t - Ax. \quad (238 \text{ б})$$

$$C_y - C_x = h_x \frac{dx}{dT} - h_y \frac{dy}{dT}. \quad (238 \text{ в})$$

Разность истинных теплоемкостей определяется как разность функций состояния в любом процессе, в частности — в процессах $x = idem$ и $y = idem$:

$$C_y - C_x = h_x \left(\frac{dx}{dT} \right)_y = -h_y \left(\frac{dy}{dT} \right)_x. \quad (239)$$

Полный дифференциал энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_x}{T} dT + \frac{h_x}{T} dx = \frac{C_y}{T} dT + \frac{h_y}{T} dy. \quad (240)$$

Условие независимости выражения смешанной частной производной второго порядка от последовательности дифференцирования (условие интегрируемости):

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial T} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_x}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h_x}{T} \right). \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial C_x}{\partial x} \right)_t = \left(\frac{\partial h_x}{\partial T} \right)_x - \frac{h_x}{T} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} + A \left(\frac{dy}{dT} \right)_x - \frac{h_x}{T}, \quad (b)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} - \left(\frac{\partial C_x}{\partial x} \right)_t = \frac{h_x}{T} - A \left(\frac{dy}{dT} \right)_x = 0. \quad (в)$$

Основное дифференциальное соотношение второго начала термостатики

$$h_x = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t + Ay = AT \left(\frac{dy}{dT} \right)_x. \quad (241)$$

Производные дифференциальные соотношения термодинамики в общем случае простых тел (сопоставление полученного выражения для h_x с исходными выражениями для $C_y - C_x$ и заключительное дифференцирование конечных выражений h_x и h_y по температуре):

$$C_y - C_x = h_x \left(\frac{dx}{dT} \right)_y = AT \left(\frac{dx}{dT} \right)_y \left(\frac{dy}{dT} \right)_x, \quad (242)$$

$$h_y = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x - Ax = -(C_y - C_x) \left(\frac{dT}{dy} \right)_x = -AT \left(\frac{dx}{dT} \right)_y, \quad (243)$$

$$AT \left(\frac{\partial^2 y}{\partial T^2} \right)_x = \left(\frac{\partial h_x}{\partial T} \right)_x - A \left(\frac{dy}{dT} \right)_x = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} = \left(\frac{\partial C_x}{\partial x} \right)_t, \quad (244)$$

$$-AT \left(\frac{\partial^2 x}{\partial T^2} \right)_y = \left(\frac{\partial h_y}{\partial T} \right)_y - A \left(\frac{dx}{dT} \right)_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial T} = \left(\frac{\partial C_y}{\partial y} \right)_y. \quad (245)$$

В качестве иллюстрации использования общих дифференциальных соотношений простых тел (241) – (245) рассмотрим вопрос о поверхностном натяжении жидких пленок.

Обозначим:

f – поверхность (площадь) жидкой пленки;

σ – поверхностное натяжение пленки на единицу ее длины;

U – энергия поверхностного натяжения пленки.

Состояние пленки вполне определяется значениями температуры (T) и величины поверхности (f) пленки:

$$U = U(T, f),$$

$$\delta L = -\sigma df,$$

$$\delta Q = dU = A\sigma df = C_f dT + h_f df,$$

$$C_f = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_f; \quad h_f = \left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_t - A\sigma.$$

Скрытая теплота образования поверхности (теплота изотермического процесса):

$$\frac{\delta Q_t}{df} = \left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_t - A\sigma = h_f.$$

Условие интегрируемости (241):

$$AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_f = A\sigma - \left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_t = -h_f. \quad (246)$$

Обычно в процессе изотермического образования пленок теплота подводится извне, т. е. скрытая теплота образования поверхности положительна ($h_f > 0$); а этих условиях поверхностное натяжение пленки (σ) уменьшается при повышении температуры.

Адиабатический процесс изменения состояния пленки ($\delta Q = 0$):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_s = -\frac{h_f}{c_f} = \frac{AT}{c_f} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_f. \quad (247)$$

Следовательно, в обычных условиях ($h_f c_f > 0$ при адиабатическом растяжении пленки ($df > 0$) температура ее уменьшается, а при адиабатическом сжатии ($df < 0$) возрастает.

г) Показатели термодинамических процессов

Показатель термодинамического процесса простого тела, как истинный показатель политропы (§17), равен, по определению, величине соотношения потенциальной и термодинамической работ или тангенсу угла наклона касательной политропы в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (индекс в обозначении показателя n характеризует уравнение рассматриваемого процесса $z = idem$; например, $n_s = k$ — показатель адиабатического процесса $s = idem$ или $\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = 0$, n_t — показатель изотермического процесса $t = idem$, n_u — показатель изоэнергетического процесса $u = idem$, n_i — показатель изоэнтальпийного процесса $i = idem$ и т. п.):

$$n = \frac{\delta w}{\delta l} = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = -\frac{d \log P}{d \log \vartheta}; \quad (a)$$

$$\underline{z = idem:} \quad n_z = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_z = -\left(\frac{\partial \log P}{\partial \log \vartheta} \right)_z \quad (б)$$

Показатель изотермического процесса (n_t) определяется непосредственно из уравнения состояния простого тела $\varphi(P, \vartheta, T) = 0$:

$$n_t = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t. \quad (в)$$

Для установления расчетной зависимости показателей термодинамических процессов $z = idem$ и $t = idem$ используем дифференциальные соотношения уравнений состояния простого тела $\varphi(P, \vartheta, z) = 0$ (для показателя процесса $z = idem$) и $\varphi(P, \vartheta, T) = 0$ (для показателя процесса $t = idem$):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_z = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right)_z = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_z \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_z$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_z = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_z = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t}{1 - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_z}. \quad (г)$$

Отсюда исходное выражение зависимости показателей термодинамических процессов $z = idem$ и $t = idem$:

$$n_z = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_z = n_t - \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_z = \frac{n_t}{1 - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_z}. \quad (д)$$

Частные случаи:

$$k = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_s = n_t - \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_s = \frac{1}{\frac{1}{n_t} - \frac{P}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_z}, \quad (е)$$

$$n_u = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_u = n_t - \frac{\vartheta}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta D_u = n_t \left[1 - D_u \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P\right], \quad (ж)$$

$$n_i = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_i = n_t - \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_i = \frac{n_t}{1 - D_i \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_\vartheta}, \quad (з)$$

где D_i, D_u коэффициенты Джоуля – Томсона (D_i) и Джоуля – Гей Люссака D_u :

$$D_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = -\left(\frac{\partial T}{\partial i}\right)_P \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = -\frac{1}{c_P} \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t, \quad (и)$$

$$D_u = \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_u = -\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = -\frac{1}{c_\vartheta} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t. \quad (к)$$

При рассмотрении выражений теплообмена и изменений внутренней энергии, энтальпии и температуры простых тел (§ 19) средствами первого начала термодинамики установлены следующие соотношения показателей важнейших термодинамических процессов:

$$k = \left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_s = n_t \frac{c_P}{c_\vartheta}, \quad (л)$$

$$k - n_u = \frac{k}{n_i} - 1 = \frac{AP}{h_\vartheta} (k - n_i). \quad (м)$$

Заменяем (дифференциальные соотношения второго начала термостатики для простых тел, §39, п. "в"):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_s = -\frac{AT}{c_\vartheta} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta, \quad (н)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{AT}{C_P} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{o})$$

$$h_{\vartheta} = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta}, \quad (\text{п})$$

Заключительные преобразования:

$$k - n_t = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_S = \frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{T\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta}^2 = \frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{P\vartheta}{T} (\beta T)^2, \quad (\text{р})$$

$$\frac{1}{n_t} - \frac{1}{k} = \frac{P}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{A}{C_P} \frac{TP}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P^2 = \frac{A}{C_P} \frac{P\vartheta}{T} (\alpha T)^2, \quad (\text{с})$$

$$k - n_u = \frac{AP}{h_{\vartheta}} (k - n_t) = \frac{A\vartheta}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} = \frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{P\vartheta}{T} (\beta T) = \frac{k - n_t}{\beta T}, \quad (\text{т})$$

$$k - n_u = \frac{A\vartheta}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} = \frac{A\vartheta}{C_P} \frac{k}{n_t} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} = \frac{AP}{C_P} k \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P = \frac{k}{\alpha T} \left(\frac{1}{n_t} - \frac{1}{k}\right), \quad (\text{у})$$

где α, β — температурные коэффициенты объемного расширения и давления
(дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел, § 39).

Таким образом, приходим к следующим расчетным выражениям показателей термодинамических процессов простых тел:

$$n_t = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t = -\frac{1}{\frac{P}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_t}, \quad (248)$$

$$k = \left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_S = n_t \frac{C_P}{C_{\vartheta}} = n_t + \frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{P\vartheta}{T} (\beta T)^2 = \frac{1}{\frac{1}{n_t} - \frac{A}{C_P} \frac{P\vartheta}{T} (\alpha T)^2}, \quad (249)$$

$$n_u = n_t - \frac{\vartheta D_u}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} = n_t \left[1 - D_u \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P\right], \quad (250)$$

$$n_i = n_t - \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_i = \frac{n_t}{1 - D_i \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta}}, \quad (251)$$

$$k - n_u = \frac{k}{n_i} - 1 = \frac{A}{C_{\vartheta}} \frac{P\vartheta}{T} (\beta T) = k \frac{A}{C_P} \frac{P\vartheta}{T} (\alpha T) = \frac{k - n_t}{\beta T} = \frac{1}{\alpha T} \left(\frac{k}{n_t} - 1\right) = \frac{1}{\alpha T} \left(\frac{C_P}{C_{\vartheta}} - 1\right). \quad (252)$$

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P, \quad (252 \text{ a})$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta}. \quad (252 \text{ б})$$

Для определения показателей всех термодинамических процессов простого тела в однофазовом его состоянии необходимо располагать уравнением состояния этого тела в форме зависимости давления, удельного объема и температуры $\varphi(P, \vartheta, T) = 0$ и данными об истинных значениях теплоемкости при постоянном объеме (C_v) или при постоянном давлении (C_p); данные о теплоемкостях могут быть заменены данными об истинных значениях коэффициента Джоуля—Томсона (D_i) или коэффициента Джоуля — Гей Люссака (D_u). Определения показателей термодинамических процессов простых тел в условиях фазовых равновесий (двухфазовые системы) в связи с наличием уравнения фазовых превращений $\varphi(P, T) = 0$ и точных уравнений состояния (уравнения аддитивности объема и внутренней энергии) существенно упрощаются (§ 40).

Принятая нами последовательность определения показателей термодинамических процессов ($n_t - k - n_u - n_i$) является в значительной мере условной; не исключается возможность непосредственных определений показателя адиабатического (k) или изохорного (n_i) процессов; при этом последовательность использования расчетных соотношений показателей термодинамических процессов (248) — (252) соответственно изменяется, но соотношения эти неизменно сохраняют силу как точные соотношения термодинамики.

40. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ДВУХФАЗОВЫХ СИСТЕМ

Простейшей системой тел, находящихся в термодинамическом равновесии, является двухфазовая система (однокомпонентные системы пар — жидкость, жидкость — твердое тело, пар — твердое тело).

Термодинамическое равновесие фаз системы характеризуется наличием зависимости между температурой и давлением (§ 7):

$$\varphi(P, T) = 0. \quad (\text{a})$$

Первое начало термодинамики для двухфазовых систем:

$$\delta q = C_x dT + r dx, \quad (\text{б})$$

$$C_x = (1 - x)C' + xC'', \quad (\text{в})$$

$$C' = \frac{di'}{dT} - A\vartheta' \frac{dP}{dT}, \quad (\text{г})$$

$$C'' = \frac{di''}{dT} - A\vartheta'' \frac{dP}{dT}, \quad (\text{д})$$

$$C'' - C' = \frac{dr}{dT} - A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dT}. \quad (\text{е})$$

Полный дифференциал энтропии двухфазовой системы (§ 13, 28):

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{(1-x)C' + xC''}{T} dT + \frac{r}{T} dx. \quad (253)$$

Исходное выражение условия интегрируемости полного дифференциала энтропии двухфазовой системы:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x \partial T} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{(1-x)C' + xC''}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{r}{T} \right)$$

или

$$C'' - C' = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}.$$

Сопоставляя полученное выражение и выражение разности теплоемкостей $C'' - C'$ из первого начала термодинамики для двухфазовых систем (е), получаем основное дифференциальное соотношение принципа существования энтропии двухфазовых систем — *уравнение фазовых превращений* (уравнение Клапейрона — Клаузиуса):

$$A(\vartheta'' - \vartheta') \frac{dP}{dT} = \frac{r}{T}, \quad (254)$$

$$C'' - C' = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{r}{T} \right). \quad (254 \text{ а})$$

Вводим в расчеты величину отношения внешней работы изотермического ($t = idem, P = idem$) фазового превращения к полной скрытой теплоте этого превращения:

$$\frac{A\delta l}{\delta q} = \frac{APd\vartheta}{di};$$

$$\underline{t = idem:} \quad d\vartheta = d[\vartheta' + (\vartheta'' - \vartheta')x] = (\vartheta'' - \vartheta')dx,$$

$$di = d[i' + rx] = rdx,$$

$$\frac{A\delta l}{\delta q} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')dx}{rdx} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r}.$$

Величина отношения внешней работы изотермического фазового превращения к полной скрытой теплоте этого превращения называется в дальнейшем *коэффициентом внешней работы фазового превращения*:

$$\eta_c = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r} = \frac{P}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{d \log T}{d \log P} \quad (255)$$

Коэффициент внешней работы фазового превращения сохраняет неизменную величину во всех стадиях изотермического фазового превращения, от $x = 0$ до $x = 1$, т. е. коэффициент внешней работы фазового превращения есть функция давления (P) или температуры теплового равновесия (t) фаз равновесной системы.

Уравнение фазового равновесия $\varphi(P, T) = 0$ получается в результате интегрирования выражения коэффициента внешней работы фазового превращения (255):

$$\log T = \int \eta_C d \log P + \log C, \quad (255 \text{ а})$$

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{P_0}^P \eta_C d \log P = \eta_{Cm} \log \frac{P}{P_0} \quad (255 \text{ б})$$

или

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^m, \quad (255 \text{ в})$$

$$m = \eta_{Cm} = \frac{1}{\log P - \log P_0} \int_{P_0}^P \eta_C d \log P. \quad (255 \text{ г})$$

В процессах испарения по мере уменьшения давления паров численные значения скрытой теплоты испарения стремятся к определенному пределу ($\lim r = r_0$), объем жидкости становится пренебрежимо малым сравнительно с объемом сухого насыщенного пара ($\vartheta' \ll \vartheta''$) и уравнение состояния пара переходит в уравнение Клапейрона:

$$\lim_{P \rightarrow 0} AP = (\vartheta'' - \vartheta') ART,$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\eta_C}{T} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{rT} = \frac{AR}{r_0} = \lambda_0.$$

Отсюда определение коэффициента внешней работы для процессов испарения, как величины пропорциональной абсолютной температуре фазового равновесия системы пар-жидкость (T — абсолютная температура равновесного испарения, кипения или конденсации):

$$\eta_C = T\lambda(t). \quad (256)$$

Выражение коэффициента внешней работы $\eta_C = T\lambda(t)$ распространяется в дальнейшем на все процессы фазовых превращений, причем принимается:

$$\frac{1}{\lambda(t)} = a_0 + a_1 T + \dots + a_n T^n \quad (a)$$

Соответственно формулируется уравнение фазовых превращений (255):

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{\eta_C} \frac{dT}{T} = \frac{1}{\lambda(t)} \cdot \frac{dT}{T^2} = a_0 \frac{dT}{T^2} + a_1 \frac{dT}{T} + \dots + a_n T^{n-2} dT. \quad (б)$$

Отсюда уравнение зависимости между давлением и температурой фазового превращения:

$$\ln P = \ln C - \frac{a_0}{T} + a_1 \ln T + \dots + \frac{a_n T^{n-1}}{n-1}. \quad (b)$$

Постоянная интегрирования ($\ln C$) определяется в контрольной точке состояния равновесной системы (например, при $t_1 = 100^\circ\text{C}$ и $p_1 = 1,03323 \text{ атм}$ для процесса испарения воды):

$$\ln C = \ln P_1 + \frac{a_0}{T_1} - a_1 \ln T_1 - \dots - \frac{a_n T_1^{n-1}}{n-1}. \quad (r)$$

Выражение зависимости логарифма давления при любом основании логарифмов ($\log e = M$) от обратной величины абсолютной температуры:

$$\log P = \log C - \frac{M}{T} \left(a_0 - a_1 T \ln T - \dots - \frac{a_n T^n}{n-1} \right) = \log C - \frac{b(t)}{T}, \quad (257)$$

$$\log C = \log P_1 + \frac{M}{T_1} \left(a_0 - a_1 T_1 \ln T_1 - \dots - \frac{a_n T_1^n}{n-1} \right) = \log P_1 - \frac{b(t_1)}{T_1}. \quad (257 \text{ а})$$

Такого рода зависимости (257), (257 а) получили преобладающее распространение в связи с тем, что уравнения фазового равновесия ($\log P = f(1/T)$) имеют почти линейный характер для всех веществ.

Изменение энтропии в изотермических фазовых превращениях ($dt = 0$) определяется непосредственно из уравнения существования энтропии (253):

$$\underline{t = idem:} \quad ds = \frac{r}{T} dx, \quad (a)$$

$$s - s' = \int_{x=0}^x \frac{r}{T} dx = \frac{r}{T} \int_{x=0}^x dx = \frac{rx}{T}. \quad (б)$$

Разность энтропий фаз системы (интегрирование от $x = 0$ до $x = 1$):

$$s'' - s' = \frac{r}{T}. \quad (в)$$

Сопоставление последних уравнений (б), (в) приводит к расчетному выражению энтропии двухфазовой системы:

$$s = s' + \frac{rx}{T} = s' + x(s'' - s') = (1 - x)s' + xs'', \quad (258)$$

где s' — энтропия первой фазы ($x = 0$);
 s'' — энтропия второй фазы ($x = 1$);
 T — абсолютная температура фазового превращения:

$$s', s'', T = f_i(P). \quad (258 \text{ а})$$

Заключительное выражение энтропии двухфазовых систем $s = (1 - x)s' + xs''$ (258) может быть сформулировано непосредственно как выражение принципа аддитивности энтропии равновесных систем (следствие IV второго начала термостатики, §28).

Все термодинамические функции состояния двухфазовых систем, *пропорциональные количеству вещества* – объем ($V = vG$), внутренняя энергия ($U = uG$), энтальпия ($I = iG$) и энтропия ($S = sG$) *есть функции аддитивные*, допускающие сложение соответствующих свойств элементов системы:

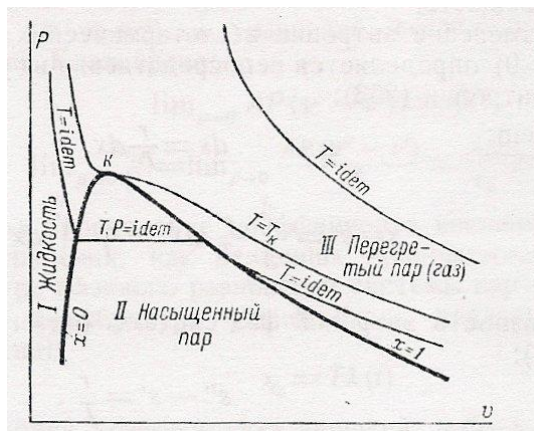
$$Z_x = \sum Z_{xi} = \sum z_{xi} G_i; \quad z_x = v, u, i, s. \quad (259)$$

Граничные значения функций состояния двухфазовых систем, именно – значения удельного объема (v', v''), внутренней энергии (u', u''), энтальпии (i', i'') и энтропии (s', s'') могут быть рассматриваемы как функции однофазового состояния вещества на пограничных линиях фазовой диаграммы (фиг. 40):

$$z' = z'(P, T), \quad (a)$$

$$z'' = z''(P, T). \quad (б)$$

Тем самым представляется возможность установления связи граничных характеристик однофазового и двухфазового состояний.



Фиг. 40 Изотермы в координатах $P - v$.

Разность граничных значений z – функций (разность удельных объемов

$(\vartheta_c = \vartheta'' - \vartheta')$ или разность энтальпий $r = i'' - i'$ и т. п.):

$$z_c = z'' - z'. \quad (\text{в})$$

Производная, характеризующая изменение разности z — функций при изменении температуры фазового равновесия:

$$\frac{dz_c}{dT} = \frac{dz''}{dT} - \frac{dz'}{dT}, \quad (\text{г})$$

$$dz' = dz'(P, T) = \left(\frac{\partial z'}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial z'}{\partial P}\right)_T dP, \quad (\text{д})$$

$$dz'' = dz''(P, T) = \left(\frac{\partial z''}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial z''}{\partial P}\right)_T dP, \quad (\text{е})$$

$$\frac{dz_c}{dT} = \left(\frac{\partial z''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial z'}{\partial T}\right)_P + \left[\left(\frac{\partial z''}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial z'}{\partial P}\right)_T\right] \frac{dP}{dT}. \quad (\text{ж})$$

Заменяем выражение полной производной давления по температуре на границах и в области фазовых равновесий по уравнению фазовых превращений:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{A(\vartheta'' - \vartheta')} \frac{r}{T}. \quad (\text{з})$$

Подставляя это соотношение (з) в выражение полной производной (ж), получаем *уравнение связи* граничных характеристик однофазовых и двухфазовых состояний ($z_c = z'' - z'$):

$$\frac{dz_c}{dT} = \left(\frac{\partial z''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial z'}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{A(\vartheta'' - \vartheta')} \frac{r}{T} \left[\left(\frac{\partial z''}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial z'}{\partial P}\right)_T\right]. \quad (260)$$

или

$$\frac{dz_c}{dT} = \left(\frac{\partial z''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial z'}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{\eta_c} \frac{P}{T} \left[\left(\frac{\partial z''}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial z'}{\partial P}\right)_T\right]. \quad (260 \text{ а})$$

Важнейшие частные случаи общего уравнения связи граничных характеристик однофазовых и двухфазовых состояний (260), (260 а) — выражения для скрытой теплоты фазовых превращений ($r = i'' - i'$) и разности удельных объемов фаз ($\vartheta_c = \vartheta'' - \vartheta'$).

а) Скрытая теплота фазового превращения

Исходное уравнение [определение 80] $r = i'' - i'$; далее обозначим:

$$z'' = i'', \quad (a)$$

$$z' = i', \quad (б)$$

$$z_c = z'' - z' = i'' - i' = r. \quad (в)$$

Уравнение связи граничных характеристик фаз в условиях фазовых равновесий (260), соответствующее определениям функций z'', z' и z_c (а – в):

$$\frac{dr}{dT} = \left(\frac{\partial i''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial i'}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{A(\vartheta'' - \vartheta')} \frac{r}{T} \left[\left(\frac{\partial i''}{\partial P}\right)_t - \left(\frac{\partial i'}{\partial P}\right)_t \right]. \quad (г)$$

Вводим в расчеты истинные теплоемкости при постоянном давлении, как частные производные энтальпии однофазовых состояний на соответствующих границах (C'_P при $x = 0$ и C''_P , при $x = 1$):

$$C'_P = \left(\frac{\partial i'}{\partial T}\right)_P, \quad (д)$$

$$C''_P = \left(\frac{\partial i''}{\partial T}\right)_P. \quad (е)$$

Кроме того, заменяем частные производные энтальпии по давлению (229 а):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = A\vartheta' - AT \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial T}\right)_P, \quad (ж)$$

$$\left(\frac{\partial i''}{\partial P}\right)_t = A\vartheta'' - AT \left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial T}\right)_P. \quad (з)$$

Соответственно формулируется *первое частное уравнение связи граничных характеристик однофазовых и двухфазовых состояний*:

$$\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = C''_P - C'_P - \frac{r}{(\vartheta'' - \vartheta')} \left[\left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial T}\right)_P \right] \quad (261)$$

или

$$\left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial T}\right)_P = \frac{\eta_c}{AP} \left[\frac{r}{T} - \frac{dr}{dT} + C''_P - C'_P \right]. \quad (261 а)$$

Первое равенство (261) впервые получено М. Планком путем анализа соотношения $r = T(s'' - s')$. Мы получили тот же результат при рассмотрении изменений скрытой теплоты фазового превращения как разности энтальпий фаз ($r = i'' - i'$). То же

уравнение, но без разворачивания выражения производной давления по температуре, было получено нами на основе первого начала термодинамики, как дифференциальное соотношение изотермических превращений (224); скрытая теплота фазового превращения, очевидно, есть взятая с обратным знаком теплота (тепловыделение) изотермической реакции ($r = -q_P$).

б) Разность удельных объемов фаз

Заменяя в общем уравнении (260) $z' = \vartheta'$, $z'' = \vartheta''$ и $z_c = z'' - z' = \vartheta'' - \vartheta' = \vartheta_c$, получаем *второе* частное уравнение связи граничных характеристик фаз в условиях фазовых равновесий:

$$\frac{d\vartheta_c}{dT} = \frac{d(\vartheta'' - \vartheta')}{dT} = \left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{A(\vartheta'' - \vartheta')} \frac{r}{T} \left[\left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial P}\right)_t - \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial P}\right)_t \right] \quad (262)$$

или

$$\left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial P}\right)_t - \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial P}\right)_t = \eta_c \frac{T}{P} \left[\frac{d\vartheta_c}{dT} + \left(\frac{\partial \vartheta'}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \vartheta''}{\partial T}\right)_P \right]. \quad (262 \text{ а})$$

Уравнения связи граничных характеристик однофазовых и двухфазовых состояний (261) – (261 а), (262) – (262 а) могут быть использованы в качестве контрольных уравнений. Характеристики фазовых равновесий и полные производные этих характеристик в принципе можно считать в большей мере изученными и согласованными, чем характеристики смежных однофазовых состояний, поэтому следует использовать значения характеристик фазовых равновесий для проверки уравнений однофазовых состояний $\varphi(T, P, \vartheta) = 0$ на пограничных линиях фазовых равновесий ($x = 0$ и $x = 1$).

Проверка уравнений или табличных данных однофазовых состояний на граничных линиях фазовых равновесий сводится к проверке значений разности частных производных удельных объемов при постоянном давлении и постоянной температуре и является необходимым дополнением к прямому согласованию численных (точечных) значений основных термодинамических функций состояния на линиях фазовых равновесий (ϑ', u', i', s' для $x = 0$ и $\vartheta'', u'', i'', s''$ для $x = 1$).

Использование контрольных уравнений (261 а), (262 а) облегчается в связи с тем, что коэффициенты внешней работы – величины малые ($\eta_c \ll 1$).

в) Теплоемкости двухфазовых систем

Истинные теплоемкости при постоянном давлении (C_P) и постоянном объеме (C_V) в области фазовых равновесий имеют следующие особенности: истинная теплоемкость при постоянном давлении, в силу существования функциональной связи между давлением и температурой фазового равновесия $\varphi(P, T) = 0$, во всех областях фазовых равновесий есть бесконечно большая величина (равен нулю знаменатель дифференциального соотношения), а истинная теплоемкость при постоянном объеме – величина конечная:

$$C_P = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P = \infty. \quad (263)$$

Исходное выражение истинной теплоемкости при постоянном объеме (§ 12):

$$C_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{\vartheta}. \quad (a)$$

Заменяем:

$$u = u' + x (u'' - u') = u' + x u_c, \quad (б)$$

$$\vartheta = \vartheta' + x (\vartheta'' - \vartheta') = \vartheta' + x \vartheta_c. \quad (в)$$

Последующие преобразования носят уже чисто формальный характер; следует лишь учесть, что производные по температуре граничных функций состояния ϑ', ϑ'' , и u', u'' , зависящих лишь от температуры фазового равновесия, есть производные полные;

$$x = \frac{\vartheta - \vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'} = \frac{\vartheta - \vartheta'}{\vartheta_c}, \quad (г)$$

$$u = u' + \frac{u_c}{\vartheta_c} (\vartheta - \vartheta'), \quad (д)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{\vartheta} = \frac{du'}{dT} + (\vartheta - \vartheta') \frac{d}{dT} \left(\frac{u_c}{\vartheta_c} \right) - \frac{u_c}{\vartheta_c} \frac{d\vartheta'}{dT} = \frac{du'}{dT} - \frac{u_c}{\vartheta_c} \frac{d\vartheta'}{dT} + \frac{\vartheta - \vartheta'}{\vartheta_c} \left(\frac{du_c}{dT} - \frac{u_c}{\vartheta_c} \frac{d\vartheta_c}{dT} \right). \quad (е)$$

Соответственно формулируется выражение истинной теплоемкости при постоянном объеме во всей области фазового равновесия:

$$C_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{\vartheta} = \frac{du'}{dT} - \frac{u_c}{\vartheta_c} \frac{d\vartheta'}{dT} + x \left(\frac{du_c}{dT} - \frac{u_c}{\vartheta_c} \frac{d\vartheta_c}{dT} \right) = C'_{\vartheta} + x(C''_{\vartheta} - C'_{\vartheta}), \quad (264)$$

где C'_{ϑ} и C''_{ϑ} — истинные теплоемкости двухфазовой системы на соответствующих границах фазового равновесия (C'_{ϑ} при $x = 0$ и C''_{ϑ} при $x = 1$):

$$C'_{\vartheta} = \frac{du'}{dT} - \frac{u'' - u'}{\vartheta'' - \vartheta'} \frac{d\vartheta'}{dT} = \frac{\partial i'}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left(\frac{\vartheta'}{T} + \frac{d\vartheta'}{dT} \right), \quad (264 а)$$

$$C''_{\vartheta} = \frac{du''}{dT} - \frac{u'' - u'}{\vartheta'' - \vartheta'} \frac{d\vartheta''}{dT} = \frac{\partial i''}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left(\frac{\vartheta''}{T} + \frac{d\vartheta''}{dT} \right). \quad (264 б)$$

Сопоставление истинных значений теплоемкостей при постоянной концентрации фаз (C_x) и при постоянном объеме (C_{ϑ}), входящих в выражения первого начала термодинамики (§ 12, 13):

$$C_x = (1 - x)C' + xC'' = (1 - x) \left(\frac{\partial i'}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \frac{\vartheta'}{T} \right) + x \left(\frac{\partial i''}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \frac{\vartheta''}{T} \right),$$

$$C_\vartheta = (1 - x)C'_\vartheta + xC''_\vartheta = (1 - x) \left[\frac{\partial i'}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left(\frac{\vartheta'}{T} + \frac{d\vartheta'}{dT} \right) \right] +$$

$$+ x \left[\frac{\partial i''}{\partial T} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left(\frac{\vartheta''}{T} + \frac{d\vartheta''}{dT} \right) \right].$$

Разность истинных теплоемкостей при постоянной концентрации фаз (C_x) и при постоянном объеме (C_ϑ):

$$C_x - C_\vartheta = \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left[(1 - x) \frac{d\vartheta'}{dT} + x \frac{d\vartheta''}{dT} \right] = \frac{1}{\eta_c} \left[(1 - x) \frac{d\vartheta'}{dT} + x \frac{d\vartheta''}{dT} \right] AP. \quad (265)$$

Непосредственное вычисление теплоемкостей насыщенных паров (двухфазовых систем пар — жидкость) при высоких паросодержаниях (x) затруднительно в связи с резкими изменениями производных удельного объема. В этих областях предпочтительно использовать уравнение зависимости истинной теплоемкости при постоянном объеме от величины показателя адиабаты (249).

г) Показатели термодинамических процессов

Показатель изотермического процесса n_t в области фазовых равновесий неизменно равен нулю в силу существования функциональной зависимости между давлением и температурой фазового равновесия $\varphi(P, T) = 0$ равен нулю числитель дифференциального соотношения):

$$n_t = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t = 0. \quad (266)$$

Показатель адиабатического процесса (k) в области фазовых равновесий определяется соответственно общему выражению показателя адиабаты простых тел (249):

$$k = n_t + \frac{AT}{C_\vartheta} \frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2.$$

Заменяем:

$$n_t = 0,$$

$$\vartheta = \vartheta' + x\vartheta_c,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{A(\vartheta'' - \vartheta')} \frac{r}{T} = \frac{1}{\eta_c} \frac{P}{T}.$$

Соответственно формулируется выражение показателя адиабаты в области фазовых равновесий:

$$k = \frac{1}{\eta_c^2} \frac{AP\vartheta}{TC_\vartheta}. \quad (267)$$

Полученное соотношение может быть использовано для вычислений истинных значений теплоемкостей двухфазовых систем (C_ϑ) в области стабильных значений показателя адиабаты (k).

Исходное выражение показателя адиабаты двухфазовых систем (267) может быть преобразовано к несколько более удобной расчетной форме путем исключения истинной теплоемкости при постоянном объеме (264):

$$\frac{1}{k} = \eta_c^2 T \frac{C_\vartheta}{AP\vartheta} = \eta_c^2 T \frac{C'_\vartheta + x(C''_\vartheta - C'_\vartheta)}{AP\vartheta' + xAP(\vartheta'' - \vartheta')}. \quad (a)$$

Заменяем:

$$AP(\vartheta'' - \vartheta') = \eta_c r, \quad (б)$$

$$C'_\vartheta = \frac{di'}{dT} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left(\frac{d\vartheta'}{dT} + \frac{\vartheta'}{T} \right) = \frac{\partial i'}{\partial T} - \frac{1}{\eta_c} \left(\frac{d\vartheta'}{dT} + \frac{\vartheta'}{T} \right) AP. \quad (в)$$

Разность граничных значений истинных теплоемкостей при постоянном объеме:

$$\begin{aligned} C''_\vartheta - C'_\vartheta &= \frac{dr}{dT} - \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \left[\frac{\vartheta'' - \vartheta'}{T} + \frac{d(\vartheta'' - \vartheta')}{dT} \right] = T(\vartheta'' - \vartheta') \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} \right) = \\ &= T(\vartheta'' - \vartheta') \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T} \frac{AP}{\eta_c} \right] = \frac{1}{\eta_c} \frac{r}{T} \left[1 - \eta_c - T \frac{d\eta_c}{dT} \right], \end{aligned} \quad (г)$$

Соотношение истинной теплоемкости при постоянном объеме (C_ϑ) и потенциальной функции двухфазовой системы ($AP\vartheta$):

$$\frac{C_\vartheta}{AP\vartheta} = \frac{C'_\vartheta + x(C''_\vartheta - C'_\vartheta)}{AP\vartheta' + xAP(\vartheta'' - \vartheta')} = \frac{1}{\eta_c^2} \frac{\frac{1}{r} \left[\eta_c \frac{\partial i'}{\partial T} - AP \frac{d\vartheta'}{dT} - \frac{AP\vartheta'}{T} \right] + \frac{x}{T} \left[1 - \eta_c - T \frac{d\eta_c}{dT} \right]}{\frac{\vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'} + x}. \quad (д)$$

Соответственно может быть преобразовано выражение обратной величины показателя адиабаты двухфазовых систем (267):

$$\frac{1}{k} = 1 - \eta_c - T \frac{d\eta_c}{dT} + \frac{N(t)}{\frac{\vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'} + x}, \quad (268)$$

$$N(t) = \frac{T}{r} \left(\eta_c \frac{\partial i'}{\partial T} - AP \frac{d\vartheta'}{dT} \right) - \left(1 - T \frac{d\eta_c}{dT} \right) \frac{\vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'}. \quad (268 а)$$

Показатели адиабаты двухфазовых систем изменяются в широких пределах как в зависимости от концентрации фаз (x), так и в зависимости от давления (P) или от температуры фазового равновесия (t).

Значения показателя адиабаты для насыщенных водяных паров даны в приложении (табл.6); в той же таблице приведены значения характеристик (η_c, N и т. п.), входящих в расчетное выражение показателя адиабаты (268). Значения показателя адиабаты насыщенных паров возрастают при увеличении паросодержания, но имеют совпадающие величины при всех паросодержаниях (от $x = 0$ до $x = 1$) в критической точке ($k_{кр}$). Абсолютные значения наибольшей и наименьшей величин показателя адиабаты насыщенных водяных паров:

$$\underline{x = 1}: \quad k_{\text{макс}} = 1,142; \quad (269)$$

$$\underline{x = 0}; \quad k_{\text{мин}} = 0. \quad (269 \text{ а})$$

Следует также отметить что линии $k_x = f(x)$, характеризующие значения показателя адиабаты при постоянном паросодержании ($x = \text{idem}$) и различных температурах (t), последовательно проходят через местные максимум и минимум (фиг. 41).

В том случае, если удельный объем насыщенного пара существенно больше удельного объема кипящей жидкости ($\vartheta \gg \vartheta'$) выражение обратной величины показателя адиабаты может быть представлено в упрощенном виде:

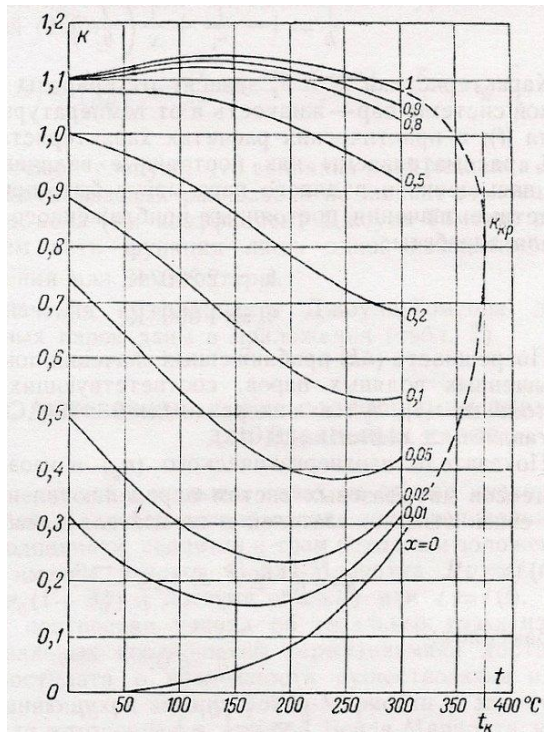
$$\frac{1}{k} = 1 - \eta_c - T \frac{d\eta_c}{dT} + \frac{1}{x} N(t). \quad (a)$$

Далее нужно заметить, что выражения переменных, зависящих лишь от температуры, могут быть упрощены:

$$\eta_c = T\lambda(t), \quad (б)$$

$$\eta_c + T \frac{d\eta_c}{dT} = 2T\lambda(t) + T^2 \frac{d\lambda(t)}{dT} = T f_1(t) = \frac{T}{\theta_1}, \quad (в)$$

$$N(t) = T^3 f_2(t) = \left(\frac{T}{\theta_2}\right)^3. \quad (г)$$



Фиг. 41. Показатель адиабаты для насыщенных паров.

Соответственно формулируется расчетное выражение обратной величины показателя адиабаты насыщенных паров в условиях, когда удельный объем пара существенно больше удельного объема кипящей жидкости ($\vartheta \gg \vartheta'$):

$$\frac{1}{k} = 1 - \frac{T}{\theta_1} + \frac{1}{x} \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^3 \quad (270)$$

Характеристики θ_1 и θ_2 зависят от природы жидкости равновесной системы пар — жидкость и от температуры фазового равновесия (t); в практических расчетах характеристики θ_1 и θ_2 могут быть рассматриваемы как постоянные величины. В частности, для насыщенного водяного пара могут быть приняты следующие расчетные значения постоянных приближенного выражения показателя адиабаты:

$$\theta_1 = 2220^\circ\text{K}, \quad (270 \text{ а):}$$

$$\theta_2 = 1000^\circ\text{K} \quad (270 \text{ б})$$

Погрешность (Δk) приближенных значений показателя адиабаты насыщенных водяных паров, соответствующих этим значениям постоянных θ_1 и θ_2 в интервале $t = 0 \div 300^\circ\text{C}$ и $x = 0,5 - 1,0$ составляет $\pm x \Delta k = 0 \div 0,01$.

Показатели изоэнергетического (n_u) и изоэнтальпийного (n_i) процессов двухфазовых систем определяются из общего уравнения связи этих показателей и показателя адиабаты (252):

$$k - n_u = \frac{k}{n_i} - 1 = \frac{k - n_t}{\beta T}. \quad (a)$$

Заменяем:

$$n_i = 0, \quad (б)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}, \quad (в)$$

$$\frac{1}{\beta T} = \frac{P}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r} = \eta_c. \quad (г)$$

Соответственно находим:

$$k - n_u = \frac{k}{n_i} - 1 = k\eta_c. \quad (д)$$

Отсюда расчетные выражения показателей изоэнергетического (n_u) и изоэнтальпийного (n_i) процессов изменения состояния двухфазовых систем:

$$n_u = (1 - \eta_c)k, \quad (271)$$

$$\frac{1}{n_i} = \frac{1}{k} + \eta_c. \quad (272)$$

В условиях фазовых равновесий, в связи с наличием функциональной связи (34) между давлением и температурой $\varphi(P, T) = 0$, все частные производные температуры по давлению, в том числе и коэффициент Джоуля — Томсона (85), равны соответствующей полной производной, определяемой по уравнению фазовых превращений (255):

$$D_i = \left(\frac{dT}{dP} \right)_i = \frac{dT}{dP} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r} \cdot \frac{T}{P} = \eta_c \frac{T}{P} = \frac{T^2}{P} \lambda(t). \quad (273)$$

Отсюда следует, что величина коэффициента Джоуля — Томсона в области фазовых равновесий не зависит от концентрации фаз (x) или объема (ϑ): коэффициент Джоуля — Томсона для двухфазовых систем есть функция лишь одной независимой переменной —

давления или температуры.

Значения коэффициента Джоуля — Томсона для насыщенных водяных паров даны в приложении (табл. 7).

41. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Учение об идеальных газах на основе чисто опытных исследований (§ 8) без использования дифференциальных соотношений термодинамики, сводится к трем исходным положениям, известным под именем законов Бойля — Мариотта $P\vartheta = f(t)$, Гей Люссака $\vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha_0 t)$ и Джоуля $u = u(t)$ или $i = i(t)$.

В построении учения об идеальных газах на основе дифференциальных соотношений термодинамики достаточно исходить из постулата о возможности существования идеальных газов, подчиняющихся закону Бойля-Мариотта и закону Джоуля.

Для установления законов Бойля-Мариотта и Джоуля в принципе достаточно осуществить лишь опытное изучение свойств идеального газа при неизменной температуре газа, что может быть выполнено без каких бы то ни было средств измерения температуры, единственно лишь в условиях теплового равновесия изучаемого газа с каким-либо неизменяемым телом (например, в тепловом равновесии с насыщенным паром $P = idem$

Совершенно иначе обстоит дело с законом Гей Люссака. Здесь основную роль играет выбор температурной шкалы и термометрического тела для измерений температуры газа при его расширении. Нельзя утверждать, что определения температуры газа в опытных исследованиях Гей Люссака тождественны определениям температуры по термодинамической шкале, так как опыты Гей Люссака предшествовали открытию первого и второго начал термодинамики. Если же вопрос о температурной шкале, использованной в опытах Гей Люссака, оставить открытым, то сопоставление законов Бойля и Гей Люссака приводит к нижеследующему результату (§8):

$$T' = \frac{1}{\alpha_0} + t = \frac{P\vartheta}{R}. \quad (274)$$

Взаимная связь абсолютных температур по термодинамической шкале (T) и по шкале Гей Люссака — Клапейрона (T') остается неясной и дальнейшее использование полученного уравнения (274) теряет смысл. Если же допустить, что определения абсолютных температур по термодинамической шкале и шкале Гей Люссака тождественны ($T' = T$), то тем самым будет внесено дополнительное условие, эквивалентное закону Джоуля, что легко обнаружить помощью дифференциальных соотношений второго начала термостатики (228, 229):

$$P\vartheta = RT,$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta - AP = AT \frac{R}{\vartheta} - AP = AP - AP = 0,$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = A\vartheta - AT\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P = A\vartheta - AT\frac{R}{P} = A\vartheta - A\vartheta = 0.$$

Это значит, что построение термодинамической теории идеальных газов на основе законов Бойля и Гей Люссака приводит к необходимости введения дополнительных предпосылок, эквивалентных закону Джоуля $u = u(t)$ или $i = i(t)$, но при наличии законов Бойля и Джоуля оказывается излишним использование закона Гей Люссака. Таким образом, в построении учения об идеальных газах на основе дифференциальных соотношений термодинамики достаточно исходить из утверждений, эквивалентных законам Бойля и Джоуля. Закон Гей Люссака был необходим как одна из предпосылок в предварительном построении учения об идеальных газах без использования дифференциальных соотношений термодинамики (§ 8), но в составе термодинамической теории идеальных газов закон Гей Люссака является лишь одним из следствий соединенного закона Бойля — Джоуля.

Итак, в основу термодинамической теории идеальных газов должен быть положен постулат о возможности существования идеальных газов, подчиняющихся законам Бойля — Мариотта (43) и Джоуля (87), (87а).

При первом же сопоставлении с законом Бойля $P\vartheta = f(T)$ исходные формулировки закона Джоуля $i = i(t)$ и $u = u(t)$ делаются тождественными, поэтому *соединенный закон Бойля — Джоуля* в дальнейшем формулируется следующим образом: *Потенциальная функция ($P\vartheta$), внутренняя энергия (u) и энтальпия (i) идеального газа зависят лишь от температуры:*

$$z = z(T); \quad z = P\vartheta, u, i. \quad (275)$$

Далее — обратимся к основным дифференциальным соотношениям второго начала термостатики (228), (229), которые в рассматриваемом случае приводит к нижеследующим следствиям закона Джоуля:

$$\underline{u = u(t):} \quad AP - AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = 0; \quad (a)$$

$$\underline{i = i(t):} \quad A\vartheta - AT\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = 0. \quad (б)$$

Отсюда дифференциальные уравнения изохоры [из уравнения (а)] или изобары [из уравнения (б)] идеального газа:

$$\underline{\vartheta = idem:} \quad \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}; \quad (в)$$

$$\underline{P = idem:} \quad \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{dT}{T}. \quad (г)$$

Интегрируем эти зависимости:

$$\ln P = \ln T + \ln C(\vartheta) = \ln[TC(\vartheta)] ; \quad (д)$$

$$\ln \vartheta = \ln T + \ln C(P) = \ln[TC(P)]. \quad (е)$$

Соответственно формулируются интегральные зависимости, являющиеся прямыми следствиями закона Джоуля:

$$\underline{u = u(t):} \quad P = TC(\vartheta) = \frac{T}{\vartheta} C_1(\vartheta); \quad (ж)$$

$$\underline{i = i(t):} \quad \vartheta = TC(P) = \frac{T}{P} C_1(P). \quad (з)$$

Сопоставляем эти результаты (ж) , (з) с исходным выражением закона Бойля (43):

$$P\vartheta = f(T); \quad (и)$$

$$\underline{u = u(t):} \quad P\vartheta = TC_1(\vartheta) = f(T); \quad (к)$$

$$\underline{i = i(t):} \quad P\vartheta = TC_1(P) = f(T). \quad (л)$$

Следовательно, вспомогательные функции объема $C_1(\vartheta)$ и давления $C_1(P)$ есть постоянные величины, так как произведение каждой из этих функций на абсолютную температуру $TC_1(\vartheta)$ или $TC_1(P)$ равно функции Бойля $f(T)$, т. е. зависит лишь от температуры:

$$C_1(\vartheta) = C_1(P) = R. \quad (м)$$

Отсюда уравнение состояния идеальных газов как *соединенный закон Бойля – Джоуля* (уравнение Клапейрона):

$$P\vartheta = RT. \quad (276)$$

Это значит, *во- первых*, что уравнение Клапейрона (47), (276) является выражением соединенного закона Бойля-Джоуля (275), а не соединенного закона Бойля – Гей Люссака (274), и, *во- вторых*, что температурная шкала идеального газа, подчиняющегося уравнению Клапейрона, как соединенному закону Бойля-Джоуля (276), тождественна термодинамической температурной шкале ($T' = T$).

Из уравнения Клапейрона (276) находим, что температурные коэффициенты объемного расширения (α) и давления (β) идеального газа равны обратным величинам абсолютной температуры газа:

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P} \right)_P = \frac{R}{P\vartheta} = \frac{1}{T}, \quad (276 а)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{1}{P} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\vartheta} \right)_{\vartheta} = \frac{R}{P\vartheta} = \frac{1}{T}. \quad (276 б)$$

При отнесении изменений объема и давления не к текущим значениям объема и

давления (ϑ, P), а к исходным (ϑ_0, P_0), температурные коэффициенты объемного расширения и давления идеального газа равны обратной величине абсолютной температуры газа в опорной точке ($T_0 = t_0 + 273,16^\circ\text{K}$):

$$\alpha_0 = \frac{1}{\vartheta_0} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\vartheta_0} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{P} \right)_P = \frac{R}{P\vartheta_0} = \frac{1}{T_0}, \quad (276 \text{ в})$$

$$\beta_0 = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{1}{P_0} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{\vartheta} \right)_{\vartheta} = \frac{R}{P_0\vartheta} = \frac{1}{T_0} \quad (276 \text{ г})$$

$$\underline{t_0 = 0^\circ\text{C}:} \quad \alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{273,16} ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (276 \text{ д})$$

Прямые следствия закона Джоуля:

$$\underline{u = u(t):} \quad C_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{du(t)}{dT} = C_{\vartheta}(t), \quad (277)$$

$$D_u = \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \right)_u = 0, \quad (277 \text{ а})$$

$$\beta = \left[1 + \frac{1}{AP} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t \right] \frac{1}{T} = \frac{1}{T}. \quad (277 \text{ б})$$

$$\underline{i = i(t):} \quad C_P = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial i(t)}{\partial T} = C_P(t), \quad (277 \text{ в})$$

$$D_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i = 0, \quad (277 \text{ г})$$

$$\alpha = \left[1 - \frac{1}{A\vartheta} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t \right] \frac{1}{T} = \frac{1}{T}. \quad (277 \text{ д})$$

Коэффициенты Джоуля — Томсона (D_i) и Джоуля — Гей Люссака (D_u) доступны экспериментальному изучению, причем особенно надежна и проста принципиальная схема определений коэффициента Джоуля — Томсона (§14, фиг. 12). На этом основании может быть принято, что *истинным содержанием закона Джоуля является утверждение о равенстве нулю коэффициента Джоуля — Томсона для идеальных газов* ($D_i = 0$).

42. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ (АБСОЛЮТНАЯ) ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА

Измерения температур осуществляются помощью различного рода термометрических приборов: жидкостных термометров (ртуть, спирт), газовых термометров постоянного давления или постоянного объема (гелий, водород, азот и др.), термоэлектрических пирометров и т. п. (§ 2, термин XIV).

Показания различного рода термометрических приборов непосредственно могут быть согласованы лишь в *двух точках* (например, °C — температура таяния льда и 100°C — температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении 760 мм рт. ст.),

В остальных точках показания различного рода термометрических приборов могут быть в общем случае как угодно различными. Например, если бы в качестве термометрического тела в жидкостном термометре использовалась вода, то некоторые показания такого термометра выше и ниже температуры +4°C (температура наибольшей плотности воды при нормальном атмосферном давлении) были бы одинаковы. Это значит, что невозможно принять непосредственные показания какого-либо термометрического прибора в качестве объективной термометрической шкалы.

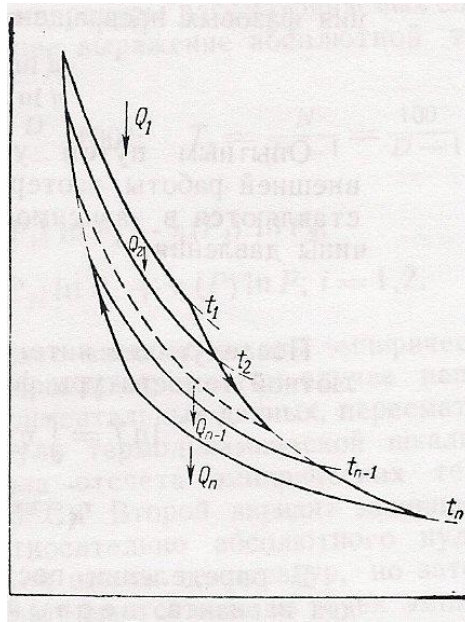
Построение вполне объективной, не зависящей от природы термометрических тел, шкалы температур в принципе возможно осуществить на основе использования термодинамических соотношений, вытекающих из второго начала термостатики.

Метод построения абсолютной термодинамической шкалы температур предложил В. Томсон — Кельвин еще до всеобщего признания закона сохранения энергии и открытия второго начала термодинамики. Следуя Карно и теории теплорода, В. Томсон исходит из условия, что работа в цикле Карно пропорциональна количеству теплорода и разности температур внешних источников — нагревателя и холодильника: "Характерным свойством шкалы, которую я теперь предлагаю, является то, что все градусы имеют одно и то же значение, т. е. что единица теплоты, падающая от тела A с температурой T° по этой шкале к телу B с температурой $(T - 1)^\circ$, будет давать один и тот же механический эффект, каково бы ни было число T . Такая шкала действительно может быть названа абсолютной, так как для нее характерна полная независимость от физических свойств какого-либо вещества" (В. Томсон, Абсолютная термометрическая шкала, Phil. Mag. 33, 1848).

После открытия второго начала термодинамики и согласования теории цикла Карно с первым началом термодинамики (законом сохранения энергии) утверждение о равенстве работ в условиях равенства температурных интервалов нагревателя и холодильника $\Delta T_i = T_i - T_{i+1}$ подтверждено не только для сопряженных циклов Карно, но и для всякой системы сопряженных обратимых циклов (фиг. 42):

$$\frac{|AL_{1,2}|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad (a)$$

$$\frac{|AL_{i, i+1}|}{|Q_i|} = \frac{T_i - T_{i+1}}{T_i}. \quad (б)$$



Фиг. 42. Последовательность циклов Карно, имеющих общий нагреватель.

С другой стороны, согласно второму началу термостатики или второму началу термодинамики для обратимых процессов должно быть принято, что величины отношений количеств тепла к абсолютным температурам во всех обратимых циклах 1 – 2, 2 – 3... одинаковы и равны разности энтропий граничных адиабат:

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} = |S_B - S_A| = \frac{1}{m}. \quad (\text{в})$$

Соответственно находим, что величины температурных перепадов в сопряженных обратимых циклах Карно при любой последовательной смене рабочих (термометрических) тел пропорциональны величинам работ сопряженных циклов:

$$\frac{T_1 - T_2}{|A_{L_{1,2}}|} = \frac{T_i - T_{i+1}}{|A_{L_{i, i+1}}|} = \frac{1}{|S_B - S_A|} = m; \quad (\text{г})$$

$$\frac{T_1 - T_2}{|L_{1,2}|} = \frac{T_i - T_{i+1}}{|L_{i, i+1}|} = \frac{A}{|S_B - S_A|} = a. \quad (\text{д})$$

Следует отметить следующее характерное свойство термодинамической шкалы, соответствующей предложению В. Томсона – Кельвина ($T_1 - T_2 = aL_{1,2}$): в этой шкале измеряются лишь разности температур, поэтому вопрос о начале отсчета температур остается открытым. Это значит, что *исходная шкала Кельвина есть термодинамическая шкала со смещенным началом отсчета* ($t = T - T_0$ § 28), а не шкала абсолютных температур (T).

Объяснением тому странному обстоятельству, что предложение В. Томсона – Кельвина, основанное на гидравлических аналогиях (теория теплорода), сохраняет силу и в рамках закона сохранения энергии, могут служить следующие соображения: коэффициент пропорциональности m между разностью температур и работой обратимого цикла

$(T_1 - T_2 = mAL_{1,2})$ равен обратной величине разности энтропий, характеризующих граничные адиабаты сопряженных циклов $|S_B - S_A| = 1/m$, а в гидравлических аналогиях В. Томсона — Кельвина этот множитель обратно пропорционален количеству теплорода.

Построение абсолютной температурной шкалы (T) на основе исследования сопряженных круговых процессов обратимых тепловых машин может быть осуществлено лишь после раскрытия вида функции Карно $\varphi(t_2, t_1)$ или после надлежащего обоснования принципа существования абсолютной температуры и энтропии (§28):

$$T_i = \frac{T_i - T_{i+1}}{\eta_{обр}} = \frac{T_i - T_{i+1}}{|AL_{i, i+1}|} |Q_i| = m|Q_i|; \quad (e)$$

или

$$T_i = \frac{T_1}{|Q_1|} |Q_i| = m|Q_i|. \quad (ж)$$

Идея использования системы сопряженных обратимых тепловых машин для построения абсолютной температурной шкалы (T) или термодинамической шкалы со смещенным началом ($t = T - T_0$) в принципе правильна, но практически неосуществима. Вполне осуществимы методы построений объективной термодинамической шкалы температур, основанные на дифференциальных соотношениях термодинамики.

Наиболее наглядным методом построений термодинамической шкалы температур может служить метод использования уравнения фазовых превращений (§ 40):

$$\frac{d \ln T}{d \ln P} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r} = \eta_c.$$

Опытным путем устанавливаются значения коэффициента внешней работы изотермических фазовых превращений и представляются в зависимости от непосредственно измеряемой величины давления:

$$\eta_c = \eta(P).$$

Последующее интегрирование приводит к определению абсолютной температуры фазового равновесия:

$$\ln T = \int \eta_c d \ln P + \ln C \quad (278)$$

$$\overline{\eta_c} = \overline{\eta}(P) = \frac{1}{\ln P} = \int \eta(P) d \ln P \quad (278 \text{ а})$$

В определения постоянной интегрирования ($\ln C$) возможны два варианта: *первый* вариант есть вариант выбора масштаба термодинамической шкалы температур, в основу которого положено соглашение о величине температурного интервала (N°) между какими-либо двумя состояниями равновесия двухфазовых систем (например, $N^\circ 100$ между точками таяния льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении $p = 760$ мм рт. ст.), а

второй вариант есть вариант опорной точки термодинамической температурной шкалы, абсолютная температура которой принимается по соглашению (например, $T = 373,16^\circ K$ в точке кипения воды при нормальном атмосферном давлении $p = 760$ мм рт. ст.).

Определение постоянной интегрирования по второму варианту (опорная точка P_1 T_1) наиболее просто:

$$\ln C = \ln T_1 - \bar{\eta}(P_1) \ln P_1 \quad (278 \text{ б})$$

Первый вариант определения постоянной интегрирования несколько сложнее (обычно принимается интервал $N = T_1 - T_2 = 100^\circ C$ между состояниями равновесия P_1 и P_2):

$$\ln T_1 = \ln C + \bar{\eta}(P_1) \ln P_1; \quad (a)$$

$$\ln T_2 = \ln C + \bar{\eta}(P_2) \ln P_2. \quad (б)$$

Разность:

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \bar{\eta}(P_1) \ln P_1 - \bar{\eta}(P_2) \ln P_2 = \ln D \quad (в)$$

или

$$\frac{T_2 + N}{T_2} = \frac{T_1}{T_1 - N} = D. \quad (г)$$

Отсюда абсолютные температуры рассматриваемых состояний равновесия (P_1 и P_2) и общее выражение абсолютной температуры (T):

$$T_1 = \frac{D}{D-1} N = \frac{D}{D-1} 100^\circ; \quad T_2 = \frac{N}{D-1} = \frac{100^\circ}{D-1} \quad (279)$$

$$D = \bar{\eta}(P_1) \ln P_1 - \bar{\eta}(P_2) \ln P_2; \quad (279 \text{ а})$$

$$\ln T = \ln T_i - \bar{\eta}(P_i) \ln P_i + \eta(P) d \ln P; \quad i = 1, 2 \quad (279 \text{ б})$$

Первый вариант защищает масштаб шкалы эмпирических температур и является общепринятым; в этом случае непрерывно, по мере улучшения экспериментальных данных, пересматривается положение абсолютного нуля термодинамической шкалы температур относительно начала отсчета эмпирических температур (например, относительно $0^\circ C$). Второй вариант защищает положение опорной точки относительно абсолютного нуля, т. е. масштаб термодинамической шкалы температур, но зато в этом случае непрерывно пересматривается одна из точек эмпирической шкалы температур (например, если в качестве опорной точки принять точку кипения воды при нормальном атмосферном давлении $T_1 = 373,16^\circ K$ и $t_1 = 100^\circ C$, то непрерывно должно пересматриваться значение температуры точки таяния льда).

Практически наиболее общими являются построения термодинамической шкалы температур помощью дифференциальных соотношений термодинамики в условиях

использования в качестве термометрических тел *разреженных газов* (гелий, водород, азот и т. п.), достаточно близких к идеальному состоянию.

В этом случае могут быть использованы основные соотношения второго начала термостатики (§ 39):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta = AT \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_\vartheta; \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta = -AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P = -AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \theta}\right)_P \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_P, \quad (б)$$

где θ — температура, измеренная по любой эмпирической шкале, например, по шкале какого-либо газового термометра,

T — абсолютная температура по термодинамической шкале температур.

Практические измерения частных производных давления и объема по температуре осуществляются на основе показаний термометрических приборов (шкала θ); соответственно формулируются исходные соотношения (а), (б):

$$\underline{\vartheta = idem:} \quad \frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_\vartheta d\theta}{\frac{1}{A}\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_\theta + P}; \quad (в)$$

$$\underline{P = idem:} \quad \frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \theta}\right)_P d\theta}{\vartheta - \frac{1}{A}\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_\theta}. \quad (г)$$

В первом случае (в) наблюдаются изменения температуры и давления (θ, P) при постоянном объеме (термометр постоянного объема, ($\vartheta = idem$)), а во втором случае — изменения температуры и объема (θ, ϑ) (при постоянном давлении (термометр постоянного давления, $P = idem$)) соответственно формулируются результаты измерений на каком-либо участке:

$$\underline{\vartheta = idem:} \quad \ln \frac{T_1}{T_2} = \int_1^2 \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_\vartheta d\theta}{\frac{1}{A}\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_\theta + P}; \quad (280)$$

$$\underline{P = idem:} \quad \ln \frac{T_1}{T_2} = \int_1^2 \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \theta}\right)_P d\theta}{\vartheta - \frac{1}{A}\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_\theta}. \quad (280 а)$$

Полученные результаты (280), (280 а) действительны для любых простых тел — жидкостей, паров и газов. Последующая обработка этих результатов осуществляется по

первому или второму варианту определений масштаба термодинамической шкалы температур совершенно аналогично тому, как это было выполнено в случае использования уравнения фазовых равновесий.

Построения термодинамической шкалы температур могут быть осуществлены помощью ряда других дифференциальных соотношений термодинамики (второго начала термостатики) с использованием в качестве температурных тел любых тел и систем тел.

43. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Теория термодинамических потенциалов является формальным развитием основных дифференциальных соотношений термодинамики (§38).

Аналитическое уравнение термодинамики для любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, может быть представлено как выражение полного дифференциала внутренней энергии:

$$dU = \delta Q - A\delta L = TdS - \sum_{i=1}^{i=n} AF_i dx_i = \sum_{i=1}^{i=n+1} Y_i dx_i. \quad (281)$$

Справа — алгебраическая сумма произведений обобщенных сил и соответствующих деформаций, причем к числу деформационных координат состояния тел и систем тел относится также их энтропия, а роль обобщенной силы играет абсолютная температура. Соответственно формулируется объединенное определение энергетических воздействий на любую систему: *Всякое энергетическое воздействие* (полученная рабочим телом термодинамическая работа $-A\delta L_i = -AF_i dx_i = Y_i dx_i$; $i = 1, 2 \dots n$ и приведенный теплообмен $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS = Y_{n+1} dx_{n+1}$) *выражается как произведение обобщенной силы на обобщенную деформацию* (перемещение).

Обобщенные силы (Y_i) есть частные производные внутренней энергии по соответствующим деформационным координатам, (x_i):

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} = -AF_i = Y_i; \quad i = 1, 2 \dots, n; \quad (282)$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} = T = Y_{n+1}. \quad (282 \text{ а})$$

По общепринятому определению, соответствующему терминологии механики, *функция состояния, частные производные которой по координатам* (взятые, по условию, с отрицательным или положительным знаком, как в случае гравитационного потенциала и энергии тела в поле тяготения — § 2, термин XV) *равны силам, называется потенциалом*, Следовательно, *внутренняя энергия есть термодинамический потенциал*.

Определяющие независимые переменные внутренней энергии есть деформационные координаты термодинамической работы ($x_1, x_2, \dots, x_n$), и энтропия S , что непосредственно следует из выражения полного дифференциала внутренней энергии (281):

$$U = U(S, x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (283)$$

Роль термодинамического потенциала всякого тела или системы тел, находящихся в тепловом равновесии, может играть любая функция состояния вида $Z = U - Y_i x_i$, в частности, функция состояния, называемая *свободной энергией*: свободная энергия равна разности внутренней энергии (U) и связанной энергии (TS) системы:

$$\Psi = U - TS; \quad (284)$$

$$-d\Psi = -dU + TdS + SdT = A\delta L + SdT = \sum_{i=1}^n AF_i dx_i + SdT. \quad (285)$$

Определяющие независимые переменные свободной энергии есть деформационные координаты работы ($x_1, x_2, \dots, x_n$) и температура (T), что непосредственно следует из рассмотрения выражения полного дифференциала свободной энергии (285), а также вывода о возможности выражения энтропии (S) и обобщенных сил (F_i) в зависимости от тех же координат (§ 38):

$$\Psi = U - TS = \Psi(T, x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (286)$$

Частные производные свободной энергии:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right)_{T, x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n} = -AF_i; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (287)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} = -S. \quad (287 \text{ a})$$

Характерны свойства внутренней и свободной энергии: в адиабатических процессах ($S = idem$) термодинамическая работа равна разности начального и конечного значений внутренней энергии, а в изотермических процессах ($T = idem$) — разности начального и конечного значений свободной энергии, что непосредственно следует из выражений полных дифференциалов внутренней и свободной энергии:

$$\underline{S = idem:} \quad A\delta L = \sum_{i=1}^n AF_i dx_i = -dU; \quad (288)$$

$$AL_{1,2} = -\int_1^2 dU = U_1 - U_2. \quad (288 \text{ a})$$

$$\underline{T = idem:} \quad A\delta L = \sum_{i=1}^n AF_i dx_i = -d\Psi; \quad (289)$$

$$AL_{1,2} = -\int_1^2 d\Psi = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (289 \text{ a})$$

Кроме понятий внутренней (U) и свободной энергии (Ψ), в термодинамике используются также понятия *энтальпии* (I) и *термодинамического потенциала*

$(\Phi = I - TS)$, которому по аналогии с определением свободной энергии
 $(\Psi = U - TS)$ может быть присвоено наименование *свободной энтальпии*:

$$\Phi = I - TS; \quad (290)$$

$$dI = TdS - A\delta W; \quad (290 \text{ a})$$

$$-d\Phi = -dI + TdS + SdT = A\delta W + SdT. \quad (290 \text{ б})$$

В адиабатических процессах ($S = idem$) потенциальная работа равна разности начального и конечного значений энтальпии, а в изотермических процессах ($T = idem$) – разности начального и конечного значений свободной энтальпии, что непосредственно следует из выражений полных дифференциалов энтальпии и свободной энтальпии:

$$\underline{S = idem} \quad A\delta W = -dI; \quad (291)$$

$$AW_{1,2} = -\int_1^2 dI = I_1 - I_2. \quad (291 \text{ a})$$

$$\underline{T = idem:} \quad A\delta W = -d\Phi; \quad (292)$$

$$AW_{1,2} = \int_1^2 d\Phi = \Phi_1 - \Phi_2. \quad (292 \text{ a})$$

Введение понятия связанной энергии ($TS = H$) дает возможность установить, что выражение приведенного термодинамического теплообмена как суммы внешнего и внутреннего теплообмена $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**})$ есть неполный (частный) дифференциал связанной энергии при неизменной температуре:

$$\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_t dS. \quad (293)$$

Выражения термодинамических потенциалов *простых тел* (U, I, Ψ, Φ) могут быть получены из общих выражений термодинамических потенциалов путем замены выражений термодинамической работы ($\delta L = PdV$) и потенциальной работы ($\delta W = -VdP$); соответствующие удельные термодинамические потенциалы простых тел (u, i, ψ, φ) есть термодинамические потенциалы единицы массы (единицы стандартного веса).

1. u – внутренняя энергия:

$$du = Tds - A\delta l = Tds - APd\vartheta. \quad (294)$$

2. $i = u + AP\vartheta$ – энтальпия:

$$di = Tds - A\delta w = Tds + A\vartheta dP. \quad (295)$$

3. $\psi = u - Ts$ – свободная энергия:

$$-d\psi = -du + Tds + sdT = A\delta l + sdT = APd\vartheta + sdT. \quad (296)$$

4. $\varphi = i - Ts = \psi + AP\vartheta$ – свободная энтальпия (изобарный термодинамический потенциал):

$$-d\varphi = -di + Tds + sdT = A\delta w + sdT = -A\vartheta dP + sdT. \quad (297)$$

Соответствующие значения частных производных удельных термодинамических потенциалов простых тел приведены в табл. 15; значения частных производных первого порядка получают непосредственно из выражений полных дифференциалов (294) – (297), а при определении выражений частных производных второго порядка, получаемых путем дифференцирования частных производных первого порядка, используются дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел (§ 39).

Определения равновесных удельных работ простых тел ($l_{1,2}$ и $w_{1,2}$) в адиабатическом ($s = idem$) и изотермическом ($T = idem$) процессах осуществляются аналогично общему определению равновесных работ адиабатического и изотермического процессов (288) – (289) и (291) – (292):

$$s = idem: \quad Al_{1,2} = \int_1^2 Apd\vartheta = -\int_1^2 du = u_1 - u_2; \quad (298)$$

$$Aw_{1,2} = -\int_1^2 A\vartheta dP = -\int_1^2 di = i_1 - i_2. \quad (298 \text{ а})$$

$$T = idem: \quad Al_{1,2} - \int_1^2 APd\vartheta = -\int_1^2 d\psi = \psi_1 - \psi_2; \quad (299)$$

$$Aw_{1,2} = -\int_1^2 A\vartheta dP = -\int_1^2 d\varphi = \varphi_1 - \varphi_2. \quad (299 \text{ а})$$

Сопоставление определений термодинамических потенциалов простых тел с выражениями их частных производных (табл. 15) дает возможность получить уравнения взаимной зависимости этих потенциалов:

$$u = \psi = T \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{\vartheta}; \quad (300)$$

$$\varphi = \psi - \vartheta \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right)_t; \quad (300 \text{ а})$$

$$i = \varphi - T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P; \quad (300 \text{ б})$$

$$\psi = \varphi - P \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_t. \quad (300 \text{ в})$$

Независимые переменные и частные производные термодинамических потенциалов простых тел.

Полный дифференциал термодинамического потенциала	Независимые переменные	Частные производные первого порядка	Частные производные второго порядка
$du = Tds - APd\vartheta$	s, ϑ	$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{\vartheta} = T$ $\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_s = -AP$	$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\vartheta} = \frac{T}{C_{\vartheta}}$ $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta^2}\right)_s = -A \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_s = \frac{AP}{\vartheta} k$
$di = Tds + A\vartheta dP$	s, P	$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_P = T$ $\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_s = A\vartheta$	$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial s^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_P}$ $\left(\frac{\partial^2 i}{\partial P^2}\right)_s = A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_s = -\frac{A\vartheta}{P} \frac{1}{k}$
$-d\psi = sdT + APd\vartheta$	T, ϑ	$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\vartheta} = -s$ $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)_t = -AP$	$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2}\right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\vartheta} = -\frac{C_{\vartheta}}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2}\right)_t = -A \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t = \frac{AP}{\vartheta} n_t$
$-d\varphi = sdT - A\vartheta dP$	T, P	$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P = -s$ $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_t = A\vartheta$	$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2}\right)_t = A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_t = \frac{A\vartheta}{P} \frac{1}{n_t}$

Таблица частных производных термодинамических потенциалов (табл. 15) показывает, что задача отыскания уравнений состояния простых тел в принципе сводится к установлению выражений зависимости термодинамических потенциалов от их определяющих независимых переменных.

Например, если установлено выражение изобарного потенциала (свободной энтальпии) температуры и давления $\varphi = \varphi(T, P)$, то тем самым в наиболее общем виде решена задача определения функций однофазового состояния простых тел (независимые переменные P и T):

$$\vartheta = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_t = \vartheta(T, P); \quad (301)$$

$$s = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P = s(T, P); \quad (301 \text{ а})$$

$$i = \varphi + Ts = \varphi - T\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P = i(T, P); \quad (301 \text{ б})$$

$$u = i - AP\vartheta = \varphi - T\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T = u(T, P). \quad (301 \text{ в})$$

Задачи отыскания выражений термодинамических потенциалов в настоящее время рассматриваются, главным образом, статистической термодинамикой на основе молекулярно-кинетических воззрений.

Глава десятая

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

44. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Термодинамическое равновесие элементов тела или системы тел есть такое состояние теплового, химического, механического и подобных равновесий элементов системы, которое без внешнего воздействия может сохраняться как угодно долго (§2, термин XVI). В основу учения об определяющих признаках и особенностях термодинамического равновесия элементов тел и систем тел положены математические выражения (неравенства) второго начала термодинамики, характеризующие наблюдаемое направление необратимых явлений в природе.

Основным выражением второго начала термодинамики является утверждение, что переход всякой системы тел из одного состояния (A) в другое (B) необратим (§ 30):

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q^*}{T}.$$

Отсюда следует, что всякое изменение состояния изолированной системы неизбежно приводит к возрастанию энтропии системы и, следовательно, изолированная система может сохранять состояние равновесия лишь в том случае, если энтропия этой системы достигла наибольшей возможной в рассматриваемых условиях величины:

$$S = \text{максимум}. \quad (302 \text{)})$$

Отсюда условия прохождения энтропии через максимум: первая вариация энтропии равна нулю, а вторая меньше нуля:

$$\delta S = 0; \quad (302 \text{ а})$$

$$\delta^2 S < 0. \quad (302 \text{ б})$$

Равенство нулю первой вариации не дает (и не может дать) ничего нового сравнительно с выводами второго начала термостатики, так как равенства не свойственны второму началу термодинамики (принципу необратимости) и в рассматриваемом случае являются лишь результатом неявного использования принципа существования энтропии ($\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS$).

Из последнего условия равновесия ($\delta^2 S < 0$) могут быть в некоторых случаях получены важные неравенства (§ 45).

Энтропия системы при заданных внешних условиях может иметь относительные максимумы, в которых возможны нестабильные состояния равновесия, (например, переохлажденная жидкость или пересыщенный пар), однако в этих случаях достаточно небольшого толчка для того, чтобы система перешла от рассматриваемого максимума энтропии к следующему, более высокому относительному или абсолютному максимуму, характерному для устойчивых состояний термодинамического равновесия.

Условия равновесия могут быть сформулированы, в зависимости от обстоятельств, в виде утверждений о наименьших значениях термодинамических потенциалов — свободной энергии ($\Psi = U - TS$) и свободной энтальпии ($\Phi = I - TS$), однако подобные формулировки всегда эквивалентны основному условию о максимуме энтропии системы (302), так как единственным источником утверждений об условиях равновесия является второе начало термодинамики.

Например, для изотермических процессов основное уравнение второго начала термодинамики может быть преобразовано:

$$S_B - S_A - \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q^* \geq 0. \quad (a)$$

Заменяем по уравнению первого начала термодинамики:

$$\int_A^B \delta Q^* = Q_{AB}^* = U_B - U_A + AL_{AB}^* \quad (б)$$

и далее:

$$T(S_B - S_A) - \int_A^B \delta Q^* = T(S_B - S_A) - (U_B - U_A) - AL_{AB}^* \geq 0. \quad (в)$$

Отсюда (подстановка $U - TS = \Psi$):

$$\Psi_A - \Psi_B - AL_{AB}^* \geq 0 \quad (г)$$

В частности, если внешняя работа не совершается ($AL_{AB}^* = 0$) условие равновесия формулируется следующим образом:

$$\Psi_B \geq \Psi_A. \quad (303)$$

Это значит, что в изотермических процессах, протекающих без выполнения внешней

работы (например, изотермический процесс изменения состояния простого тела при постоянном объеме), состояние равновесия достигается при наименьшем уровне свободной энергии системы, а в обратимых процессах этого рода свободная энергия системы остается неизменной (303).

Если же в изотермическом процессе не совершается потенциальная работа ($AW_{AB}^* = 0$), то должно быть принято (64 а):

$$\int_A^B \delta Q^* = I_B - I_A + AW_{AB}^* = I_B - I_A \quad (a)$$

и далее:

$$T(S_B - S_A) - (I_B - I_A) \geq 0 \quad (б)$$

или (подстановка $I - TS = \Phi$):

$$\Phi_B \leq \Phi_A. \quad (304)$$

Это значит, что в изотермических процессах, протекающих без выполнения потенциальной работы (например, изотермический процесс изменения состояния простого тела при постоянном давлении), состояние равновесия достигается при наименьшем уровне изобарного термодинамического потенциала системы (свободной энтальпии), а в обратимых процессах этого рода изобарный термодинамический потенциал остается постоянным (304).

45. РАВНОВЕСИЕ ПРОСТОГО ТЕЛА

Рассмотрим равновесие простого тела с окружающей средой, имеющей постоянную температуру (T_0) и оказывающей постоянное внешнее давление на тело (P_0). Очевидно, равновесие будет достигнуто лишь при условии равенства температуры (T) и давления тела (P) соответствующим характеристикам внешней среды:

$$T = T_0; \quad (a)$$

$$P = P_0. \quad (б)$$

Кроме того, соответственно общим условиям равновесия (304), в этом случае изобарный термодинамический потенциал тела (Φ или φ) должен иметь наименьшую величину:

$$\Phi = \text{минимум}. \quad (в)$$

Отсюда:

$$\delta\Phi = 0; \quad (г)$$

$$\delta^2 \Phi > 0. \quad (\text{д})$$

Развертываем выражение второй вариации потенциала (д) в переменных S и V (полный дифференциал второго порядка функции двух независимых переменных):

$$\delta^2 \Phi = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \Delta V^2 \right) > 0. \quad (\text{е})$$

Сравниваем:

$$\delta \Phi = \delta(U - T_0 S + A P_0 V) = \frac{\partial \Phi}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial \Phi}{\partial V} \Delta V$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} - T_0 \right) \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + A P_0 \right) \Delta V = \frac{\partial \Phi}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial \Phi}{\partial V} \Delta V. \quad (\text{ж})$$

Отсюда:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S} - T_0; \quad (\text{з})$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial V} + A P_0. \quad (\text{и})$$

Характеристики внешней среды (T_0 , P_0) — величины постоянные, поэтому в результате дифференцирования последних равенств (з), (и) получим:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}; \quad (\text{к})$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}; \quad (\text{л})$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}. \quad (\text{м})$$

Подставляя полученные результаты (к) — (м) в исходное выражение второй вариации потенциала (е), приходим к следующему условию устойчивого равновесия простого тела:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 > 0. \quad (305)$$

Для того чтобы полученное выражение (305) имело неизменно положительный знак при всех значениях приращений переменных (ΔS , ΔV), необходимо (по аналогии с алгебраическими функциями вида $ax^2 + 2bxy + c^2$), чтобы были выполнены следующие

условия:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0; \quad (a)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0; \quad (б)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (в)$$

Переходим к удельным величинам (u, ϑ, s) и заменяем (табл. 15):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\vartheta} = T; \quad (г)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_s = -AP; \quad (д)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial s} = -A \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_{\vartheta}; \quad (е)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\vartheta} = \frac{T}{c_{\vartheta}}; \quad (ж)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta^2} \right)_s = -A \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_s. \quad (з)$$

Сопоставляем полученные результаты (а) – (з):

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_{\vartheta} = \frac{T}{c_{\vartheta}} > 0; \quad (и)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta^2} \right)_s = -A \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_s > 0; \quad (к)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = -A \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_s \frac{T}{c_{\vartheta}} - \left(A \frac{\partial P}{\partial s} \right)_{\vartheta}^2 > 0 \quad (л)$$

Абсолютная температура есть величина неизменно положительная (§ 28, 29); следовательно, *истинная теплоемкость при постоянном объеме* (C_{ϑ}) и *коэффициент адиабатической сжимаемости всякого простого тела* (σ_s) в состоянии термодинамического равновесия этого тела есть величины неизменно положительные:

$$C_{\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} > 0 \quad (306)$$

$$\sigma_s = -\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{kP} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial u}{\partial i} \right)_s > 0. \quad (307)$$

Соотношение коэффициентов изотермической (σ) и адиабатической (σ_s) сжимаемости простых тел равно обратному соотношению показателей этих процессов (по определению):

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \frac{-\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t}{-\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_s} \frac{-\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_s}{-\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t} = \frac{k}{n_t}. \quad (\text{a})$$

Заменяем соотношение показателей адиабатического и изотермического процессов соотношением истинных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме (§19);

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \frac{k}{n_t} = \frac{C_P}{C_\vartheta}. \quad (\text{б})$$

Кроме того, из дифференциальных соотношений термодинамики для простых тел (§39) непосредственно следует:

$$k - n_t = \frac{A}{C_\vartheta} \frac{P\vartheta}{T} (\beta T)^2 = \frac{A}{C_\vartheta} \frac{T\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2, \quad (\text{в})$$

$$C_P - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = -AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2 \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t = AT\vartheta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2 \sigma = AT\vartheta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2 \frac{C_P}{C_\vartheta} \sigma_s. \quad (\text{г})$$

Сопоставляя полученные результаты (б), (в), (г) с основным неравенством ($C_\vartheta > 0$), находим:

$$k - n_t = \frac{A}{C_\vartheta} \frac{T\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2 > 0, \quad (308)$$

$$C_P = \frac{k}{n_t} C_\vartheta > C_\vartheta > 0, \quad (309)$$

$$\sigma_s = \frac{1 - \frac{C_\vartheta}{C_P}}{AT\vartheta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta^2} C_\vartheta > 0, \quad (309 \text{ а})$$

$$\sigma = \frac{C_P}{C_\vartheta} \sigma_s > \sigma_s > 0 \quad (309 \text{ б})$$

Итак, в результате исследования условий равновесия простого тела приходим к следующим выводам:

1. Истинная теплоемкость при постоянном объеме простого тела, находящегося в устойчивом термодинамическом равновесии, имеет неизменно положительный знак:

$$C_{\vartheta} > 0. \quad (I)$$

2. Соотношение истинных теплоемкостей простого тела при постоянном давлении и постоянном объеме неизменно больше единицы и, следовательно, истинная теплоемкость простого тела при постоянном давлении больше истинной теплоемкости при постоянном объеме и имеет неизменно положительный знак:

$$C_P > C_{\vartheta} > 0. \quad (II)$$

3. Коэффициенты адиабатической и изотермической сжимаемости простых тел имеют неизменно положительный знак, причем коэффициент изотермической сжимаемости больше коэффициента адиабатической сжимаемости:

$$\sigma_s = -\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_s > 0; \quad (III)$$

$$\sigma = -\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t = \frac{C_P}{C_{\vartheta}} \sigma_s > \sigma_s > 0. \quad (IV)$$

4. Показатели адиабатического ($k = n_s$) и изотермического (n_t) процессов — величины положительные, причем показатель адиабатического процесса больше показателя изотермического процесса:

$$n_t = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t = \frac{1}{\sigma P} > 0; \quad (V)$$

$$k = -\frac{\vartheta}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_s = \frac{1}{\sigma_s P} = \frac{C_P}{C_{\vartheta}} n_t > n_t > 0. \quad (VI)$$

Полученные исходные неравенства (I) — (VI) действительны для любых состояний простого тела — однофазовых и двухфазовых.

Следует отметить, что из условия термодинамического равновесия простых тел ($\delta^2 S < 0$ или $\delta^2 \Phi > 0$) получается всего лишь одно основное неравенство, характеризующее физические свойства этих тел (например, $C_{\vartheta} > 0$ или $\sigma_s > 0$), а другие неравенства (например, $C_P - C_{\vartheta} > 0$, $\sigma > 0$, и т. п.) получаются в результате сопоставления основного неравенства с дифференциальными соотношениями второго начала термостатики для простых тел (§ 39).

Глава одиннадцатая

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ ТЕЛ

46. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ ТЕЛ

В дальнейшем различаются следующие виды однофазовых состояний простого тела: $P < P_k$; $T > T_c$ — перегретый пар ($P \ll P_k$, $T \gg T_c$ — реальный газ);

$T < T_c < T_k$ — жидкость или твердое тело;
 $P > P_k; T > T_k$ — сверхкритическое состояние тела,
 где P, T — давление и температура тела в рассматриваемом его состоянии;
 P_k, T_k — критические параметры — давление и температура;
 T_c — температура испарения $T_{ис} = T_c^{(1)} = T_1(P)$ или сублимации $T_{суб} = T_c^{(2)} = T_2(P)$.

Предлагаемое разделение области однофазового состояния является лишь вспомогательным средством упрощения терминологии при исследовании предельных состояний простых тел; подобного рода классификации не могут иметь принципиального значения, так как однофазовые состояния простых тел непрерывны (§ 6).

а) Постулаты предельных состояний простых тел

В основу исследования предельных состояний простых тел положим два постулата (постулаты I, II), опирающихся на многочисленные наблюдения и опытные исследования состояний простых тел, дифференциальные соотношения второго начала термостатики и два формально математических правила (теоремы I, II), характеризующие предельные значения функций многих независимых переменных при неограниченном возрастании одной из независимых переменных.

Постулат I — В условиях весьма высоких значений удельного объема простого тела ($\lim \vartheta = \infty$) сохраняют конечные значения характеристическое соотношение $(P\vartheta/T)$ и величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре (u/T) .

Постулат II — В условиях весьма высоких давлений простого тела ($\lim P = \infty$) сохраняют конечные значения удельный объем (ϑ) и величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре (u/T) .

В постулатах I и II предполагается, что началом отсчета внутренней энергии является температура абсолютного нуля:

$$\lim_{T \rightarrow 0} u = 0. \quad (310)$$

При таком определении внутренней энергии соответствующий символ (u) должен быть рассматриваем как выражение разности истинных значений внутренней энергии простого тела в рассматриваемом его состоянии (u') и при температуре абсолютного нуля (u'_0) :

$$u = u' - u'_0. \quad (310 \text{ а})$$

Постулат о конечных значениях величины отношения внутренней энергии к абсолютной температуре (u/T) предполагается действительным при всех температурах, в связи с чем должно быть принято, что при температуре абсолютного нуля внутренняя энергия (u) равна нулю при всех значениях внешнего давления (P) :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_t = 0; \quad (310 \text{ б})$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} u' = \lim_{T \rightarrow 0} u'(T) = u'_0 = \text{const.} \quad (310 \text{ в})$$

Выражения внутренней энергии как функции температуры $u = u'(T)$ и $u = u(T)$ характерны для несжимаемых тел ($\lim \vartheta = \vartheta_0 = \text{const}$ — предельное состояние конденсированных систем жидкостей и твердых тел) и для весьма разреженных газов ($\lim \gamma = 0$), т. е. для предельных состояний простого тела ниже линии фазовых превращений (конденсированные системы) и выше линии фазовых превращений (весьма разреженные газы).

Величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре (u/T) при температуре абсолютного нуля есть неопределенность простейшего вида (0:0); истинная величина этой неопределенности есть предельное значение производной внутренней энергии по температуре (предельное значение истинной теплоемкости в любом процессе, в частности при постоянном объеме):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{u}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{du}{dT} = C_0. \quad (310 \text{ г})$$

Предельное значение истинной теплоемкости есть величина положительная ($C_0 > 0$), что непосредственно следует из второго начала термодинамики (§ 45).

В основу исследований предельных состояний простых тел в дальнейшем положены следующие дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел (§ 39):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = -D_u C_\vartheta = AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)\right]_\vartheta; \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = -D_i C_P = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T}\right)\right]_P; \quad (II)$$

$$\left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\vartheta; \quad (III)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_t = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_P; \quad (IV)$$

$$C_P - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta = \frac{AT}{P\vartheta} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T}\right]_P \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T}\right]_\vartheta. \quad (V)$$

В математическом оформлении выводов, характеризующих особенности предельных состояний простых тел, используем утверждения, относящиеся к изменениям функций многих независимых переменных при неограниченном возрастании или убывании до нуля одной из независимых переменных, причем в целях удобства дальнейших ссылок разделим эти утверждения на два правила (теоремы I, II).

Теорема I — Если какая-либо непрерывная функция многих независимых переменных $z = z(x_1, x_2, \dots, x_v)$ при неограниченном возрастании одной из независимых переменных (x_k) монотонно изменяется, но продолжает оставаться конечной или обращается в нуль ($|z| < \infty$), то частная производная этой z — функции по рассматриваемой независимой переменной (x_k) в пределе ($\lim x_k = \infty$) обращается в нуль.

Теорема II – Если какая-либо непрерывная функция многих независимых переменных $z = z(x_1, x_2, \dots, x_n)$ при неограниченном возрастании или убывании до нуля одной из независимых переменных (x_k) монотонно изменяется, но продолжает оставаться конечной ($0 < |z| < \infty$), то рассматриваемая переменная в пределе ($\lim x_k = 0$ или $\lim x_k = \infty$) исключается из состава независимых переменных z – функции.

Если в некотором интервале $(x_k'' - x_k')$ изменений рассматриваемой независимой переменной (x_k) соответствующая частная производная монотонно изменяющейся z – функции имеет наибольшее ($\lambda_{\max}$) и наименьшее ($\lambda_{\min}$) значения, то должно быть принято, что значение определенного интеграла, характеризующего изменение z – функции, заключено между $\lambda_{\max}(x_k'' - x_k')$ и $\lambda_{\min}(x_k'' - x_k')$:

$$\lambda_{\max}(x_k'' - x_k') \geq \int_{x_k'}^{x_k''} \lambda dx_k \geq \lambda_{\min}(x_k'' - x_k'); \quad (\text{а})$$

$$\int_{x_k'}^{x_k''} \lambda dx_k = \int_{x_k'}^{x_k''} \frac{\partial z}{\partial x_k} dx_k = z'' - z'. \quad (\text{б})$$

По определению, z – функция монотонно изменяется в рассматриваемом интервале $(x_k'' - x_k'; z'' - z')$, т. е. в этом интервале z – функция не проходит через максимум или минимум. Это значит, что частная производная z – функции по независимой переменной x_k не проходит в этом интервале через нулевое значение ($\lambda \neq 0$) и, следовательно, имеет один и тот же знак во всем интервале. На этом основании в дальнейшем рассматриваются лишь абсолютные величины производных ($\lambda_{\max}, \lambda_{\min}$) и приращений переменных $(x_k'' - x_k'; z'' - z')$:

$$|\lambda_{\max}| \cdot |x_k'' - x_k'| \geq |z'' - z'| \geq |\lambda_{\min}| \cdot |x_k'' - x_k'|. \quad (\text{в})$$

Далее положим, что рассматриваемая независимая переменная (x_k) увеличивается от некоторого исходного конечного значения (x_k') до бесконечно большой величины ($\lim x_k = \infty$); при этом по условию (теоремы I, II) должно быть принято, что z – функция имеет конечное приращение ($z'' - z' = C$):

$$\lim_{x_k'' \rightarrow \infty} |\lambda_{\max}| \cdot |x_k'' - x_k'| \geq |C| \geq \lim_{x_k'' \rightarrow \infty} |\lambda_{\min}| \cdot |x_k'' - x_k'|. \quad (\text{г})$$

Наименьшее значение абсолютной величины производной не может быть отрицательной величиной; следовательно, в рассматриваемых условиях $x_k'' - x_k' = \infty; z'' - z' = C$) это есть нуль:

$$\lim_{x_k'' \rightarrow \infty} |\lambda_{\min}| = \frac{|C|}{\infty} = 0. \quad (\text{д})$$

Исходная точка (x_k', z') может быть выбрана так, что в ней рассматриваемая производная (λ) не равна нулю; это значит, что частная производная монотонно изменяющейся z – функции в области бесконечно больших значений независимой переменной равна нулю:

$$\lim_{x_k \rightarrow \infty} \frac{\partial z}{\partial x_k} = 0. \quad (e)$$

Вместе с тем должно быть принято, что в области весьма высоких значений независимой переменной ($\lim x_k = \infty$) ее конечные изменения ($x_k'' - x_k' = a$) не влияют на величину z — функции:

$$\lim_{x_k \rightarrow \infty} \int_{x_k'}^{x_k'+a} \frac{\partial z}{\partial x_k} dx_k = 0. \quad (ж)$$

Следовательно, независимая переменная (x_k) в пределе ($\lim x_k = \infty$) исключается из состава независимых переменных z — функции:

$$\lim_{x_k \rightarrow \infty} z = z(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v). \quad (з)$$

Вообще, производная переменной z по некоторой функции рассматриваемой независимой переменной $f_k = f(x_k)$ неизменно обращается в нуль во всех случаях, когда рассматриваемая функция приобретает бесконечно большие значения, положительные или отрицательные ($\lim f_k = \pm \infty$); при этом переменная x_k исключается из состава независимых переменных z — функции:

$$\lim_{f_k \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial z}{\partial f_k} = 0; \quad (311)$$

$$\lim_{f_k \rightarrow \pm \infty} z = z(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v). \quad (311 а)$$

В частности, если предельное значение рассматриваемой независимой переменной (x_k) есть величина бесконечно большая ($\lim x_k = \infty$) или бесконечно малая ($\lim x_k = 0$), то логарифм рассматриваемой переменной в пределе обращается в бесконечно большую величину, положительную или отрицательную ($\lim \log x_k = \pm \infty$), причем частная производная z — функции по логарифму рассматриваемой независимой переменной ($f_k = \log x_k$) в пределе обращается в нуль и переменная x_k исключается из состава независимых переменных z — функции.

Взамен независимой переменной x_k можно рассматривать разность этой переменной и некоторого ее частного значения C_k . Очевидно, если переменная x_k приближается к рассматриваемому ее частному значению ($\lim x_k = C_k$), то частная производная переменной z по любой функции разности $f_k = f(x_k - C_k)$, являющейся бесконечно большой величиной, положительной или отрицательной ($\lim f_k = \pm \infty$), в пределе обращается в нуль и переменная x_k исключается из состава независимых переменных z — функции:

$$\lim_{x_k \rightarrow C_k} \frac{\partial z}{\partial f_k} = 0; \quad f_k = \log(x_k - C_k), \quad \frac{1}{x_k - C_k} \dots \quad (311 б)$$

$$\lim_{x_k \rightarrow C_k} z = z(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v). \quad (311 в)$$

Последнее выражение (311 в) является контрольным следствием теоремы II: в условиях постоянного значения какой-либо независимой переменной ($x_k = C_k$) эта независимая переменная исключается из состава независимых переменных z — функции: $z(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, C_k, x_{k+1}, \dots, x_v) = z(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v)$. Само собой разумеется, в исследовании частной производной z — функции по независимой переменной x_k или ее функции $f_k = f(x_k - C_k)$ все остальные независимые переменные ($x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v$) рассматриваются как величины постоянные, поэтому частное значение независимой переменной $\lim x_k = C_k$ может быть также и функцией всех других или некоторых независимых переменных, сохраняющих постоянное значение: $C_k = C_k(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_v)$.

В условиях неограниченного возрастания или равенства нулю всех независимых переменных ($x_1, x_2, \dots, x_v$) все z_i — функции состояния этих переменных, сохраняющие конечную величину, стремятся к своим пределам — постоянным величинам:

$$\lim z_i = C_i. \quad (311 \text{ г})$$

Предельное значение всякой функции двух независимых переменных $z_i = z_i(x, y)$, сохраняющей конечную величину в условиях неограниченного возрастания или уменьшения до нуля одной из независимых переменных, ($\lim \log x_k = \pm\infty$) определяется лишь в зависимости от второй независимой переменной, имеющей конечную величину (y), или в зависимости от любой другой функции тех же независимых переменных $z_j = z_j(x, y)$, сохраняющей конечную величину в рассматриваемых предельных условиях: $\lim z_i = z_i(y) = f_{ij}(z_j)$. Следует, однако, иметь в виду, что если предельное значение некоторой z_k — функции есть бесконечно большая величина, постоянная величина или нуль ($\log z_k = \pm\infty$ или $z_k = R$), то возможность выражения всех других z — функций в зависимости от этой z_k — функции в рассматриваемых предельных условиях исключается, так как переменная величина не может быть выражена в зависимости от одной лишь бесконечно большой, нулевой или постоянной величины.

Дифференциальные соотношения (I) — (V), постулаты I, II и теоремы I, II используются в дальнейшем для исследования следующих предельных состояний простых тел:

I. $\lim \vartheta = \infty$, или $\lim \gamma = 0$ — состояния, характеризуемые весьма высокими значениями удельного объема или, что то же, весьма малыми значениями плотностей (предельные состояния простых тел как идеальных газов).

II. $\lim P = \infty$ — состояния, характеризуемые весьма высокими значениями внешнего давления (предельные состояния простых тел как тел несжимаемых).

III. $\lim T = \infty$ — состояния, характеризуемые весьма высокими значениями температуры.

Состояние всякого простого тела (§ 2, термин XX) характеризуется значениями двух независимых переменных $z = z(x, y)$. Следовательно, по теореме II должно быть принято, что предельные состояния простых тел ($\lim x = \infty$) характеризуются значениями одной независимой переменной ($\infty > |y| > 0$).

Условия $\lim x = \infty$ и $\lim 1/x = 0$ в дальнейшем отождествлены, в связи с чем отождествлены также условия $\lim x = \infty$ и $\lim \ln x = \infty$.

б) Предельные состояния простых тел как идеальных газов

В условиях неограниченного возрастания удельного объема простого тела ($\lim \vartheta = \infty$ или $\lim \gamma = 0$) сохраняет конечную величину характеристическое соотношение $P\vartheta/T$ и, следовательно, стремится к нулю величина отношения давления к абсолютной температуре (постулат I):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \frac{P}{T} = 0. \quad (a)$$

Весьма высокие значения удельного объема двухфазовых систем, в силу полученной зависимости (a) и наличия функциональной связи между давлением и абсолютной температурой ($d \ln T / d \ln P = \lambda T$; $\lambda > 0$) могут быть достигнуты лишь при одновременном снижении давления и абсолютной температуры до нуля ($\lim T = 0$; $\lim P = 0$); на этом основании предельные состояния двухфазовых систем в условиях неограниченного возрастания удельного объема этих систем в дальнейшем не рассматриваются.

Весьма высокие значения удельного объема простых тел в условиях однофазовых состояний (P и T — независимые переменные) могут быть достигнуты следующими средствами (соответственно соотношению $\lim P/T = 0$): *во-первых*, путем снижения абсолютного давления реальных газов до нуля в условиях конечных значений абсолютной температуры ($\lim P = 0, \infty > T > 0$) и, *во-вторых*, путем неограниченного повышения температуры простых тел в условиях конечных значений абсолютного давления ($\lim T = \infty, \infty > P > 0$).

По определению (§ 2, 27) в качестве независимых переменных состояния простого тела могут быть приняты удельный объем и температура (ϑ, T) или удельный объем и давление (ϑ, P). Следовательно, в условиях неограниченного возрастания удельного объема ($\lim \vartheta = \infty$) все функции однофазового состояния простого тела, сохраняющие конечную величину (z), определяются в зависимости лишь от одной независимой переменной, сохраняющей конечную величину (теорема II):

$$\underline{\infty > T > 0}; \quad \lim_{P, \gamma \rightarrow 0} z = z(T); \quad (б)$$

$$\underline{\infty > P > 0}; \quad \lim_{T, \vartheta \rightarrow \infty} z = z(P). \quad (в)$$

К числу z — функций, сохраняющих конечные значения во всех случаях неограниченного возрастания удельного объема, должны быть отнесены (постулат I) характеристическое соотношение $P\vartheta/T$, отношение внутренней энергии к абсолютной температуре и отношение энтальпии к абсолютной температуре (по определению $i = u + AP\vartheta$ и далее $i/T = u/T + AP\vartheta/T$):

$$z = \frac{P\vartheta}{T}; \quad \frac{u}{T}; \quad \frac{i}{T}. \quad (г)$$

В условиях конечных значений абсолютной температуры ($\infty > T > 0$) сохраняют также конечную величину числителя рассматриваемых z — функций и их производные по температуре, являющиеся в этом случае полными производными:

$$\underline{\infty > T > 0}; \quad \lim f_i = f_i(T); \quad f_i = P\vartheta, \quad u, \quad i; \quad (\text{д})$$

$$\lim_{P, \gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{du}{dT} = C_{\vartheta}(T); \quad (\text{е})$$

$$\lim_{P, \gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P = \frac{di}{dT} = C_P(T). \quad (\text{ж})$$

Преобразуем исходные выражения частных производных внутренней энергии и энтальпии (дифференциальные соотношения I, II):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t &= AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\vartheta} = \frac{AT}{\vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_{\vartheta}; \\ \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t &= -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P = -\frac{AT}{P} \left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_P \end{aligned}$$

или

$$\left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_{\vartheta} = \frac{\vartheta}{AT} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t = \frac{1}{A} \left[\frac{\partial}{\partial \ln \vartheta} \left(\frac{u}{T} \right) \right]_t; \quad (\text{з})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_P = -\frac{P}{AT} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = -\frac{1}{A} \left[\frac{\partial}{\partial \ln \frac{P}{T}} \left(\frac{i}{T} \right) \right]_t. \quad (\text{и})$$

В условиях весьма высоких значений удельного объема сохраняют конечные значения соотношения u/T и i/T , поэтому частные производные этих соотношений по неограниченно возрастающим независимым переменным $\ln \vartheta = \infty$ и $-\ln \frac{P}{T} = \infty$ равны нулю (теорема I) и, следовательно, имеют нулевые значения левые части полученных равенств (з), (и):

$$\left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_{\vartheta} = 0; \quad (\text{к})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_P = 0. \quad (\text{л})$$

Интегрируем:

$$\frac{P\vartheta}{T} = \psi_1(\vartheta) = \psi_2(P). \quad (\text{м})$$

Сопоставляем последний ряд равенств (м): одна и та же величина (предельное значение характеристического соотношения $P\vartheta/T$) представлена как функция одного лишь удельного объема (ϑ) и как функция одного лишь давления (P). Это значит, что рассматриваемая функция есть постоянная величина (характеристическая постоянная R):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \frac{P\vartheta}{T} = R; \quad (312)$$

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_y = \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_y = 0; \quad y = P, \vartheta. \quad (312 \text{ а})$$

Следует отметить, что в условиях неограниченного возрастания удельного объема всякая функция одного лишь удельного объема есть постоянная величина $\psi_1(\vartheta) = R$ (теорема II); следовательно, для получения предельного соотношения $\frac{P\vartheta}{T} = R$ достаточно использовать лишь предельное значение частной производной внутренней энергии (дифференциальное соотношение I).

Развертываем выражения частных производных характеристического соотношения (312 а):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} T \left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{P\vartheta}{T} \right) \right]_y = \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} - \frac{P\vartheta}{T} \right]_y = 0.$$

Отсюда предельные значения частных производных потенциальной функции ($\Pi = P\vartheta$):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_y = \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \left[\frac{P\vartheta}{T} \right] = R; \quad y = P, \vartheta. \quad (312 \text{ б})$$

Общее выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (дифференциальное соотношение V):

$$C_p - C_\vartheta = \frac{AT}{P\vartheta} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} \right]_P \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} \right]_\vartheta.$$

Предельное значение разности истинных теплоемкостей ($C_p - C_\vartheta$) определяется соответственно предельным значением характеристического соотношения (312) и частных производных потенциальной функции (312 б):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} (C_p - C_\vartheta) = AR. \quad (312 \text{ в})$$

Следовательно, при неограниченном возрастании удельного объема ($\lim \vartheta = \infty$ или $\lim \gamma = 0$) простые тела подчиняются уравнению Клапейрона ($P\vartheta = R/T$) и закону

Майера ($C_p - C_\vartheta = AR$).

Преобразуем исходные выражения частных производных истинных теплоемкостей при постоянном объеме и при постоянном давлении (дифференциальные соотношения III, IV):

$$\left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \ln \vartheta}\right)_t = \vartheta \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = AT\vartheta \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\vartheta = AT \left[\frac{\partial^2 (P\vartheta)}{\partial T^2}\right]_\vartheta;$$

$$-\left(\frac{\partial C_p}{\partial \ln \frac{P}{T}}\right)_t = -P \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_t = ATP \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_P = AT \left[\frac{\partial^2 (P\vartheta)}{\partial T^2}\right]_P.$$

В условиях неограниченного возрастания удельного объема ($\lim \vartheta = \infty$;) рассматриваемые частные производные как производные конечных величин по неограниченно возрастающим независимым переменным ($\lim \vartheta = \infty$; $-\lim \vartheta \ln P/T = \infty$) равны нулю, в связи с чем равны нулю и правые части рассматриваемых равенств (теорема I):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} AT \left[\frac{\partial^2 (P\vartheta)}{\partial T^2}\right]_y = 0; \quad y = P, \vartheta. \quad (312 \text{ г})$$

В условиях весьма малых плотностей ($\lim \gamma = 0$ или $\lim \vartheta = \infty$) простые тела подчиняются уравнению Клапейрона ($P\vartheta = RT$); при этом коэффициент Джоуля — Гей Люссака (D_u) равен нулю, а выражение коэффициента Джоуля — Томсона (D_i) имеет вид простейшей неопределенности:

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} D_u = \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \frac{T}{\vartheta C_\vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \ln \vartheta} \left(\frac{u}{T}\right)\right]_t = 0; \quad (312 \text{ д})$$

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} D_i = -\lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \frac{T}{P C_p} \left[\frac{\partial}{\partial \ln \frac{P}{T}} \left(\frac{i}{T}\right)\right]_t = \infty \cdot 0. \quad (312 \text{ е})$$

Уравнение Клапейрона ($P\vartheta = RT$) эквивалентно законам Бойля $P\vartheta = f(i)$ и Джоуля $D_i = 0$ лишь в том случае, если это уравнение сохраняет силу в условиях конечных давлений и температур ($\infty > P > 0$ и $\infty > T > 0$); это есть важнейшее принципиальное различие между свойствами реальных газов весьма малых плотностей ($\lim \gamma = 0$; $D_i \neq 0$) и законами идеальных газов ($\gamma \neq 0$; $D_i = 0$).

в) Предельные состояния простых тел как тел несжимаемых

В качестве независимых переменных однофазового состояния простого тела могут быть приняты абсолютное давление (P) и абсолютная температура (T): $z = z(P, T)$. Это значит (теорема II), что в условиях весьма высоких давлений $\lim P = \infty$ и конечных значений абсолютной температуры ($\infty > T > 0$) все функции состояния простого тела, сохраняющие конечные значения (z) являются функциями лишь одной независимой переменной —

температуры (T):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} z_i = z_i(T). \quad (a)$$

Согласно постулату II должно быть принято, что при весьма высоких давлениях простых тел ($\lim P = \infty$) сохраняют конечные значения удельный объем (ϑ) и величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре (u/T); следовательно, частные производные этих величин по логарифму давления, как производные конечных величин по неограниченно возрастающей независимой переменной, в пределе равны нулю (теорема I):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln P} \right)_t = 0; \quad (б)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_t = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial \ln P} \left(\frac{u}{T} \right) \right]_t = 0. \quad (в)$$

Обратимся к выражению частной производной энтальпии по давлению (дифференциальное соотношение II):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P = A\vartheta - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P. \quad (г)$$

Заменяем:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = \frac{\partial}{\partial P} (u + AP\vartheta) = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_t + AP \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t + A\vartheta. \quad (д)$$

Сопоставляем полученные результаты (г), (д):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_t + AP \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t + AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = 0$$

или

$$\frac{T}{AP} \left[\frac{\partial}{\partial \ln P} \left(\frac{u}{T} \right) \right]_t + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln P} \right)_t + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln T} \right)_P = 0. \quad (е)$$

В условиях весьма высоких давлений $\lim P = \infty$ первые слагаемые полученного равенства (е) равны нулю (б, в), так как соотношение T/AP есть по условию конечная величина или нуль:

$$\infty > \frac{T}{AP} \geq 0. \quad (ж)$$

Это значит, что третье слагаемое рассматриваемого равенства (е) в пределе $\lim P = \infty$ также равно нулю:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln T} \right)_P = 0. \quad (з)$$

Итак, предельные значения частных производных удельного объема по логарифму давления и по логарифму абсолютной температуры равны нулю (б), (з); отсюда непосредственно следует, что при неограниченном возрастании давления ($\lim P = \infty$) в условиях конечных значений абсолютной температуры ($\infty > T > 0$) удельный объем всякого простого тела стремится к своему пределу — постоянной величине:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \vartheta = \vartheta_0; \quad (313)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln P} \right)_t = 0; \quad (313a)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln T} \right)_P = 0. \quad (313 б)$$

Предельные значения частной производной энтальпии и коэффициента Джоуля — Томсона (дифференциальное соотношение II):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[A\vartheta - A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \ln T} \right)_P \right] = A\vartheta_0; \quad (313 в)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} D_i = - \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = - \frac{A\vartheta_0}{C_P}. \quad (313 г)$$

Предельное значение частной производной истинной теплоемкости при постоянном давлении C_P по давлению (дифференциальное соотношение IV):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t = - \lim_{P \rightarrow \infty} AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P = 0.$$

Это значит, *во-первых*, что предельное значение истинной теплоемкости при постоянном давлении C_P есть величина конечная, так как частная производная C_P — функции по неограниченно возрастающей независимой переменной ($\lim P = \infty$) обращается в нуль лишь в том случае, если в рассматриваемом предельном состоянии C_P — функция сохраняет конечные значения (теорема I), и, *во-вторых*, предельное значение истинной теплоемкости при постоянном объеме C_ϑ , в силу общего неравенства $C_P > C_\vartheta > 0$ (§ 45), есть также величина конечная:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} C_y = C_y(T); \quad y = P, \vartheta. \quad (313 д)$$

Частные производные истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (дифференциальные соотношения IV, III) могут быть соответственно представлены как производные по логарифму абсолютного давления (P) и по логарифму избыточного удельного объема ($\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$):

$$-\left(\frac{\partial C_p}{\partial \ln P}\right)_t = -P \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_t = APT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_P = AT \left[\frac{\partial^2 (P\Delta\vartheta)}{\partial T^2}\right]_P ;$$

$$\left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \ln \Delta\vartheta}\right)_t = \Delta\vartheta \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = AT\Delta\vartheta \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\vartheta = AT \left[\frac{\partial^2 (P\Delta\vartheta)}{\partial T^2}\right]_\vartheta .$$

В условиях весьма высоких давлений ($\lim P = \infty$) левые части рассматриваемых равенств как производные конечных величин (C_p, C_ϑ) по неограниченно возрастающим независимым переменным ($\lim P = 0$ и $-\lim \ln \Delta\vartheta = \infty$) равны нулю, в связи с чем обращаются в нуль и правые части равенств:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} AT \left[\frac{\partial^2 (P\Delta\vartheta)}{\partial T^2}\right]_y = 0; \quad y = P, \vartheta. \quad (313 \text{ е})$$

Интегрируем:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P\Delta\vartheta = b(y) + B(y) T.$$

При любом выборе независимой переменной ($y = P$ или $y = \vartheta$ функции $b(y)$ и $B(y)$ есть величины постоянные, так как в рассматриваемых условиях ($\lim P = \infty$; $\infty > T > 0$) предельное значение удельного объема есть величина постоянная ($\lim \vartheta = \vartheta_0$), а предельное значение давления есть величина бесконечно большая ($\lim P = \infty$):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P\Delta\vartheta = \lim_{P \rightarrow \infty} P(\vartheta - \vartheta_0) = b + BT. \quad (313 \text{ ж})$$

Одновременное неограниченное повышение давления и температуры ($\lim P, T = \infty$) может быть осуществлено при любом конечном значении удельного объема (ϑ); в этом случае должно быть принято:

$$\lim_{P, T \rightarrow \infty} \frac{P\Delta\vartheta}{T} = \lim_{P, T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T}\right]_\vartheta = B(\vartheta),$$

$$\lim_{P, T \rightarrow \infty} T \left[\frac{P\Delta\vartheta}{T} - \frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T}\right]_\vartheta = b(\vartheta).$$

Отсюда общее соотношение $\infty \geq T \geq 0$):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P\Delta\vartheta = b(\vartheta) + TB(\vartheta). \quad (313 \text{ з})$$

Общее выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (дифференциальное соотношение V):

$$C_p - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{AT}{P\Delta\vartheta} \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T} \right]_P \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T} \right]_\vartheta.$$

Заменяем (313 з):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} P\Delta\vartheta = b(\vartheta) + TB(\vartheta);$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{T} \right]_\vartheta = B(\vartheta).$$

Соответственно формулируется выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме ($C_p - C_\vartheta$) в условиях весьма высоких давлений ($\lim P = \infty$):

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (C_p - C_\vartheta) = \frac{AB(\vartheta)}{\frac{1}{T} \frac{b(\vartheta)}{B(\vartheta)} + 1} \quad (313 \text{ и})$$

$$\underline{T < \infty}: \quad \lim_{P \rightarrow \infty} (C_p - C_\vartheta) = \frac{AB}{\frac{b}{BT} + 1} \quad (313 \text{ к})$$

Заключительные соотношения (313 и, к) приводят к следующим выводам, характеризующим предельные значения разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме ($C_p - C_\vartheta$) в условиях весьма высоких давлений ($\lim P = \infty$): при весьма высокой температуре разность теплоемкостей есть функция удельного объема $C_p - C_\vartheta = AB(\vartheta)$ при конечных значениях температуры — функция температуры $C_p - C_\vartheta = \varphi(T)$, а при абсолютном нуле ($\lim T = 0$) истинные теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме есть величины постоянные и равные ($C_p = C_\vartheta = C_0$).

г) Предельные состояния простых тел при весьма высоких температурах

В условиях весьма высоких значений удельного объема простых тел, независимо от уровня температуры ($\lim \vartheta = \infty, \infty > T > 0$), сохраняют конечные значения характеристическое соотношение $P\vartheta/T$ и величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре u/T (постулат I); отсюда, в частности, следует, что состояния, характеризующиеся весьма высокими значениями удельного объема простого тела, могут быть достигнуты в условиях весьма высоких температур при любых конечных значениях внешнего давления ($\lim T = \infty, \infty > P > 0$).

В условиях весьма высоких давлений, независимо от уровня температуры ($\lim P = \infty, \infty > T > 0$) имеет конечные значения величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре u/T и достигает наименьшей величины удельный объем простого тела ($\lim \vartheta = \vartheta_0$), причем предельное значение произведения абсолютного давления (P) на разность истинного и предельного удельных объемов ($\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$) есть величина конечная ($\infty > P\Delta\vartheta > 0$).

Итак, в отношении предельных состояний простых тел при весьма высоких температурах ($\lim T = \infty$) могут быть сделаны следующие предварительные выводы: При весьма высоких температурах сохраняют конечные значения величина отношения внутренней энергии к абсолютной температуре u/T и величина отношения избыточной энтальпии к абсолютной температуре $\Delta i/T = u/T + AP\Delta\vartheta/T$, а приведенное характеристическое соотношение ($P\Delta\vartheta/T$) есть конечная величина или нуль.

Единственной независимой переменной ($\infty > |y| \geq 0$), характеризующей состояние простого тела при весьма высоких температурах, является давление ($y = P$) или удельный объем ($y = \vartheta$); следует иметь в виду, что в рассматриваемых условиях ($\lim T = \infty$) области конечных значений этих независимых переменных несовместимы.

Частные производные рассматриваемых трех основных соотношений ($z_i = P\Delta\vartheta/T, u/T, \Delta i/T$) по логарифму абсолютной температуры при постоянных значениях определяющей независимой переменной (y) как частные производные конечных величин по неограниченно возрастающей независимой переменной, в пределе ($\lim T = \infty$) равны нулю (теорема I):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial \ln T} \left(\frac{f_i}{T} \right) \right]_y = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_y - \frac{f_i}{T} \right] = 0; \quad f_i = P\Delta\vartheta, u, \Delta i; \quad (314)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{f_i}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_y = B_i(y); \quad y = P, \vartheta. \quad (314 \text{ a})$$

Рассмотрим предельное значение произведения, имеющего вид простейшей неопределенности (0:0):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_y - \frac{f_i}{T} \right] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_y - \frac{f_i}{T}}{\left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{0}{0}.$$

Истинное значение рассматриваемого выражения равно соотношению производных числителя и знаменателя (правило Лопиталя):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{f_i}{T} \right) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{f_i}{T} \right)}{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[T \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{f_i}{T} \right) - T^2 \frac{\partial^2 f_i}{\partial T^2} \right].$$

Отсюда:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T^2 \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial T^2} \right)_y = 0; \quad (314 \text{ б})$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T^m \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial T^2} \right)_y = 0; \quad m \geq 2. \quad (314 \text{ в})$$

Общее выражение частной производной произведения, предельное значение которого имеет вид неопределенного соотношения (0:0):

$$\frac{\partial}{\partial \ln T} \left[T \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} - \frac{f_i}{T} \right) \right]_y = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial f_i}{\partial T} - f_i \right) \right]_y = T^2 \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial T^2} \right)_y.$$

Предельное ($\lim T = \infty$) значение производной рассматриваемого произведения равно нулю [(соотношение (314 б)], в связи с чем должно быть принято, что предельное значение этого произведения есть величина конечная (теорема I):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T \left[\frac{f_i}{T} - \left(\frac{\partial f_i}{\partial T} \right)_y \right] = b_i(y); \quad (314 \text{ г})$$

Общее выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (дифференциальное соотношение V):

$$C_p - C_\vartheta = AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{AT}{P\Delta\vartheta} \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T} \right]_p \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T} \right]_\vartheta.$$

Заменяем (314 а):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\Delta\vartheta)}{\partial T} \right]_y = \frac{P\Delta\vartheta}{T} = B(y).$$

Соответственно находим, что в условиях весьма высоких температур ($\lim T = \infty$) приведенное характеристическое соотношение и разность истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме равны:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (C_p - C_\vartheta) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{AP\Delta\vartheta}{T} = AB(y); \quad y = P, \vartheta. \quad (314 \text{ д})$$

Преобразуем исходные выражения частных производных истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме (дифференциальные соотношения IV, III);

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial \ln P} \right)_t = P \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_t = -APT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_p = -AT \left[\frac{\partial^2(P\Delta\vartheta)}{\partial T^2} \right]_p;$$

$$\left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \ln \Delta \vartheta}\right)_t = \Delta \vartheta \left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_t = AT \Delta \vartheta \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\vartheta} = AT \left[\frac{\partial^2 (P \Delta \vartheta)}{\partial T^2}\right]_{\vartheta}.$$

В условиях весьма высоких температур ($\lim T = \infty$) правые части полученных равенств имеют нулевые значения [соотношения (314 в)], в связи с чем должны быть приняты равными нулю и левые части:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial C_P}{\partial \ln P}\right)_t = 0; \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \ln \Delta \vartheta}\right)_t = 0. \quad (314 \text{ е})$$

Интегрируем по независимым переменным, сохраняющим конечную величину (независимая переменная P в условиях ($\lim \vartheta, T = \infty$) и независимая переменная ϑ в условиях ($\lim P, T = \infty$):

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} C_P = f_1(T) = C_1; \quad \lim_{P, T \rightarrow \infty} C_{\vartheta} = f_2(T) = C_2. \quad (314 \text{ ж})$$

Предельные значения истинных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме, а также предельные значения разности этих теплоемкостей определяются в зависимости от характера приближения к пределу ($\lim T = \infty$): неограниченное возрастание температуры в условиях конечного давления и неограниченного возрастания удельного объема ($\lim \vartheta, T = \infty$) и неограниченное возрастание температуры в условиях конечного значения удельного объема (ϑ) и неограниченного возрастания давления ($\lim P, T = \infty$):

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} (C_P - C_{\vartheta}) = \lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} \frac{AP \Delta \vartheta}{T} = AR; \quad (314 \text{ з})$$

$$\lim_{P, T \rightarrow \infty} (C_P - C_{\vartheta}) = \lim_{P, T \rightarrow \infty} \frac{AP \Delta \vartheta}{T} = AB(\vartheta). \quad (314 \text{ и})$$

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} C_{\vartheta} = C_1 - AR = C_{\infty}; \quad \lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} C_P = C_{\infty} + AR; \quad (314 \text{ к})$$

$$\lim_{P, T \rightarrow \infty} C_{\vartheta} = C_2 = C_{\infty}; \quad \lim_{P, T \rightarrow \infty} C_P = C_{\infty} + AB(\vartheta). \quad (314 \text{ л})$$

Это значит, что во всех случаях неограниченного повышения температуры ($\lim T = \infty$) истинная теплоемкость при постоянном объеме стремится к постоянному пределу ($\lim C_{\vartheta} = C_{\infty} = \text{const}$).

д) Пограничные линии однофазовых и двухфазовых состояний

При температурах фазовых равновесий $T = T_c(P)$ характеристики однофазового и двухфазового состояний должны быть согласованы на пограничных линиях ($x = 0$ и $x = 1$)

по всем процессам фазовых превращений (испарение, плавление, сублимация), причем согласование должно быть осуществлено как по конечным значениям функций состояния ($z = \vartheta, i, s$ и т. п.), так и по соответствующим дифференциальным соотношениям (§ 40). Наиболее ответственной и сложной задачей согласования на пограничных линиях фазовых превращений следует считать согласование характеристик состояния перегретого пара с характеристиками состояния сухого насыщенного пара на второй пограничной линии ($x = 1$) и характеристик жидкости с характеристиками кипящей жидкости на первой пограничной линии ($x = 0$); в критической точке (P_k, T_k) должны быть согласованы характеристики состояния перегретого пара, жидкости и двухфазовой системы — сухого насыщенного пара ($x = 1$) и кипящей жидкости ($x = 0$).

Критическая точка должна быть прежде всего рассматриваема как предел прямолинейных участков изотерм области двухфазового состояния в координатах $P - \vartheta$ (фиг. 40): изотерма критической температуры ($T = T_k = idem$) касается линии пограничных состояний в критической точке ($x = 0$ и $x = 1$) и имеет в ней точку перегиба (радиус кривизны изотермы в критической точке равен бесконечности):

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t = \left(\frac{\vartheta}{\sigma}\right)_k = 0; \quad (315)$$

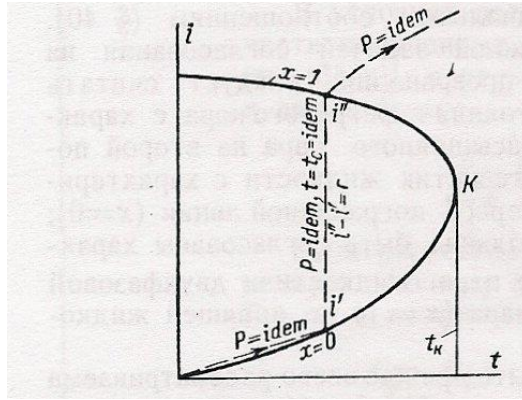
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \vartheta^2}\right)_t = 0. \quad (315 a)$$

Сжимаемость вещества в критической точке бесконечно велика ($\sigma_k = \lim \sigma = \infty$). Незначительные изменения давления вблизи критической точки резко изменяют величину удельного объема жидкости: даже в одном и том же резервуаре на различных уровнях в связи с различием статического давления вещества на этих уровнях существенно различаются удельные объемы вещества в непосредственной близости критического состояния. В связи с этим плотность вещества в критической точке определяется путем экстраполяции данных о средних значениях плотности пара и жидкости (например, по правилу Кальете — Матиаса: $\gamma' + \gamma'' = a + bT$ и далее: $2\gamma_k = a + bT_{кр}$).

Кроме того, критическая точка есть предел прямолинейных участков изобар в координатах $i - T$ (фиг. 43): изобара критического давления ($P = P_k = idem$) касается линии пограничных состояний в критической точке:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_P = C_P = \infty. \quad (315 b)$$

Истинная теплоемкость вещества при постоянном давлении (C_P) и коэффициент сжимаемости ($\sigma_k = \lim \sigma_t$) в критической точке бесконечно велики, что соответствует определению критической точки как предельного состояния области двухфазового состояния.



Фиг. 43. Диаграмма $i - t$.

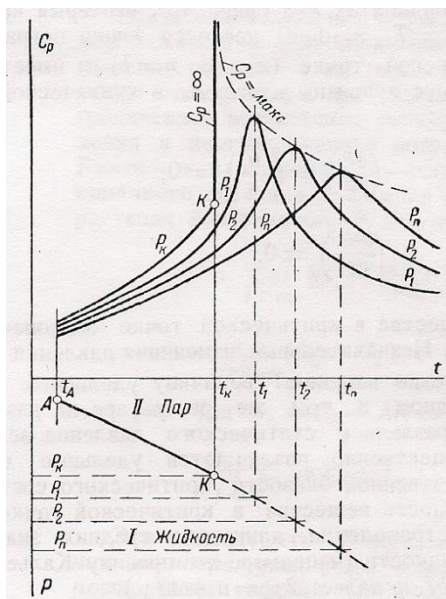
В диаграмме фазовых состояний $T - P$ (фиг. 9) критическая точка есть особая точка — *точка прекращения*. Геометрические соотношения, характерные и для особых точек и, в частности, для точки прекращения, могут быть установлены по уравнению фазового равновесия $\varphi(P, T) = 0$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P} = 0; \quad (315 \text{ в})$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = 0. \quad (315 \text{ г})$$

Дифференцируя дважды уравнение равновесия $\varphi(P, T) = 0$ и учитывая основные геометрические соотношения в критической точке (315 в, г), характеризующие неопределенность направления касательной (dT/dP) в этой точке как в точке прекращения, получим:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \left(\frac{dT}{dP} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P} \left(\frac{dT}{dP} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} = 0. \quad (315 \text{ д})$$



Фиг. 44. Условное продолжение линии (фазового равновесия системы пар — жидкость А — К) в области закритического состояния.

В силу существования в критической точке (T_K, P_K) лишь одной касательной, последнее условие для критического значения переменной $dT/dP = y$ может быть сформулировано следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P} \right)^2 = 0. \quad (315 \text{ e})$$

Линия фазовых равновесий может быть условно продолжена за пределы критической точки (P_K, T_K) как огибающая точек наибольших значений истинной теплоемкости при постоянном давлении (фиг. 44):

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (315 \text{ ж})$$

Подобная экстраполяция совместима с принципом непрерывности однофазовых состояний простых тел (§ 6), так как пересечение линий фазовых равновесий в закритической области $(1 - 1' - 2' - 2, \text{ фиг. 10})$ может быть осуществлено путем непрерывного процесса $(r = 0)$.

47. ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СООТНОШЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В основу построений уравнений состояния, а также таблиц и диаграмм термодинамических величин простых тел, могут быть положены основные дифференциальные соотношения термодинамики для простых тел (§ 39) и данные исходной

зависимости одной какой-либо функции состояния простого тела от независимых переменных состояния этого тела $z = z(x, y)$; полученные уравнения состояния простого тела должны быть согласованы с соответствующими соотношениями в условиях предельных состояний простых тел (§ 46).

а) Исходные дифференциальные соотношения термодинамики

При построении уравнений состояния простых тел в качестве исходных дифференциальных соотношений термодинамики наиболее часто используются основные дифференциальные соотношения принципа существования энтропии простых тел (§ 39):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)\right]_{\vartheta} = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} - AP; \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T}\right)\right]_P = A\vartheta - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P; \quad (II)$$

$$\left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_t = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\vartheta}; \quad (III)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_t = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_P. \quad (IV)$$

Кроме того, для получения выражений частных производных энтропии используется общее выражение полного дифференциала энтропии (объединенное выражение первого начала термодинамики и второго начала термостатики — § 39):

$$ds = \frac{C_{\vartheta}}{T} dT + A \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta} d\vartheta = \frac{C_P}{T} dT - A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P dP. \quad (V)$$

Для получения всего необходимого состава функций состояния простого тела $z = z(x, y)$ должно быть обеспечено получение выражений трех основных функций состояния: $P = P(T, \vartheta)$, $u = u(T, \vartheta)$ и $s = s(T, \vartheta)$ или $\vartheta = \vartheta(T, P)$, $i = i(T, P)$ и $s = s(T, P)$; определение всех остальных функций состояния простого тела осуществляется в порядке формально математических преобразований: $i - u = AP\vartheta$, $\psi = u - Ts$, $\varphi = i - Ts$ и т. п. (табл. 15).

В построениях уравнений состояния простых тел на основе дифференциальных соотношений термодинамики предполагается известным общее выражение одной из частных производных исследуемой z — функции состояния тела и предельное ($\lim x = x_1$) значение другой частной производной той же z — функции:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \varphi(x, y); \quad (a)$$

$$\lim_{x \rightarrow x_1} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \varphi_1(y). \quad (б)$$

Интегрирование осуществляется по первой независимой переменной (x):

$$z = \int \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + f(y). \quad (\text{в})$$

Дифференцируем полученное исходное соотношение (в) по второй независимой переменной (y):

$$f'(y) = \frac{df(y)}{dy} = \frac{\partial}{\partial y} \left[z - \int \frac{\partial z}{\partial x} dx \right] = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x - \int \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} dx. \quad (\text{г})$$

Производная $f'(y)$ есть функция второй независимой переменной (y), поэтому значение ее может быть установлено при любом исходном значении первой независимой переменной ($\lim x = x_1$) в зависимости от заданного предельного значения второй частной производной (б):

$$f'(y) = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x - \int \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} dx \right]_{x=x_1}; \quad (\text{д})$$

$$f(y) = C + \int f'(y) dy = C + \int \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x - \int \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} dx \right]_{x=x_1} dy. \quad (\text{е})$$

Выражение постоянной интегрирования — произвольной функции второй независимой переменной $f(y)$ может быть установлено также в результате теоретических или экспериментальных исследований значений z — функции при некотором исходном значении первой независимой переменной ($\lim x = x_1$ или $\lim x = x_0$):

$$f(y) = \left[z - \int \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx \right]_{x=x_0}. \quad (\text{ж})$$

Итак, приходим к следующей схеме построения уравнений состояния простых тел на основе дифференциальных соотношений термодинамики:

$$z = \int \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + f(y); \quad (316)$$

$$f(y) = C + \int \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x - \int \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} dx \right]_{x=x_1} dy = \left[z - \int \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx \right]_{x=x_0}. \quad (316 \text{ а})$$

Постоянная интегрирования (C) определяется соответственно значению z — функции в опорной точке (x_0, y_0):

$$C = z(x_0, y_0) - \left[\int \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \int \left(\frac{\partial z}{\partial y} - \int \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} dx \right)_{x=x_1} dy \right]_{x=x_0, y=y_0}. \quad (316 \text{ б})$$

Исходное значение первой независимой переменной ($\lim x = x_1$), при котором определяется выражение постоянной интегрирования, являющейся функцией второй независимой переменной $f(y)$, может быть конечной величиной, нулем или бесконечно большой величиной; в частности, это может быть первая координата опорной точки $x_1 = x_0$.

б) Термодинамические методы вывода уравнений состояния простых тел

При построении таблиц и расчетных выражений функций состояния простых тел ($z = \vartheta, i, s, C_p$ и т. п.) могут быть использованы следующие исходные зависимости, полученные в результате экспериментальных или теоретических исследований:

1. $\vartheta = \vartheta(T, P)$ или $P = P(T, \vartheta)$.
2. $C_p = C_p(T, P)$.

В принципе не исключается возможность использования и других исходных данных для установления расчетных выражений функций состояния простых тел, но приведенные выше варианты являются наиболее характерными.

1. *Первый вариант* предполагает наличие исходного выражения удельного объема как функции давления и температуры:

$$\vartheta = \vartheta(T, P).$$

Частная производная истинной теплоемкости при постоянном давлении (дифференциальное соотношение IV):

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P.$$

Истинная теплоемкость при постоянном давлении (интегрирование предшествующего уравнения при постоянной температуре):

$$C_p = B_p(T) - AT \int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P dP. \quad (317)$$

Постоянная интегрирования $B_p(T)$, зависящая от температуры, определяется в результате сопоставления предельного значения теплоемкости перегретого пара при постоянном давлении как идеального газа $C_{p0}(T)$, с предельным выражением теплоемкости жидкости как несжимаемого тела $C_{p\infty}(T)$:

$$B_P(T) = C_{P0}(T) + \lim_{\gamma, P=0} AT \int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P dP = C_{P\infty}(T) + \lim_{P=\infty} AT \int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (317 \text{ а})$$

Полученный ряд равенств (317 а) может быть использован в качестве *контрольного соотношения* исходного выражения удельного объема $\vartheta = \vartheta(P, T)$ в тех случаях, если это выражение является обобщенным для однофазовых состояний вещества.

Исходные выражения энтальпии и энтропии, соответствующие общему выражению z — функций состояния простых тел (316):

$$i = \int \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T dP + \int \left[\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P - \int \frac{\partial^2 i}{\partial P \partial T} dP \right]_{P=P_1} dT + C_1; \quad (\text{а})$$

$$s = \int \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP + \int \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P - \int \frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} dP \right]_{P=P_1} dT + C_2. \quad (\text{б})$$

Общие выражения частных производных энтальпии и энтропии (дифференциальные соотношения II, V):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T = A\vartheta - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P; \quad (\text{в})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = -A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{г})$$

Истинная теплоемкость при постоянном давлении есть — по определению — первая частная производная энтальпии по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P = C_P; \quad (\text{д})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}. \quad (\text{е})$$

Смешанные частные производные энтальпии и энтропии:

$$\frac{\partial^2 i}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P; \quad (\text{ж})$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -A \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P. \quad (\text{з})$$

Предельные значения частных производных, соответствующие состоянию простого тела как идеального газа ($P_1 = 0$) и как несжимаемого тела ($P_1 = \infty$):

$$\lim_{P \rightarrow P_1} \left[\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_P - \int \frac{\partial^2 i}{\partial P \partial T} dP \right] = \lim_{P \rightarrow P_1} \left[C_P + AT \int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P dP \right] = B_P(T); \quad (\text{и})$$

$$\lim_{P \rightarrow P_1} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P - \int \frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} dP \right] = \lim_{P \rightarrow P_1} \left[\frac{C_P}{T} + A \int \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P dP = \frac{B_P(T)}{T} \right]. \quad (\kappa)$$

Соответственно формулируются расчетные выражения энтальпии i , внутренней энергии (u) , энтропии (s) , истинной теплоемкости при постоянном объеме (C_ϑ) , и коэффициентов Джоуля — Томсона (D_i) и Джоуля — Гей Люссака (D_u) :

$$i = C_1 \int B_P(T) dT - AT^2 \int \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P dP = i(T, P); \quad (318)$$

$$u = i - AP\vartheta = u(T, P); \quad (318 \text{ а})$$

$$s = C_2 + \int \frac{B_P(T)}{T} dT - A \int \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P dP = s(T, P); \quad (318 \text{ б})$$

$$C_\vartheta = C_P - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = C_P + \frac{AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t} = C_\vartheta(T, P); \quad (318 \text{ в})$$

$$D_i = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = \frac{A}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P - \vartheta \right] = D_i(T, P); \quad (318 \text{ г})$$

$$D_u = -\frac{1}{C_\vartheta} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t = -\frac{1}{C_\vartheta} \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_t}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_t} = D_u(T, P). \quad (318 \text{ д})$$

Значительный интерес представляет случай, когда исходное уравнение состояния $\varphi(P, \vartheta, T) = 0$ дано в форме зависимости давления от температуры и удельного объема:

$$P = P(T, \vartheta).$$

Частная производная истинной теплоемкости при постоянном объеме (дифференциальное соотношение III):

$$\left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta} \right)_t = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\vartheta.$$

Истинная теплоемкость при постоянном объеме (интегрирование предшествующего соотношения при постоянной температуре):

$$C_\vartheta = B_\vartheta(T) + AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\vartheta d\vartheta. \quad (319)$$

Постоянная интегрирования — функция температуры $B_\vartheta(T)$ определяется в результате сопоставления предельного значения истинной теплоемкости простого тела как идеального газа $C_{\vartheta\infty}(T)$: с предельным выражением теплоемкости жидкости как несжимаемого тела $C_{\vartheta 0}(T)$:

$$B_{\vartheta}(T) = C_{\vartheta_{\infty}}(T) - \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} AT \int \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta} d\vartheta = C_{\vartheta_0}(T) - \lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_0} AT \int \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta} d\vartheta. \quad (319 \text{ а})$$

Полученный ряд равенств (319 а), как и аналогичный ряд равенств, характеризующих постоянную интегрирования истинной теплоемкости при постоянном давлении (317 а), может быть использован в качестве контрольного соотношения исходного уравнения состояния $\varphi(P, \vartheta, T) = 0$.

Исходные выражения внутренней энергии и энтропии (316):

$$u = \int \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t d\vartheta + \int \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} - \int \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} d\vartheta \right] dT + C_3; \quad (\text{а})$$

$$s = \int \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_t d\vartheta + \int \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\vartheta} - \int \frac{\partial^2 s}{\partial \vartheta \partial T} d\vartheta \right] dT + C_4. \quad (\text{б})$$

Общие выражения частных производных энтальпии и энтропии (дифференциальные соотношения I, V):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} - AP = AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\vartheta}; \quad (\text{в})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} \right)_t = A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta}; \quad (\text{г})$$

Истинная теплоемкость при постоянном объеме есть — по определению — первая частная производная внутренней энергии по температуре при постоянном значении удельного объема:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} = C_{\vartheta}; \quad (\text{д})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{C_{\vartheta}}{T}. \quad (\text{е})$$

Смешанные частные производные внутренней энергии и энтропии:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} = \left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \vartheta} \right)_t = AT \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta}; \quad (\text{ж})$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \vartheta \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_{\vartheta}}{\partial \vartheta} \right)_t = A \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta}. \quad (\text{з})$$

Предельные значения частных производных, соответствующие состоянию простого тела как идеального газа ($\vartheta_1 = \infty$) и как несжимаемого тела ($\vartheta_1 = \vartheta_0$):

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_1} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\vartheta} - \int \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \partial T} d\vartheta \right] = \lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_1} \left[C_{\vartheta} - AT \int \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta} d\vartheta \right] = B_{\vartheta}(T); \quad (\text{и})$$

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_1} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\vartheta} - \int \frac{\partial^2 s}{\partial \vartheta \partial T} d\vartheta \right] = \lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_1} \left[\frac{C_{\vartheta}}{T} - A \int \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\vartheta} d\vartheta \right] = \frac{B_{\vartheta}(T)}{T}. \quad (\kappa)$$

Соответственно формулируются расчетные выражения внутренней энергии (u), энтальпии (i), энтропии (s), истинной теплоемкости при постоянном давлении (C_P) и коэффициентов Джоуля – Гей Люссака (D_u) и Джоуля – Томсона (D_i):

$$u = C_3 + \int B_{\vartheta}(T) dT + AT^2 \int \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\vartheta} d\vartheta = u(T, \vartheta); \quad (320)$$

$$i = u + AP\vartheta = i(T, \vartheta); \quad (320 \text{ а})$$

$$s = C_4 + \int \frac{B_{\vartheta}(T)}{T} dT + A \int \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} d\vartheta = s(T, \vartheta); \quad (320 \text{ б})$$

$$C_P = C_{\vartheta} + AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} = C_{\vartheta} - \frac{AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_{\vartheta}^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t} = C_P(T, \vartheta); \quad (320 \text{ в})$$

$$D_u = -\frac{1}{C_{\vartheta}} \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right)_t = \frac{A}{C_{\vartheta}} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\vartheta} \right] = D_u(T, \vartheta); \quad (320 \text{ г})$$

$$D_i = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = -\frac{1}{C_P} \frac{\left(\frac{\partial i}{\partial \vartheta} \right)_t}{\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_t} = D_i(T, \vartheta). \quad (320 \text{ д})$$

Постоянные интегрирования в расчетных выражениях энтальпии (C_1), внутренней энергии (C_3) и энтропии (C_2, C_4) определяются в какой-либо контрольной точке (P_0, ϑ_0, T_0). Например, при построении энтропийных диаграмм для реальных газов, далеких от состояния конденсации ($P \ll P_k, T \ll T_c$), начальной точкой отсчета энтальпии и энтропии ($i_0 = 0; s_0 = 0$) принимается точка нормального состояния газов ($t_0 = 100^\circ\text{C}$ и $p_0 = 760$ мм рт. ст.); при построении энтропийных диаграмм и таблиц функций состояния водяных паров в качестве начальной точки отсчета энтальпии и энтропии принимается состояние кипящей жидкости при температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$ и давлении фазового равновесия $P_0 = P_c(100^\circ\text{C})$.

Следует отметить, что опорная точка (P_0, T_0), являющаяся началом отсчета энтальпии и энтропии ($i_0 = 0; s_0 = 0$) играет также роль начала отсчета свободной энтальпии (термодинамического потенциала давления $\varphi_0 = i_0 - T_0 s_0 = 0$, но в этой точке не равны нулю значения внутренней энергии ($u_0 = i_0 - AP_0 \vartheta_0 = -AP_0 \vartheta_0$) и свободной энергии ($\psi_0 = u_0 - T_0 s_0 = -AP_0 \vartheta_0$).

2. Второй вариант предполагает наличие исходного выражения истинной теплоемкости при постоянном давлении:

$$C_P = B_P(T) + \int \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t dP = C_P(T, P). \quad (\text{а})$$

Частная производная истинной теплоемкости при постоянном давлении по давлению (дифференциальное соотношение IV):

$$-\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t = \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2} \right)_P. \quad (б)$$

Отсюда в результате двукратного интегрирования получается исходное выражение удельного объема в зависимости от температуры и давления $\vartheta = \vartheta(T, P)$:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = f(P) - \int \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT}{AT}; \quad (в)$$

$$\vartheta = f_1(P) + T f(P) - \iint \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT^2}{AT}. \quad (г)$$

Если исходное выражение истинной теплоемкости при постоянном давлении $C_P = C_P(T, P)$ действительно лишь в условиях конечных давлений ($\infty > P \geq 0$), то соответствующее уравнение состояния простого тела (г) может быть действительным лишь в условиях конечных давлений; в этом случае удельный объем простого тела при весьма высоких температурах есть величина бесконечно большая (§ 46):

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} \frac{P\vartheta}{T} = R; \quad (д)$$

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} - \frac{P\vartheta}{T} \right] = \lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} - R \right] = 0. \quad (е)$$

Отсюда

$$\lim_{\vartheta, T \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(P\vartheta)}{\partial T} \right]_P = P f(P) - \lim_{T \rightarrow \infty} P \int \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT}{AT} = R; \quad (ж)$$

$$f(P) = \frac{R}{P} + \lim_{T \rightarrow \infty} \int \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT}{AT} = \frac{R}{P} + f_2(P). \quad (з)$$

Соответственно формулируется расчетное выражение удельного объема простого тела в зависимости от температуры и давления $\vartheta = \vartheta(T, P)$:

$$\vartheta = \frac{RT}{P} + f_1(P) + T f_2(P) - \iint \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT^2}{AT}; \quad (321)$$

$$f_2(P) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_t \frac{dT}{AT}. \quad (321 а)$$

Кроме того, в условиях конечных давлений ($\infty > P \geq 0$) исходное выражение истинной теплоемкости при постоянном давлении $C_p = C_p(T, P)$ должно удовлетворять предельному соотношению (§ 46):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} P \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = - \lim_{T \rightarrow \infty} AT \left[\frac{\partial^2 (P\vartheta)}{\partial T^2} \right]_P = 0. \quad (321 б)$$

Уравнение состояния $\vartheta = \vartheta(T, P)$, действительное лишь в условиях конечных давлений ($\infty > P \geq 0$), содержит одну произвольную функцию давления $f_1(P)$, определяемую на основе опытных данных о значениях удельного объема на контрольной изотерме ($T = T_1$); в общем случае ($\infty < P \leq 0$) уравнение состояния содержит две произвольные функции давления:

$$\vartheta = f_1(P) + Tf(P) - \iint \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T \frac{dT^2}{AT}. \quad (321 в)$$

Граничные значения постоянных интегрирования — функций давления $f(P)$ и $f_1(P)$ определяются соответственно особенностям предельных состояний простых тел при весьма высоких температурах и давлениях (§ 46).

Выражения всех других функций состояния ($z = i, s$ и т. п.) как функций температуры и давления $z = z(T, P)$ формулируются так же, как и в условиях первого варианта (318) — (318 д).

В практике построения уравнений состояния, простых тел на основе дифференциальных соотношений термодинамики наибольшее распространение получил второй вариант, т. е. построения на основе исходной зависимости $C_p = C_p(T, P)$, главным образом благодаря практическим преимуществам схем экспериментального определения истинных значений теплоемкости при постоянном давлении (C_p).

48. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Уравнения состояния реальных газов могут быть распределены следующим образом.

1. *Группа I* — простейшие уравнения состояния идеальных газов:

$$P\vartheta = f(t). \quad (I)$$

2. *Группа II* — уравнения состояния, приводящие к выводу, что истинные теплоемкости реальных газов при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_ϑ одновременно являются функциями температуры:

$$C_p = C_p(T) \text{ и } C_\vartheta = C_\vartheta(T). \quad (II)$$

Группа III — уравнения состояния, приводящие к выводу, что истинная теплоемкость при постоянном давлении (C_p) или произведение истинной теплоемкости при постоянном давлении и коэффициента Джоуля — Томсона ($C_p D_i$) есть функции температуры:

$$C_p = C_p(T) \quad (\text{III},1)$$

$$-\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t = C_p D_i = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \psi(T). \quad (\text{III},2)$$

Группа IV — уравнения состояния, приводящие к выводу, что истинная теплоемкость при постоянном объеме (C_ϑ) есть функция температуры:

$$C_\vartheta = C_\vartheta(T). \quad (\text{IV})$$

В эту группу входит значительное количество теоретических уравнений (уравнения Ван-дер-Ваальса, Больцмана, М. Планка и др.).

5. Группа V — теоретические и эмпирические уравнения, построенные на основе более общих предпосылок, чем уравнения групп (I) — (IV).

Наиболее многочисленны уравнения, эквивалентные предпосылке, что некоторая z — функция состояния реального газа зависит лишь от температуры ($z = C_p, C_\vartheta, C_p D_i$ — группы II, III, IV).

а) $C_p = C_p(T)$.

Исходное дифференциальное соотношение термодинамики (§ 39) в рассматриваемом случае формулируется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_t = 0.$$

Отсюда в результате интегрирования при постоянном давлении получим:

$$\vartheta = T f_1(p) + f_0(p).$$

Очевидно, что все уравнения для реальных газов, в которых удельный объем выражается в виде линейной функции абсолютной температуры, приводят к выводу о возможности выражения теплоемкости при постоянном давлении (C_p) в зависимости лишь от температуры и, следовательно, не могут претендовать на возможность применения в широком диапазоне состояний реальных газов.

б) $C_\vartheta = C_\vartheta(T)$.

Исходное дифференциальное соотношение термодинамики (§ 39) в рассматриваемом случае формулируется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\vartheta = \frac{1}{AT} \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = 0.$$

Отсюда в результате интегрирования при постоянном объеме получим:

$$p = T f_1(\vartheta) + f_0(\vartheta).$$

Уравнения состояния, в которых давление выражается в виде линейной функции абсолютной температуры, приводят к выводу о возможности выражения теплоемкости при постоянном объеме (C_ϑ) в зависимости лишь от температуры. Предпосылка $C_\vartheta = C_\vartheta(T)$ имеет больше оснований, чем предпосылка $C_P = C_P(T)$, однако утверждения о возможности выражения теплоемкости при постоянном объеме в зависимости лишь от температуры весьма далеки от истины, поэтому и уравнения этой группы не могут претендовать на возможность применения их в широком диапазоне состояний реальных газов.

$$в) - \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = C_P D_i = \psi(T).$$

Исходное дифференциальное соотношение термодинамики (§ 39) для рассматриваемого случая:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = A\vartheta - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P = -AT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]_P = -\psi(T).$$

Отсюда в результате интегрирования при постоянном давлении получим:

$$\frac{\vartheta}{T} = f(P) + \int \frac{\psi(T)}{AT^2} dT = f(P) + \psi(T).$$

Уравнения состояния, в которых отношение удельного объема к абсолютной температуре представлено в форме выражения с разделенными переменными, должны быть отнесены к категории несомненно приближенных уравнений, так как эти уравнения имеют в основе предпосылку $(C_P D_i) = \psi(T)$, в принципе близкую к утверждению $C_P = C_P(T)$, в связи с чем эта категория уравнений включена в состав группы III: первая подгруппа $C_P = C_P(T)$, вторая подгруппа $(C_P D_i) = \psi(T)$.

г) $C_P = C_P(T)$, и $C_\vartheta = C_\vartheta(T)$.

(В этом случае получаем два тождественных решения (п. "а", "б"))

$$T = \frac{\vartheta - f_0(P)}{f_1(P)} = \frac{P - f_0(\vartheta)}{f_1(\vartheta)}, \quad (a)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \vartheta \partial P} = \frac{d}{dP} \left[\frac{1}{f_1(P)} \right] = \frac{d}{d\vartheta} \left[\frac{1}{f_1(\vartheta)} \right] = \frac{1}{C}. \quad (б)$$

Отсюда ($a_y = a_P, a_\vartheta$ — постоянные интегрирования):

$$\frac{1}{f_1(y)} = \frac{y}{C} + a_y; \quad y = P, \vartheta, \quad (в)$$

$$T = \frac{\vartheta - f_0(P)}{C} (P + a_P C) = \frac{P - f_0(\vartheta)}{C} (\vartheta + a_\vartheta C). \quad (г)$$

В полученном тождестве (г) приравниваем свободные члены и коэффициенты при одинаковых переменных (P, ϑ):

$$(P + a_p C)(\vartheta + a_\vartheta C) = (P + a)(\vartheta - b) = CT. \quad (\text{д})$$

Соображения, положенные нами в основу термодинамической классификации уравнений состояния $\varphi(P, T, \vartheta) = 0$ являются одновременно и источником суждений о границах возможного применения уравнений состояния, отнесенных к той или иной группе или подгруппе.

Сводка наиболее характерных уравнений состояния реальных газов приведена в табл. 16.

Некоторые теоретические уравнения состояния даются в обобщенной (приведенной) форме для всех веществ, причем утверждения о возможности такого рода обобщений называются законом соответственных состояний:

$$f(\pi, \tau, \varphi) = 0, \quad (322)$$

где π, τ, φ — приведенные значения давления, температуры и удельного объема, равные отношениям соответствующих величин к их критическим значениям:

$$\pi = \frac{P}{P_K}; \quad (322 \text{ а})$$

$$\tau = \frac{T}{T_K}; \quad (322 \text{ б})$$

$$\varphi = \frac{\vartheta}{\vartheta_K}. \quad (322 \text{ в})$$

Впервые в приведенной форме была дано уравнение Ван-дер-Ваальса (табл. 16, уравнение 12-1):

$$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{a}{\vartheta^2}. \quad (\text{а})$$

Заменяем:

$$P = \pi P_K; \quad (\text{б})$$

$$T = \tau T_K \quad (\text{в})$$

$$\vartheta = \varphi \vartheta_K \quad (\text{г})$$

$$\pi P_K = \frac{RT_K \tau}{\varphi \vartheta_K - b} - \frac{a}{\varphi^2 \vartheta_K^2} \quad (\text{д})$$

Отсюда в результате деления обеих частей последнего уравнения (д) на критическое давление (P_K) получим:

$$\pi = \frac{k_1 \tau}{k_2 \varphi - 1} - \frac{k_3}{\varphi^2}; \quad (\text{е})$$

$$k_1 = \frac{RT_K}{b P_K}; \quad (\text{ж})$$

$$k_2 = \frac{\vartheta_K}{b} \quad (\text{з})$$

$$k_3 = \frac{a}{P_K \vartheta_K^2}. \quad (\text{и})$$

Выбор коэффициентов приведенного уравнения (е) подчиняется следующим *трем* условиям:
 1. Уравнение должно сохранять силу в критической точке ($\pi = 1, \tau = 1, \varphi = 1$):

$$\frac{k_1}{k_2 - 1} - k_3 = 1. \quad (\kappa)$$

2-3. В критической точке должны выполняться также дифференциальные соотношения, характеризующие критическую точку как точку перегиба изотерм (§ 46):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t = 0; \quad (\lambda)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \vartheta^2}\right)_t = 0 \quad (\mu)$$

или

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_\tau = -\frac{k_1 k_2 \tau}{(k_2 \varphi - 1)^2} + \frac{2k_3}{\varphi^3} = 0; \quad (\eta)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi^2}\right)_\tau = \frac{2k_1 k_2^2}{(k_2 \varphi - 1)^3} - \frac{6k_3}{\varphi^4} = 0. \quad (\theta)$$

Отсюда второе и третье соотношения в критической точке ($\pi = 1, \tau = 1, \varphi = 1$):

$$2k_3 - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - 1)^2} = 0; \quad (\pi)$$

$$6k_3 - \frac{2k_1 k_2^2}{(k_2 - 1)^3} = 0. \quad (\rho)$$

Совместное решение уравнений (κ), (π), (ρ) дает:

$$k_2 = k_3 = 3; \quad (\varsigma)$$

$$k_1 = 8. \quad (\tau)$$

Соответственно формулируется приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}. \quad (323)$$

Значения постоянных R, a, b уравнения Ван-дер-Ваальса (ж — и):

$$a = 3P_\kappa \vartheta_\kappa^2; \quad (323a)$$

$$b = \frac{1}{3}\vartheta_\kappa; \quad (323б)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_\kappa \vartheta_\kappa}{T_\kappa} \quad (323в)$$

Если постоянная R принимается равной характеристической постоянной уравнения Клапейрона (к которому сводится уравнение Ван-дер-Ваальса в предельном случае $\lim \vartheta = \infty$, то последнее соотношение играет роль контрольного соотношения уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{RT_\kappa}{P_\kappa \vartheta_\kappa} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (323г)$$

Уравнения состояния реальных газов

№ п/п	Автор и дата	Уравнения состояния реальных газов
1	Бойль (1662 г. - Мариотт (1676г.)	1. Группа I. Уравнения состояния реальных газов: $P\vartheta = f(t)$
2	Гей Люссак (1802г.)	$\frac{1}{\vartheta_0} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_P = \alpha_0 = \text{const}$
3	Клапейрон (1834г.)	$\frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{\vartheta} = \beta_0 = \text{const}$ $P\vartheta = RT$
4	Дюпре (1864 г.)	2. Группа II. Предпосылки: $C_{\vartheta} = C_{\vartheta}(T)$; $C_P = C_P(T)$ Уравнение состояния: $(P + a)(\vartheta - b) = CT$ $P(\vartheta - b) = RT$; b – объем молекул ($b > 0$)
5	Гири (1865г.)	$(P + a)(\vartheta - b) = RT$; a – внутреннее давление ($a > 0$)
6	Тумлирц (1899г.)	$P\vartheta = RT - CP$; $C = \text{const} > 0$
7	Цейнер (1867г.)	3. Группа III-1. Предпосылка: $C_P = C_P(T)$ Уравнение состояния: $\vartheta = Tf_1(P) + f_0(P)$ $P\vartheta = RT - CP^n$; $C = \text{const}$
8	Рей	$P\vartheta = RT + P(\alpha T + \beta)$; $\alpha, \beta = \text{const}$
9	Джоуль и Томсон (1862г.)	4. Группа III-2. Предпосылка: $(C_P D_i) - \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_t = \psi(T)$. Уравнение состояния: $\frac{\vartheta}{T} = f(P) + \psi(T)$ или $\vartheta = Tf_1(P) + f_0(T)$ $P\vartheta = RT - \frac{CP}{T^2}$; $C = \text{const}$
10	Каллендар (1901г.)	$P(\vartheta - b) = RT - \frac{CP}{T^n}$; $n, b, C = \text{const}$
11	Риттер (1846г.)	5. Группа IV. Предпосылка: $C_{\vartheta} = C_{\vartheta}(T)$ Уравнение состояния: $P = Tf_1(\vartheta) + f_0(\vartheta)$ $P = RT\gamma - a\gamma^2$ или $\left(P + \frac{a}{\vartheta^2} \right) \vartheta = RT$
12	Ван-дер-Ваальс (1873 – 1911г.)	1) $\left(P + \frac{a}{\vartheta^2} \right) (\vartheta - b) = RT$; $a, b = \text{const}$ (1873г.)

№ п/п	Автор и дата	Уравнения состояния реальных газов
13	Больцман (1898 г.)	$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau \dots \frac{RT_{\kappa}}{P\vartheta_{\kappa}} = \frac{8}{3} = 2,67.$ $2) \left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - f) = RT$ $f = b \left(1 - \alpha_1 \frac{b}{\vartheta} + \alpha_2 \frac{b^2}{\vartheta^2}\right) = f(\vartheta) \quad (1901 \text{ г.})$ $f = b \left(1 - \alpha \frac{b}{\vartheta}\right)^n = f(\vartheta) \quad (1911 \text{ г.})$
14	Дитеричи (1899г.)	$\left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - f_1) = RT(1 + f_2)$ $1) f_1 = b - \frac{17}{32} \frac{b^2}{\vartheta^2}; \quad f_2 = 1$ $2) f_1 = b - \frac{3}{8} \frac{b^2}{\vartheta^2}; \quad f_2 = 1$ $3) f_1 = \frac{1}{3} b; \quad f_2 = 1 + \frac{2}{3} \frac{b}{\vartheta} + \frac{7}{24} \frac{b^2}{\vartheta^2}$
15	М. Планк (1908г.)	$\left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - b)RT; \quad a, b = \text{const}$
16	Клаузиус (1880 г.)	$P + \frac{a}{\vartheta^2} = -\frac{RT}{b} \ln\left(1 - \frac{b}{\vartheta}\right)$
6. V-I. Уравнения состояния типа уравнения Ван-дер-Ваальса (12) с переменными коэффициентами: $(P + f_1)(\vartheta - f_2) = RT; \quad f_i = f_i(T, \vartheta)$		
16	Клаузиус (1880 г.)	$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{f}{(\vartheta + c)^2};$ $1) f = \frac{a}{T}; \quad 2) f = \frac{a}{T^n} - b$
17	Ван-дер-Ваальс (1880 г.)	$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{ae^x}{(\vartheta + c)^2}; \quad x = \frac{T_{\text{кр}}}{T} - 1$
18	Дитеричи (1898 г.)	$P = \frac{RTe^{-x}}{\vartheta - b}; \quad x = \frac{a}{R\vartheta T^n}$
19	Бертелло (1900 г.)	$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{a}{T\vartheta^2}$

№ п/п.	Автор и дата	Уравнения состояния реальных газов
20	Шульце (1916 г.)	$P = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{a}{\vartheta^2 T^n}$
21	Вукалович и Новиков (1939 г.)	$P = \frac{RT}{\vartheta - b} \left(1 - \frac{C}{\vartheta T^n} \right) - \frac{a}{\vartheta^2}$
7. Группа V-2. Уравнения различного типа		
22	Камерлинг-Оннес (1912 г.)	$P\vartheta = f(T) + \sum_{k=1,2,4,6,8} \frac{f_k(T)}{\vartheta^k}$
23	А. Воль (1936г.)	$P(\vartheta - b) = RT + \sum_{k=1,2,3,4} \frac{f_k(T)}{(\vartheta - b)^k}$
24	Майер-Боголюбов (1937-1940 гг.)	$P\vartheta = RT \left(1 - \sum_{k+1} \frac{k}{k+1} \frac{B_k}{\vartheta^k} \right); \quad B_k = B_k(T)$
25	Якоб, Эйхельберг, Молье, И. Кох (1920 -1937гг.)	$P\vartheta = RT - \sum \frac{c_k p^m}{T^n}; \quad m, n > 0$

Это контрольное соотношение не подтверждается опытом; ближе к действительности следующее значение критического коэффициента (константа Юнга, 1892г.):

$$\frac{RT_k}{P_k \vartheta_k} \approx 3,8 \pm 0,7. \quad (323д)$$

Возможность исключения коэффициентов (a, b, R) в приведенных уравнениях (323) не является свойством, характерным только для уравнения Ван-дер-Ваальса; этим же свойством обладает всякое уравнение состояния, включающее не свыше трех констант (по числу эквивалентных характеристик критического состояния: P_k, T_k, ϑ_k).

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

49. ЭНТРОПИЙНЫЕ ДИАГРАММЫ

Энтропийными диаграммами ($Z - S$) называются такие диаграммы, в которых по одной из осей измеряется энтропия (ось S , горизонтальная ось абсцисс), а по другой — какая-либо Z — функция состояния тела, например, $Z = T, U, I, APV$ и т. п. (ось Z — вертикальная ось ординат).

Энтропийные диаграммы получили широкое распространение в исследованиях процессов изменения состояния сжимаемых тел, главным образом в исследованиях термодинамических процессов изменения состояния жидкостей, паров и газов.

Знак теплообмена подвод (или отвод тепла) в процессах изменения состояния тел определяется знаком изменения энтропии:

$$\delta Q = T dS.$$

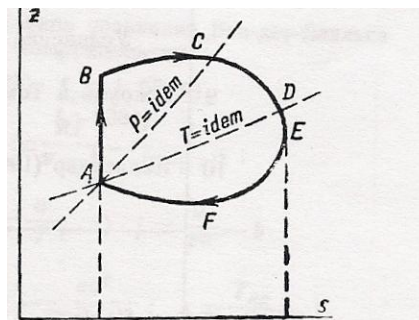
Подвод тепла соответствует возрастанию энтропии, т. е. процессам, направленным вправо в энтропийных диаграммах ($dS > 0$, участок $BCDE$, фиг. 45).

Отвод тепла соответствует уменьшению энтропии, т. е. процессам, направленным влево в энтропийных диаграммах ($dS < 0$, участок EFA , фиг. 45).

Моменты перемены знака теплообмена есть адиабатические точки — точки касания вертикалей к контуру изображения процесса в энтропийных диаграммах (точка E на диаграмме фиг. 45).

Адибаты характеризуются равенством нулю приведенного теплообмена $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0$, а в случае равновесных систем также и неизменным значением энтропии: $dS = 0$ или $S = idem$; адибаты равновесных систем (изоэнтропы) изображаются вертикальными линиями в прямоугольной системе координат $Z - S$ (участок AB на диаграмме фиг. 45).

Адиабатические процессы изменения состояния рабочих тел могут протекать в реальных условиях с участием внутреннего теплообмена ($\delta Q^{**} \neq 0$), но при этом



Фиг. 45. Энтропийная диаграмма $Z - S$

должен быть осуществлен внешний отъем тепла, компенсирующий внутренний теплообмен ($\delta Q^* = -\delta Q^{**}$).

В обратимых адиабатических процессах всякий теплообмен исключен ($\delta Q^* = 0$; $\delta Q^{**} = 0$).

Энтропийные диаграммы обычно строятся для единицы количества вещества ($z = s$; $z = T, i, u \dots$), причем на всякой энтропийной диаграмме нанесены в виде сетки линии постоянных температур (изотермы $i = idem$), линии постоянных давлений (изобары $P = idem$) и — реже — линии постоянных удельных объемов (изохоры $\vartheta = idem$).

Построения энтропийных диаграмм $T - s$, $i - s$ и т. п. осуществляются на основе дифференциальных соотношений термодинамики (§ 39, 47).

В любом термодинамическом процессе количество тепла ($q_{1,2} = q_{1,2}^* + q_{1,2}^{**}$) определяется как произведение средней абсолютной температуры процесса (T_m) и разности граничных значений энтропии (координаты $z - s$):

$$q_{1,2} = \int_1^2 T ds = T_m \int_1^2 ds = T_m(s_2 - s_1) \quad (324)$$

Средняя абсолютная температура процесса (T_m) может быть вычислена лишь приближенно:

$$\delta q = T ds = C_n dT; \quad (a)$$

$$q_{1,2} = \int_1^2 C_n dT = C_{nm} \int_1^2 dT = C_{nm}(T_2 - T_1) \quad (б)$$

$$q_{1,2} = \int_1^2 T ds = T_m \int_1^2 ds = T_m \int_1^2 C_n \frac{dT}{T} = C_{mn} T_m \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (в)$$

Сравнивая последние выражения (б), (в) приходим к выводу, что если истинная теплоемкость процесса C_n есть величина стабильная ($C_{nm} = C_{mn}$), то средняя абсолютная температура любого термодинамического процесса (T_m) может быть рассматриваема как средняя логарифмическая (табл. 9):

$$T_m = \frac{C_{nm}}{C_{mn}} \cdot \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \approx \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = \chi \sqrt{T_1 T_2}. \quad (325)$$

Погрешность полученного результата (325) измеряется степенью отклонения от единицы величины соотношения средних теплоемкостей C_{nm} и C_{mn} различие которых заключается лишь в характере усреднения: C_{nm} усредняется по температуре, C_{mn} — по логарифму абсолютной температуры.

Данные о теплообмене в термодинамических процессах ($q_{1,2} = q_{1,2}^* + q_{1,2}^{**} = T_m \Delta s$) используются для вычисления работ — потенциальной ($Aw_{1,2} = Aw_{1,2}^* + q_{1,2}^{**}$) и

термодинамической ($Al_{1,2} = Al_{1,2}^* + q_{1,2}^{**}$) — или характеристик конечного состояния рабочего вещества ($i_2, u_2, \dots$) из соответствующих уравнений первого начала термодинамики для простых тел (§ 12):

$$q_{1,2} = i_2 - i_1 + Aw_{1,2} = u_2 - u_1 + Al_{1,2} \quad (326)$$

$$q_{1,2}^* = i_2 - i_1 + Aw_{1,2}^* = u_2 - u_1 + Al_{1,2}^* \quad (326 \text{ а})$$

Например, если из некоторого исходного состояния (1) осуществляется *адиабатический* процесс ($\delta q = 0$; $Aw_{1,2} = h_t = i_1 - i_2$), то конечное состояние рабочего вещества характеризуется в диаграмме $i - s$ точкой (2), в которой пересекаются рассматриваемая адиабата ($s = s_1 = idem$) и изобара конечного противодавления ($P_2 = idem$), а если осуществляется процесс *внешнеадиабатический* ($\delta q^* = 0$; $Aw_{1,2}^* = h_t - q_{1,2}^{**} = i_1 - i_2$), то конечное состояние рабочего вещества характеризуется в диаграмме $i - s$ точкой (2), определяемой координатами $P_2' = P_2$ и $i_2' = i_2 + q_{1,2}^{**}$ (фиг. 46).

50. ИСТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ, ПАРОВ И ГАЗОВ

Процессы истечения сплошных масс — жидкостей, паров и газов — являются процессами быстрых изменений состояния вещества вдоль оси потока и во всех точках его поперечных сечений. В этих условиях достигают заметной величины нарушения термодинамического равновесия (например, нарушения теплового равновесия между жидкостью и паром для насыщенных паров, неравномерность распределения давлений и температур в поперечных сечениях потока и т. п.).

Термодинамическая теория истечения жидкостей, паров и газов предполагает, что теоретические процессы истечения являются процессами обратимыми и неизменно характеризуются существованием термодинамического равновесия в поперечных сечениях потока.

а) Общие соотношения

При перемещении жидкостей, паров и газов из области одного давления (P_1) в области другого давления (P_2) потенциальная работа $w_{1,2}$ в термодинамических процессах обращается на повышение кинетической энергии потока и изменение высоты его центра тяжести (§ 2, термин XII):

$$\delta w = -\vartheta dP = d\left(\frac{c^2}{2g_n}\right) + \frac{g}{g_n} dz;$$

$$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = \frac{c_A^2}{2g_n} - \frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n} (z_2 - z_1).$$

Абсолютная линейная скорость истечения:

$$c_A = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)} \quad (327)$$

Абсолютная линейная скорость истечения (c_A) характеризует удельную кинетическую энергию потока жидкости (кинетическая энергия поступательного и вращательного движения потока, отнесенная к единице количества жидкости, например 1 кг):

$$e_A = \frac{c_A^2}{2g_n} = \frac{c_1^2}{2g_n} + w_{1,2} + \frac{g}{g_n}(z_1 - z_2). \quad (327 \text{ а})$$

Вводим понятие *весовой скорости* потока как величины отношения секундного расхода жидкости к поперечному сечению потока (γ — удельный вес жидкости в сечении f , в котором измерены c , z и P):

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f} = u = c\gamma. \quad (328)$$

Составляющие линейной скорости и удельной кинетической энергии потока (c , e), соответствующие определению весовой скорости (u):

$$e = \frac{c^2}{2g_n}; \quad (328 \text{ а})$$

$$\frac{c}{c_A} = \sqrt{\frac{e}{e_A}} = \sigma_A. \quad (328 \text{ б})$$

Например, если проекции абсолютной скорости потока по осям пространственной системы координат (x, y, z) связаны соотношениями $c_y = m_{xy}c_x$ и $c_z = m_{xz}c_x$, то должно быть принято:

$$c_A^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = c_x^2(1 + m_{xy}^2 + m_{xz}^2)$$

и далее:

$$\frac{c_x}{c_A} = \frac{1}{\sqrt{1 + m_{xy}^2 + m_{xz}^2}} = \sigma_{xA}.$$

В результате сопоставления основных определений (327) — (328) приходим к следующему общему выражению теоретической весовой скорости потока жидкости (несжимаемые и сжимаемые жидкости — капельные жидкости, пары и газы):

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f_2} = u_2 = \sigma_A c_A \gamma_2 = \sigma_A \gamma_2 \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)}. \quad (329)$$

В дальнейшем предполагается, что расход жидкости определяется значением скорости в одном направлении ($c = u/\gamma$), причем величина отношения этой составляющей к абсолютной скорости истечения ($\sigma_A = c/c_A$) в общем случае может быть не равна единице ($\sigma_A \gtrless 1$).

б) Истечение несжимаемых жидкостей

Основное условие — удельный вес жидкости есть величина постоянная:

$$\gamma = \frac{1}{\vartheta} = \text{const.} \quad (\text{a})$$

Потенциальная работа теоретического процесса истечения (табл. 10, процесс $\vartheta = \text{idem}$):

$$w_{1,2} = - \int_1^2 \vartheta dP = - \vartheta \int_1^2 dP = \vartheta(P_1 - P_2) = \frac{P_1 - P_2}{\gamma}. \quad (\text{б})$$

Исходное выражение абсолютной скорости истечения несжимаемой жидкости:

$$c_A = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)} = \sqrt{c_1^2 + 2g_n \frac{P_1 - P_2}{\gamma} + 2g(z_1 - z_2)}. \quad (\text{в})$$

Начальная скорость (c_1) может быть рассматриваема как абсолютная скорость истечения от некоторого приведенного исходного состояния покоящейся жидкости ($P_0, z_0 = z_2$ и $c_0 = 0$) до заданного состояния (P_1, z_1):

$$c_1 = \sqrt{2g_n \frac{P_0 - P_1}{\gamma} + 2g(z_2 - z_1)}. \quad (\text{г})$$

Соответственно может быть преобразовано выражение абсолютной скорости истечения несжимаемой жидкости:

$$c_A = \sqrt{2g_n \frac{P_0 - P_2}{\gamma}}. \quad (\text{д})$$

Влияние начальной скорости (c_1) может быть исключено также по уравнению неразрывности потока жидкости (f_1 — величина начального сечения, в котором измерены P_1 и c_1 ; f_2 — величина сечения, в котором измерены P_2 и c_A):

$$\frac{G_{\text{сек}}}{\gamma} = \sigma'_A c_1 f_1 = \sigma_A c_A f_2; \quad (\text{е})$$

$$c_1 = \frac{\sigma_A f_2}{\sigma'_A f_1} c_A. \quad (\text{ж})$$

Соответственно формулируются расчетные выражения теоретических значений линейной и весовой скоростей и секундного расхода при истечении несжимаемых жидкостей (μ_0 — приведенный теоретический коэффициент расхода):

$$c_A = \sqrt{2g_n \frac{P_0 - P_2}{\gamma}} = \frac{\mu_0}{\sigma_A} \sqrt{2g_n \frac{P_0 - P_2}{\gamma}}; \quad (330)$$

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f_2} = u_2 = \sigma_A c_A \gamma = \sigma_A \sqrt{2g_n \gamma (P_0 - P_2)} = \mu_0 \sqrt{2g_n \gamma (P_0 - P_2)}; \quad (330 \text{ а})$$

$$P_0 = P_1 + \frac{\gamma c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n} (z_1 - z_2) \gamma; \quad (330 \text{ б})$$

$$P_2 = P_1 + \frac{g}{g_n} (z_1 - z_2) \gamma; \quad (330 \text{ в})$$

$$\mu_0 = \frac{\sigma_A}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_A} \frac{f_2}{f_1} \right)^2}} \quad (330 \text{ г})$$

Выражения линейной и весовой скоростей в зависимости от приведенного начального давления (P_0) используются при наличии заданных значений начальной скорости истечения (c_1), а выражения тех же величин в зависимости от условного начального давления, приведенного к уровню конечного сечения потока (P_z) — при наличии заданного соотношения сечений потока ((f_2/f_1)), в которых измерены соответствующие истинные давления (P_2, P_1). Следует отметить, что по мере снижения конечного давления истечения ($P < P_1$) линейная (c) и весовая (u) скорости истечения несжимаемых жидкостей, а отсюда и расход в единицу времени ($G_{\text{сек}} = uf$), неизменно возрастают.

в) Истечение сжимаемых жидкостей

Теоретический процесс истечения сжимаемых жидкостей (капельные жидкости, пары и газы) обычно рассматривается как процесс адиабатический ($\delta q = 0$). Выражение первого начала термодинамики для адиабатического процесса показывает (§ 12), что потенциальная работа адиабатического истечения ($Aw_{1,2}$) равна адиабатическому перепаду теплосодержаний ($h_t = i_1 - i_2$, фиг. 46):

$$\delta q = di - A \vartheta dP = di + A \delta w = 0; \quad (a)$$

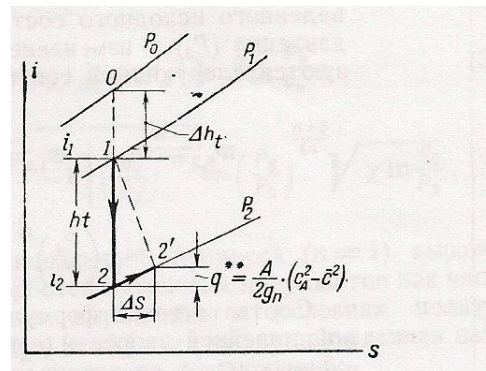
$$Aw_{1,2} = - \int_1^2 di = (i_1 - i_2)_s = h_t. \quad (б)$$

Соответственно формулируется исходное выражение абсолютной скорости адиабатического истечения сжимаемой жидкости:

$$c_A = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)} = \sqrt{c_1^2 + \frac{2g_n}{A} h_t + 2g(z_1 - z_2)}. \quad (\text{в})$$

Начальная скорость истечения (c_1) может быть рассматриваема как абсолютная скорость адиабатического истечения от некоторого приведенного исходного состояния покоящейся жидкости ($P_0, z_0 = z_2$ и $c_0 = 0$) до заданного начального состояния (P_1, z_1); в диаграмме $i - s$ (фиг. 46) приведенная точка P_0, ϑ_0, i_0 расположена на адиабате рассматриваемого процесса адиабатического истечения на расстоянии Δh_t от заданного исходного состояния P_1, ϑ_1, i_1 :

$$c_1 = \sqrt{\frac{2g_n}{A} h_t + 2g(z_2 - z_1)}. \quad (\text{г})$$



Фиг. 46. Адиабатическое истечение жидкостей, паров и газов (0 — 1 — 2).

Потенциальная работа адиабатического истечения (табл. 10) от приведенного исходного состояния (P_0, ϑ_0) до заданного конечного давления (P_2):

$$w_{0,2} = w_{0,1} + w_{1,2} = \frac{1}{A} (h_t + \Delta h_t) = \frac{\bar{k}}{\bar{k}-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{\bar{k}-1}{\bar{k}}} \right]. \quad (\text{д})$$

Отсюда выражения абсолютной линейной скорости (c_A) при адиабатическом истечении сжимаемых жидкостей:

$$c_A = \sqrt{\frac{2g_n}{A} (h_t + \Delta h_t)} = \sqrt{2g_n \frac{\bar{k}}{\bar{k}-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0} \right)^{\frac{\bar{k}-1}{\bar{k}}} \right]}, \quad (331)$$

$$\Delta h_t = \frac{Ac_1^2}{2g_n} + \frac{Ag}{g_n}(z_1 - z_2), \quad (331 \text{ а})$$

$$\sqrt{\frac{2g_n}{A}} = \sqrt{2 \cdot 9,80665 \cdot 427} = 91,51 \text{ м/сек (кг/ккал)}^{\frac{1}{2}} \quad (331 \text{ б})$$

Конечное значение удельного веса сжимаемой жидкости в условиях рассматриваемого адиабатического истечения (из уравнения адиабаты как политропы с переменным показателем — § 17):

$$\gamma_2 = \frac{1}{\vartheta_2} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \frac{1}{\vartheta_0} = \frac{P_2}{P_0} \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \frac{1}{\vartheta_0}. \quad (331 \text{ в})$$

В наиболее общем случае *политропического* истечения сжимаемых жидкостей выражение потенциальной работы от приведенного исходного состояния (P_0, ϑ_0) до заданного конечного давления (P_2) и изменение удельного веса жидкости характеризуются следующими соотношениями (табл. 10):

$$w_{0,2} = w_{0,1} + w_{1,2} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}} \right];$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\vartheta_2} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} \frac{1}{\vartheta_0} = \frac{P_2}{P_0} \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{m-1}{m}} \frac{1}{\vartheta_0}.$$

Соответственно формулируются основные уравнения абсолютной линейной скорости (c_A), весовой скорости (u) и теоретического расхода ($G_{\text{сек}}$) в условиях политропического процесса истечения:

$$c_A = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)} = \sqrt{2g_n \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}} \right]}; \quad (332)$$

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f_2} = u_2 = \sigma_A c_A \gamma_2 = \sigma_A \lambda \sqrt{\frac{\bar{n}}{\bar{n}-1} \frac{m-1}{m}} \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}; \quad (332 \text{ а})$$

$$\lambda = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} \sqrt{\frac{m-1}{m} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}} \right]} = \frac{P_2}{P_0} \sqrt{\frac{m-1}{m} \left[\left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right]} \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{m-1}{m}} \quad (332 \text{ б})$$

Положение приведенной начальной точки (P_0, ϑ_0) определяется

из выражений потенциальной работы:

$$\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 = \frac{1}{P_1 \vartheta_1} \frac{\bar{n}-1}{\bar{n}} \left[\frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n} (z_1 - z_2) \right]; \quad (332 \text{ в})$$

$$P_0 \vartheta_0 = P_1 \vartheta_1 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}} \quad (332 \text{ г})$$

Политропа с постоянным показателем ($n = \bar{n} = m$):

$$c_A = \sqrt{2g_n \frac{n}{n-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{n-1}{n}} \right]} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{n-1}{4n}} \sqrt{2g_n \chi P_0 \vartheta_0 \ln \frac{P_0}{P_2}}; \quad (333)$$

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f_2} = u_2 = \sigma_A c_A \gamma_2 = \sigma_A \lambda \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}; \quad (333 \text{ а})$$

$$\lambda = \frac{P_2}{P_0} \sqrt{\frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{n+3}{4n}} \sqrt{\chi \ln \frac{P_0}{P_2}}. \quad (333 \text{ б})$$

В условиях изопотенциального процесса ($n = 1$) выражения линейной и весовой скоростей истечения получаются как частные случаи соответствующих выражений в условиях политропы с постоянным показателем ($n = 1$; $\chi = 1$), а приведенная начальная точка (P_0, ϑ_0) определяется из соотношений:

$$\ln \frac{P_0}{P_1} = \frac{1}{P_1 \vartheta_1} \left[\frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n} (z_1 - z_2) \right]; \quad (333 \text{ в})$$

$$P_0 \vartheta_0 = P_1 \vartheta_1. \quad (333 \text{ г})$$

Расчетные уравнения политропического истечения сжимаемых жидкостей (332) – (333) могут быть распространены на адиабатические процессы истечения путем соответствующей замены показателей ($n = k$; $\bar{n} = \bar{k}$ и $m = \kappa$).

Исследования выражений весовой скорости политропического и адиабатического истечения сжимаемых жидкостей (332 б) и (333 б) приводят к выводу, что весовая скорость обращается в нуль дважды: при соотношениях $P_2/P_0 = 1$ и $P_2/P_0 = 0$. Дело в том, что весовая скорость равна произведению линейной скорости и удельного веса ($u = c\gamma$), причем в начальный момент истечения $P_2/P_0 = 1$ обращается в нуль первый множитель ($c = 0$), а при истечении в вакуум $P_2/P_0 = 0$ обращается в нуль второй множитель ($\gamma = 0$). Между этими граничными нулевыми значениями весовая скорость истечения сжимаемых жидкостей достигает наибольшего значения при критическом значении противодавления

$$P_{кр} = \beta P_0; \quad u_{кр} = u_{\max} \quad (\text{фиг.47}).$$

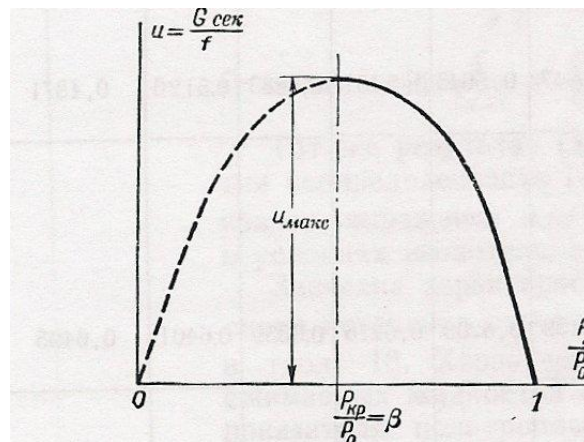
Полный расход в единицу времени ($G_{сек}$), в силу неразрывности потока, имеет одну и ту же величину во всех сечениях вдоль оси потока; следовательно, наибольшая весовая скорость ($u_{кр} = u_{\max}$) всегда устанавливается в самом узком сечении сопла (горловина сопла $f_{кр} = f_{\min}$).

При истечении сжимаемых жидкостей следует различать *три режима* истечения: докритический, критический и закритический (табл. 17), причем в качестве определяющего признака может быть принята величина отношения наружного давления (давление среды, куда происходит истечение — $P_{нар}$) к приведенному начальному давлению (P_0).

Условие достижения наибольшего значения весовой скорости истечения в общем случае политропического истечения:

$$u = \sigma_A \sqrt{2g_n \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1} \frac{P_0}{\vartheta_0} (1-\tau) \tau^{\frac{2}{m-1}}} = \text{максимум}; \quad (\text{a})$$

$$\tau = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{m-1}{m}}. \quad (\text{б})$$



Фиг. 47. Зависимость теоретической весовой скорости истечения от соотношения давлений потока до и после расширения.

Если показатель политропы есть величина постоянная ($n = \bar{n} = m$), то исходное условие достижения наибольшего значения весовой скорости истечения (а) может быть упрощено ($\sigma_A = \text{const}$):

$$(1-\tau) \tau^{\frac{2}{n-1}} = \tau^{\frac{2}{n-1}} - \tau^{\frac{2}{n-1}+1} = \text{максимум}; \quad (\text{в})$$

$$\frac{d}{d\tau} \left[(1 - \tau) \tau^{\frac{2}{n-1}} \right] = \frac{2}{n-1} \tau^{\frac{2}{n-1}-1} - \left(\frac{2}{n-1} + 1 \right) \tau^{\frac{2}{n-1}} = 0. \quad (г)$$

Отсюда, после сокращения общего множителя $\tau^{\frac{2}{n-1}}$, находим критическое значение характеристики политропического расширения сжимаемых жидкостей при истечении ($\tau_{кр}$) и далее — критическое соотношение давлений (β), критическое соотношение плотностей (b_{γ}^*) и критическое значение характеристики расхода $\lambda_{кр}$:

$$\tau_{кр} = \frac{(P\vartheta)_{кр}}{(P\vartheta)_0} = \frac{2}{n+1}; \quad (334)$$

$$\beta = \frac{P_{кр}}{P_0} = \tau_{кр}^{\frac{n}{n-1}} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{\frac{n}{n-1}}; \quad (334а)$$

Таблица 17

Режимы истечения сжимаемых жидкостей

Определяющий признак	$P_{нар} > \beta P_0$	$P_{нар} = \beta P_0$	$P_{нар} < \beta P_0$
Режим истечения	Докритический	Критический	Закритический
Давление в наименьшем сечении сопла	$P_2 = P_{нар} > \beta P_0$	$P_2 = P_{нар} = \beta P_0$	$P_2 = \beta P_0 > P_{нар}$
Весовая скорость в наименьшем сечении сопла ($\bar{n} = m$)	$u = \sigma_A \lambda \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}$	$u = u_{кр} = \sigma_A \lambda_{кр} \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}$	$u = u_{кр} = \sigma_A \lambda_{кр} \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}$

$$b_{\gamma}^* = \frac{\gamma_{кр}}{\gamma_0} = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_{кр}} = \frac{(P\vartheta)_0}{(P\vartheta)_{кр}} \frac{P_{кр}}{P_0} = \frac{\beta}{\tau_{кр}} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (334 б)$$

$$\lambda_{кр} = \beta \sqrt{\frac{n}{n-1} \left(\frac{1}{\tau_{кр}} - 1 \right) \frac{1}{\tau_{кр}}} = \frac{\beta}{2} \sqrt{n(n+1)}. \quad (334 в)$$

Сопоставляем критические значения характеристики расхода сжимаемых жидкостей в условиях политропы с постоянным показателем (333 б), (334):

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{\beta}{2} \sqrt{n(n+1)} = \beta^{\frac{n+3}{4n}} \sqrt{\chi \ln \frac{1}{\beta}}.$$

В частности, для изопотенциального процесса ($n = 1$; $\chi = 1$) может быть соответственно принято:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{n=1} = \beta_{n=1} \sqrt{\ln \frac{1}{\beta_{n=1}}}.$$

Отсюда:

$$\ln \frac{1}{\beta_{n=1}} = \frac{1}{2}; \quad \beta_{n=1} = \sqrt{2} (\lambda_{\text{кр}})_{n=1} = \frac{1}{\sqrt{e}}. \quad (334 \text{ г})$$

Тот же результат (334 г) может быть получен путем раскрытия неопределенности ($-\ln \frac{1}{\beta_{n=1}} = 0 \cdot \infty$), к которой сводится основное выражение критического соотношения давлений (334 а) в условиях изопотенциального процесса ($n = 1$).

Значения характеристик критического режима политропического истечения сжимаемых жидкостей ($\beta, b_{\gamma}^*, \lambda_{\text{кр}}$) приведены в табл. 18. Характеристики критического режима истечения сжимаемых жидкостей определяются в зависимости от величины показателя политропического процесса истечения (n); в условиях адиабатического истечения характеристики критического режима определяются в зависимости от среднего значения показателя адиабаты ($n = k$).

Путем подстановки характеристик критического режима истечения (334) в общие уравнения истечения сжимаемых жидкостей в условиях политропы с постоянным показателем (333) находим выражения линейной (c_A^*) и весовой ($u_{\text{кр}}$) скоростей истечения в момент достижения критического режима ($P_{\text{кр}} = \beta P_0$):

$$c_A^* = \sqrt{2 g_n \frac{n}{n+1} P_0 \vartheta_0} = \sqrt{g_n n (P\vartheta)_{\text{кр}}}; \quad (335)$$

$$\frac{G_{\text{сек}}}{f_{\text{кр}}} = u_{\text{кр}} = \sigma_A \psi_{\text{кр}} \sqrt{\frac{P_0}{\vartheta_0}} = \sigma_A \lambda_{\text{кр}} \sqrt{2 g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}} = \sigma_A \beta \sqrt{g_n \frac{n(n+1)}{2} \frac{P_0}{\vartheta_0}} \quad (336)$$

В условиях весьма высоких значений показателя политропы или адиабаты (например, в случае несжимаемой жидкости $n = k = \infty$) характеристики критического режима имеют следующие предельные значения:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tau_{\text{кр}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(P\vartheta)_{\text{кр}}}{(P\vartheta)_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2}{n+1} = 0; \quad (337)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \ln b_{\gamma}^* = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n+1} \ln \frac{2}{n+1} = 0; \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \ln b_{\gamma}^* = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\gamma_{\text{кр}}}{\gamma_0} = 1; \quad (337 \text{ а})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \beta = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{P_{кр}}{P_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \tau_{кр} b_{\gamma}^* = 0; \quad (337 \text{ б})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_{кр} = \lim_{n \rightarrow \infty} b_{\gamma}^* \sqrt{\frac{n}{n+1}} = 1. \quad (337 \text{ в})$$

Таблица 18

Характеристики критического истечения сжимаемых жидкостей

Показатель политропы n	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	$\frac{5}{3} = 1,666 \dots$
Соотношение давлений $\beta = \frac{P_{кр}}{P_0} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}$	0,60653	0,5847	0,5645	0,5457	0,5283	0,5120	0,4871
Соотношение плотностей $b_{\gamma}^* = \frac{\gamma_{кр}}{\gamma_0} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}}$	0,60653	0,6139	0,6209	0,6276	0,6339	0,6401	0,6495
Характеристика расхода $\lambda_{кр} = \frac{\beta}{2} \sqrt{n(n+1)}$ $\psi_{кр} = \lambda_{кр} \sqrt{2g_n} \left(\frac{\text{м}}{\text{сек}^2} \frac{\text{кг}}{\text{кг}}\right)^{\frac{1}{2}}$	0,42888 1,8994	0,4443 1,9677	0,4586 2,0309	0,4718 2,0896	0,4842 2,1443	0,4957 2,1955	0,5135 2,2741

Это значит, что в условиях весьма высоких значений показателя политропы или адиабаты наибольшие весовые скорости истечения ($u_{кр} = u_{\text{макс}}$) достигаются лишь в случае истечения в вакуум ($P_{кр} = \beta P_0 = 0$), т. е. существование критического режима в условиях весьма высоких значений показателя процесса истечения ($n = \infty$ или $k = \infty$) исключается в той же мере, как и в случае истечения несжимаемых жидкостей ($\gamma = \text{const}$).

В исследовании критического режима истечения сжимаемых жидкостей процесс истечения может быть рассматриваем как любой термодинамический процесс (политропа с переменным показателем), характеризуемый в каждый момент истечения значением истинного показателя политропы (n):

$$-\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = n; \quad (a)$$

$$\frac{dP}{d\gamma} = \frac{dP}{d\left(\frac{1}{\vartheta}\right)} = -\vartheta^2 \frac{dP}{d\vartheta} = nP\vartheta. \quad (б)$$

В момент достижения наибольшей (критической) весовой скорости ($u = c\gamma = \sigma_A c_A \gamma$) производная весовой скорости по удельному весу жидкости обращается в нуль:

$$\frac{du}{d\gamma} = \frac{d}{d\gamma}(c\gamma) = \gamma \frac{dc}{d\gamma} + c = 0. \quad (в)$$

Отсюда:

$$\frac{dc}{d\gamma} = -\frac{c}{\gamma}. \quad (г)$$

Из общего уравнения истечения как уравнения распределения потенциальной работы находим для всякого горизонтального участка ($gdz = 0$):

$$\frac{1}{\sigma_A^2} \frac{cdc}{g_n} = d\left(\frac{c_A^2}{2g_n}\right) = -\vartheta dP = -\frac{dP}{\gamma}. \quad (д)$$

Сопоставляем полученные результаты (б), (г), (д) в условиях критического режима:

$$-\frac{dc}{d\gamma} = \frac{c}{\gamma} = \frac{\sigma_A^2 g_n}{c\gamma} \frac{dP}{d\gamma} = \frac{\sigma_A^2 g_n}{c\gamma} nP\vartheta; \quad (е)$$

$$\frac{c^2}{\sigma_A^2} = c_A^2 = g_n \frac{dP}{d\gamma} = g_n nP\vartheta. \quad (ж)$$

Тот же результат получается при исследовании производной весовой скорости по давлению ($du/dP = 0$).

Соответственно формулируются выражения наибольшей весовой скорости ($u_{кр} = u_{\max}$) и абсолютной линейной скорости (c_A^*) в любом процессе истечения сжимаемых жидкостей (n – истинный показатель политропы в момент достижения критического режима; $\rho = \gamma/g_n$ – плотность потока в момент достижения критического режима):

$$c_A^* = (c_A)_{кр} = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}} = \sqrt{g_n \frac{dP}{d\gamma}} = \sqrt{g_n nP\vartheta}; \quad (338)$$

$$u_{кр} = u_{\max} = \sigma_A c_A^* \gamma = \sigma_A \sqrt{g_n n \frac{P}{\vartheta}}. \quad (338 а)$$

Критическая линейная скорость адиабатического истечения $s = idem; n = k$ есть скорость звука $c_A^* = a^*$ и, соответственно, закритический режим ($P < \beta P_0$) в условиях адиабатического истечения сжимаемых жидкостей называется *сверхзвуковым режимом*:

$$a^* = (c_A^*)_s = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{g_n k P \vartheta} = \sqrt{\frac{2g_n}{A} (h_t + \Delta h_t)_{кр}}. \quad (339)$$

Идеальные газы ($P\vartheta = RT$):

$$a^* = \sqrt{g_n k R T}. \quad (339 \text{ а})$$

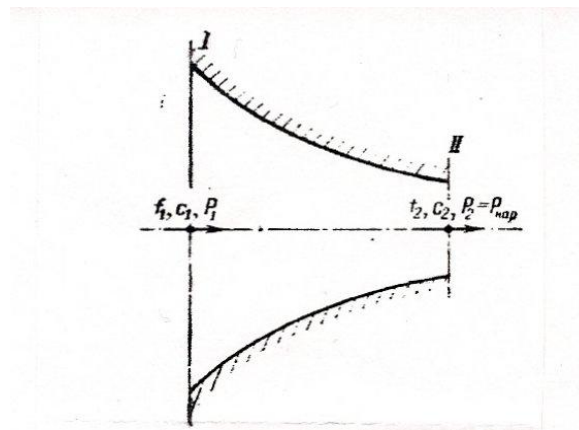
Несжимаемые жидкости ($k = \infty$):

$$a^* = \infty. \quad (339 \text{ б})$$

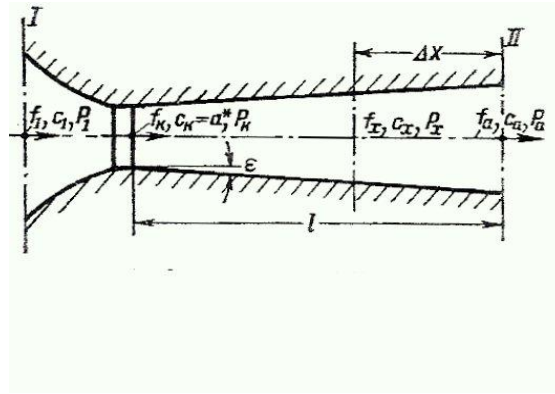
В условиях истечения насыщенных паров весьма малых давлений и паросодержаний ($\lim x = 0$) показатель адиабаты и скорость звука снижаются до весьма малых величин.

При истечении несжимаемых жидкостей применяются *суживающиеся* сопла (фиг. 48), так как весовая скорость истечения несжимаемой жидкости монотонно возрастает по мере снижения давления потока жидкости ($P_2 < P_1$; $f_2 < f_1$).

Диаграмма изменений теоретической весовой скорости истечения сжимаемых жидкостей (фиг. 47) показывает, что в докритической области ($P_2 > \beta P_0$) весовые скорости истечения монотонно возрастают по мере снижения давления потока и, следовательно, для обеспечения снижения давления потока в докритической области сопло должно быть *суживающимся*, а в области закритического режима истечения ($P_2 < \beta P_0$) весовые скорости неизменно уменьшаются по мере снижения давления потока и, следовательно,



Фиг. 48. Сопло докритического режима истечения (суживающееся сопло).



Фиг. 49. Сопло закритического режима истечения (расширяющееся сопло).

для обеспечения снижения давления в закритической области сопло должно быть *расширяющимся* (состояния, достижимые лишь в расширяющейся части сопел, изображены пунктиром на диаграмме истечения, фиг. 47). Если начальная линейная скорость потока меньше критической ($c_1 < c_{кр}$), а конечная линейная скорость больше критической ($c_2 > c_{кр}$), то сопло должно быть сначала суживающимся, а затем — расширяющимся; такие сопла в дальнейшем условно называются *расширяющимися* соплами (сопло Лаваля, фиг. 49).

Любое сечение расширяющегося сопла может быть определено по заданному расходу из общего выражения весовой скорости истечения сжимаемых жидкостей (332 а), а наименьшее сечение (горловина) — из уравнения критической весовой скорости (336).

В условиях значительного изменения показателя политропы, характеризующей процесс истечения сжимаемых жидкостей, возможно осуществление расширения и сжатия жидкости в любых соплах — цилиндрических ($\varepsilon = 0$), расширяющихся ($\varepsilon > 0$) и суживающихся ($\varepsilon < 0$).

В частности, для обеспечения расширения или сжатия в цилиндрических соплах (вообще, в соплах постоянного сечения) должно быть выполнено единственное условие сохранения постоянного значения весовой скорости на любом заданном участке цилиндрической части сопла ($u = c\gamma = idem$; $\sigma_A = 1$ — одноразмерное движение):

$$d(c\gamma) = \gamma dc + c d\gamma = 0; \quad (a)$$

$$dc = -\frac{c}{\gamma} d\gamma = c \frac{d\vartheta}{\vartheta} \quad (б)$$

Элементарная величина потенциальной работы на рассматриваемом участке цилиндрической части сопла:

$$-\vartheta dP = \frac{cdc}{g_n} = \frac{u^2}{g_n} \vartheta d\vartheta.$$

Отсюда уравнения процесса истечения (расширения или сжатия) с постоянной весовой скоростью ($u = idem$);

$$\frac{dP}{d\vartheta} = -\frac{u^2}{g_n}; \quad (г)$$

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \frac{g_n}{u^2} (P_1 - P_2). \quad (д)$$

Сопоставление дифференциального уравнения политропического процесса истечения с постоянной весовой скоростью (г) и общего выражения критической весовой скорости истечения сжимаемых жидкостей (333 а) приводит к выводу, что расширение или сжатие в цилиндрических соплах ($\sigma_A = 1$) есть осуществление критического режима истечения, в котором давление потока является неизменно критическим ($P = \beta P_0$), но различным по величине в связи с непрерывным изменением величины показателя политропы (n).

Путем сопоставления уравнения процесса истечения с постоянной весовой скоростью (д) и уравнения неразрывности потока постоянного сечения ($u = c_1 \gamma_1 = c_2 \gamma_2$) получаем исходные выражения произведения и разности линейных скоростей в двух произвольных или граничных сечениях (1,2) цилиндрического участка сопла:

$$c_1 c_2 = \frac{u^2}{\gamma_1 \gamma_2} = \frac{g_n}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{P_1 - P_2}{\vartheta_2 - \vartheta_1} = \frac{g_n}{\gamma_1 - \gamma_2} (P_1 - P_2); \quad (е)$$

$$c_1 - c_2 = u(\vartheta_2 - \vartheta_1) = \frac{g_n}{u} (P_1 - P_2). \quad (ж)$$

Уравнение политропы (д) может быть представлено как выражение весовой скорости:

$$u = \sqrt{g_n \frac{P_1 - P_2}{\vartheta_2 - \vartheta_1}}. \quad (з)$$

Сопоставляем последние соотношения (ж), (з):

$$c_1 - c_2 = \sqrt{g_n (\vartheta_2 - \vartheta_1) (P_1 - P_2)}. \quad (и)$$

Уравнение политропического процесса истечения с постоянным значением весовой скорости (д) есть уравнение прямой линии в координатах $P - \vartheta$ поэтому средний удельный объем, входящий в выражение удельной потенциальной работы на рассматриваемом участке ($w_{1,2} = \vartheta_m \Delta P$) есть средняя арифметическая начального и конечного значений удельного объема жидкости на этом участке ($2\vartheta_m = \vartheta_1 + \vartheta_2$):

$$\frac{c_2^2}{2g_n} = \frac{c_1^2}{2g_n} = w_{1,2} = \vartheta_m (P_1 - P_2) = \frac{1}{2} (\vartheta_1 + \vartheta_2) (P_1 - P_2). \quad (к)$$

Соответственно формулируются расчетные соотношения политропического процесса истечения с постоянным значением весовой скорости:

$$\frac{dP}{d\vartheta} = -\frac{u^2}{g_n}; \quad (340)$$

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \frac{g_n}{u^2} (P_1 - P_2); \quad (340 а)$$

$$c_1 c_2 = \frac{g_n}{\gamma_1 - \gamma_2} (P_1 - P_2); \quad (340 \text{ б})$$

$$c_2 - c_1 = \frac{g_n}{u} (P_1 - P_2) = \sqrt{g_n (\vartheta_2 - \vartheta_1) (P_1 - P_2)}; \quad (340 \text{ в})$$

$$\frac{c_2^2}{2g_n} - \frac{c_1^2}{2g_n} = \frac{1}{2} (\vartheta_1 + \vartheta_2) (P_1 - P_2) = \frac{1}{2u} (c_1 + c_2) (P_1 - P_2) \quad (340 \text{ г})$$

Истинное (мгновенное) значение показателя политропы, характеризующей процесс истечения сжимаемой жидкости с постоянной весовой скоростью (c — линейная скорость в рассматриваемый момент; a^* — скорость звука, характеризующая рассматриваемое состояние жидкости $a^{*2} = g_n k P \vartheta$):

$$n = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = \frac{u^2}{g_n} \frac{\vartheta}{P} = \frac{c^2}{g_n P \vartheta} = \frac{k c^2}{a^{*2}}; \quad (340 \text{ д})$$

$$n = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}} = \frac{(\vartheta_1 + \vartheta_2)(P_1 - P_2)}{(\vartheta_2 - \vartheta_1)(P_1 + P_2)} = \frac{u^2}{g_n} \frac{(\vartheta_1 + \vartheta_2)}{(P_1 + P_2)} = -\frac{\vartheta_m \Delta P}{P_m \Delta \vartheta}. \quad (340 \text{ е})$$

Подвод или отвод тепла, необходимый для обеспечения истечения сжимаемой жидкости с постоянной весовой скоростью, и изменение энтропии жидкости:

$$\delta q = \frac{\frac{k}{n} - 1}{\frac{k}{n_i} - 1} A \delta w = \frac{1 - \frac{a^{*2}}{c^2}}{\frac{k}{n_i} - 1} A \vartheta dP \quad (340 \text{ ж})$$

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{1 - \frac{a^{*2}}{c^2}}{\frac{k}{n_i} - 1} \frac{A P \vartheta}{T} d \ln P \quad (340 \text{ з})$$

Следовательно, в области сверхзвукового режима истечения ($c > a^*$) с постоянным значением весовой скорости $u = c\gamma = idem$ процесс расширения ($dP < 0$) может быть осуществлен лишь при условии отвода тепла ($\delta q < 0$), а процесс сжатия ($dP > 0$) — при условии подвода тепла ($\delta q > 0$). Это значит также, что процесс истечения с постоянной весовой скоростью может протекать как процесс внешнеадиабатический ($\delta q^* = 0$) лишь в условиях необратимого сжатия ($\delta q = \delta q^{**} > 0$; $\Delta s > 0$).

Следует отметить, что выражение разности линейных скоростей в процессе истечения с постоянным значением весовой скорости характеризует этот процесс как процесс ударного изменения состояния сжимаемой жидкости, подчиняющийся закону сохранения импульса:

$$c_2 - c_1 = \frac{g_n}{u} (P_1 - P_2) = \frac{f g_n}{G_{сек}} (P_1 - P_2)$$

или

$$M_{\text{сек}}(c_2 - c_1) = (P_1 - P_2)f. \quad (340 \text{ и})$$

Явления ударного внешнеадиабатического сжатия жидкостей действительно наблюдаются в удлинённых (имеющих длину больше расчетной $P_x = P_{\text{нар}}; \Delta x > 0$ фиг. 49) расширяющихся соплах.

Основные выражения весовой и линейной скоростей истечения сжимаемых жидкостей (332), (332 а) могут быть преобразованы к виду уравнений истечения несжимаемых жидкостей (330), (330 а) путем введения в расчеты средней величины удельного объема жидкости (ϑ_m) и соответствующего показателя истечения (ν):

$$c_A = \sqrt{2g_n w_{0,2}} = \sqrt{2g_n \vartheta_m (P_0 - P_2)} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{\nu-1}{m}} \sqrt{2g_n N \vartheta_0 (P_0 - P_2)} \quad (341)$$

$$u = \sigma_A \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{\nu}{m}} \sqrt{2g_n N \frac{(P_0 - P_2)}{\vartheta_0}} \quad (341 \text{ а})$$

$$N = \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1} \cdot \frac{m-1}{m}; \quad \lim_{m \rightarrow n} N = 1. \quad (341 \text{ б})$$

Показатель истечения (ν) определяется путем сопоставления основных и приведенных выражений весовой или линейной скоростей:

$$\nu = \frac{3}{4} + \frac{1}{24} \frac{2m-1}{2m} \left(\ln \frac{P_0}{P_2} - \frac{1+r^2}{5!} \ln^3 \frac{P_0}{P_2} + \dots \right) = \frac{3}{4} + \frac{1}{12} \frac{2m-1}{2m} \left(z + \frac{2m-1}{2m} \cdot \frac{4m+1}{15m} z^3 + \dots \right); \quad (342)$$

$$z = \frac{P_0 - P_2}{P_0 + P_2}; \quad (342 \text{ а})$$

$$r = \frac{m-1}{m}; \quad (342 \text{ б})$$

Предельные значения показателя истечения:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \nu = 0,75 \quad (342 \text{ в})$$

$$\lim_{z \rightarrow 1, r > 0} \nu = 1; \quad \lim_{z \rightarrow 1, r < 0} \nu = \frac{m+1}{2}. \quad (342 \text{ г})$$

Показатель истечения (табл. 19) изменяется в узких пределах ($r > 0$; $\nu = 0,75 \div 1,0$; и может быть отнесен к типу стабильных термодинамических величин.

Показатель истечения сжимаемых жидкостей (m — второй средний показатель политропы истечения)

$$v = \frac{3}{4} + \frac{1}{24} \frac{2m-1}{2m} \left(\ln \frac{P_0}{P_2} - \frac{1+r^2}{5!} \ln^3 \frac{P_0}{P_2} + \dots \right); \quad r = \frac{m-1}{m}.$$

$\frac{P_0}{P_2} \backslash m$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	$\frac{5}{3}$
1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
2	0,7644	0,7657	0,7668	0,7677	0,7685	0,7692	0,7701
5	0,7828	0,7858	0,7883	0,7904	0,7921	0,7937	0,7958
10	0,7960	0,8002	0,8037	0,8065	0,8090	0,8111	0,8140
20	0,8084	0,8136	0,8179	0,8215	0,8245	0,8272	0,8307
50	0,8231	0,8296	0,8350	0,8394	0,8431	0,8466	0,8505
100	0,8331	0,8405	0,8466	0,8515	0,8556	0,8590	0,8636
∞	1	1	1	1	1	1	1

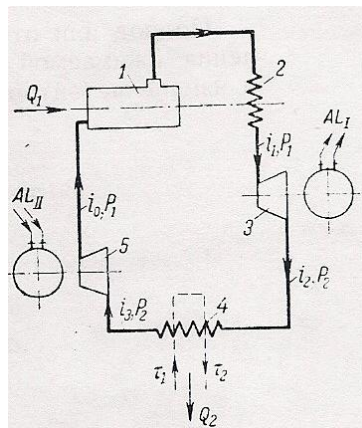
51. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ПАРОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Паровые двигатели осуществляются в виде поршневых паровых машин и паровых турбин; в принципе возможны, но не получили распространения, коловратные паровые машины (вращающийся поршень). Установки паровых двигателей, называемые обычно паросиловыми установками (до середины XIX столетия понятия энергии и силы отождествлялись), используют в качестве рабочего вещества пары различных жидкостей (H_2O, Hg и т. п.), чаще всего водяной пар, а в качестве топлива для котельных установок — практически все виды топлива. Преимущественное использование водяного пара в паросиловых установках объясняется, с одной стороны, широким распространением воды в природе, что дает возможность осуществлять работу простейших паровых двигателей на выхлоп в атмосферу, не считаясь с потерями рабочего вещества — воды; с другой стороны, исключительно широкое применение водяного пара в паросиловых установках оправдывается удовлетворительными термодинамическими свойствами водяного пара как рабочего вещества паровых двигателей. Значительные затраты тепла при испарении воды сопровождаются значительным же изменением удельного объема пара при испарении; в результате, соотношение работ расширения пара и сжатия воды (конденсата) оказывается весьма высоким, что обеспечивает стабильность к. п. д. в широком интервале нагрузок паровых двигателей водяного пара.

В термодинамической теории паросиловых установок рассматриваются лишь особенности термодинамических процессов превращения тепла в работу, в связи с чем исключаются из рассмотрения потери котельной установки (процессы превращения химической энергии топлива в тепло и передачи тепла рабочему телу паросилового цикла), а также потери в процессе транспорта рабочего тела (пар, конденсат), необратимые потери трения в рабочем процессе парового двигателя и т. п. Таким образом, понятия цикла паросиловой установки и цикла парового двигателя в термодинамической теории паровых двигателей отождествляются: *цикл парового двигателя есть совокупность процессов превращения тепла в работу.*

Простейший цикл паросиловых установок (паровых двигателей) осуществляется по следующей схеме (фиг. 50): пар образуется в *нагревателе* (котел-испаритель и пароперегреватель, 1 – 2), затем поступает в *паровой двигатель* (3), где осуществляется полное или ограниченное расширение пара в рамках граничных давлений цикла (P_1 и P_2); отработавший пар поступает в *холодильник* – конденсатор (4), в котором осуществляется полная или частичная конденсация отработавшего пара (или подогрев жидкости перед поступлением в котел при работе парового двигателя на выхлоп); конденсат или смесь пар – жидкость поступает из холодильника в питательный насос компрессор (5) и, наконец, подается в нагреватель (1 – 2).

Основные особенности простейших циклов паровых двигателей: *во-первых*, подвод и отвод тепла осуществляются; *лишь* в нагревателе и холодильнике, в связи с чем возможность внешнего теплообмена в отдельных стадиях изменения состояния рабочего тела (пар) в паровом двигателе исключается; *во-вторых*, подвод тепла в нагревателе (котел и пароперегреватель, осуществляется при постоянном давлении рабочего тела ($P = P_1 = idem$) и, *в-третьих*, диаграмма $P - v$ рабочего процесса паровых двигателей предполагается состоящей из таких элементов, при которых в принципе обеспечивается возможность определения удельной работы пара в паровом двигателе по данным о внешних характеристиках рабочего процесса парового двигателя (граничные давления цикла P_1 и P_2); характеристики начального состояния – P_1 и i_1 ; расход пара за один ход поршня в условиях исследования поршневых паровых машин G/V_H и т. п.)

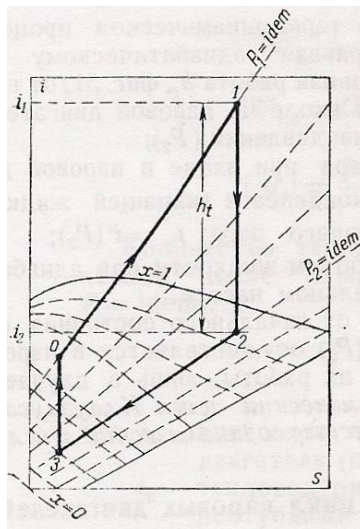


Фиг. 50. Схема паросиловой установки.

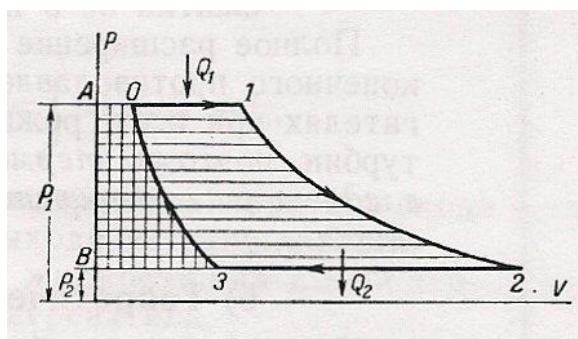
а) Термодинамические циклы паровых двигателей

Термодинамическими циклами паросиловых установок (термодинамическими циклами паровых двигателей) в дальнейшем называются такие простейшие циклы, в которых осуществляются подвод и отвод тепла при постоянных давлениях (процесс нагревателя $P_1 = idem$; процесс холодильника $P_2 = idem$), а в рабочем процессе парового двигателя — полное адиабатическое расширение пара от начального давления (P_1) до заданного конечного противодействия цикла (P_2), характеризующего последнюю ступень отъема тепла (в частности, выхлоп); сжатие конденсата или смеси пар — жидкость в термодинамическом процессе насоса-компрессора также предполагается полным адиабатическим сжатием в том же интервале давлений цикла ($P_2 - P_1$).

Диаграммы термодинамического цикла паросиловых установок (паровых двигателей) с однократным подводом и однократным отводом тепла получаются путем совмещения процессов нагревателя (котел и пароперегреватель), парового двигателя, холодильника и питательного насоса-компрессора (фиг. 51, 52): 0 — 1 — сообщение тепла в котле и пароперегревателе; 1 — 2 — адиабатическое расширение пара в паровом двигателе; 2 — 3 — отъем тепла в холодильнике; 3 — 0 — адиабатическое сжатие конденсата или смеси пар — жидкость.



Фиг. 51. Термодинамический цикл паровых двигателей (координаты $t - s$).



Фиг. 52. Термодинамический цикл паровых двигателей (координаты $P - V$).

Диаграмма $P - V$ термодинамического процесса поршневых паровых двигателей имеет тот же вид, что и диаграмма $P - V$ совмещенного термодинамического цикла паросиловой установки (фиг. 52), но точки 3 и 0 диаграммы термодинамического процесса парового двигателя характеризуют состояния пара в начальный и конечный моменты адиабатического сжатия его во вредном пространстве двигателя (табл. 20).

Таблица 20

Основные точки диаграмм $P - V$ термодинамического цикла паросиловой установки и термодинамического процесса парового двигателя (фиг. 52)

Основные точки	Термодинамический цикл паросиловой установки	Термодинамический процесс парового двигателя
Точка 1	Конечный момент сообщения тепла в нагревателе, начало адиабатического расширения в паровом двигателе	Конечный момент впуска пара, начало адиабатического расширения (количество пара $G + G_c$)
Точка 2	Конечный момент адиабатического расширения в паровом двигателе, начало отъема тепла в холодильнике	Конечный момент адиабатического расширения, начало выпуска пара (количество пара $G + G_c$)
Точка 3	Конечный момент отъема тепла в холодильнике, начало адиабатического сжатия в насосе-компрессоре	Конечный момент выпуска пара, начало адиабатического сжатия (количество пара G_c)
Точка 4	Конечный момент адиабатического сжатия в насосе-компрессоре, начало сообщения тепла в нагревателе	Конечный момент адиабатического сжатия отработавшего пара, начало впуска пара (количество пара G_c)

В термодинамических циклах паросиловых установок совершенно исключаются явления необратимого превращения работы в тепло. Следовательно, работа 1 кг пара в термодинамическом процессе парового двигателя (Al_I) есть — по определению — удельная потенциальная работа адиабатического расширения пара от начального состояния (P_1, i_1) до конечного противодавления (P_2), а удельная работа сжатия конденсата или смеси пар — жидкость в насосе-компрессоре (Al_{II}) определяется как удельная потенциальная работа адиабатического сжатия от конечного состояния смеси (P_2, i_3) до начального давления цикла (P_1):

$$Al_I = Aw_{1,2} = (i_1 - i_2)_s = h_t; \quad (a)$$

$$Al_{II} = - \int_{P_2}^{P_1} A \vartheta dP = -A \vartheta_m (P_1 - P_2). \quad (б)$$

Удельная работа пара (1кг) в термодинамическом цикле парового двигателя (паросиловой установки):

$$|Al_t| = |Al_I| - |Al_{II}| = h_t - A \vartheta_m (P_1 - P_2). \quad (в)$$

где ϑ_m — средний удельный объем конденсата или смеси пар — жидкость в процессе адиабатического сжатия в интервале давлений $P_2 - P_1$.

В термодинамическом процессе поршневого парового двигателя, имеющего вредное пространство (V_c), влияние этого пространства исключается в результате полного адиабатического сжатия части отработавшего пара (G_c) от его состояния в конечный момент полного адиабатического расширения (P_2, ϑ_2) до начального давления (P_1):

$$Al_I = \phi A \delta L = \phi A \delta W = |AW_{1,2}| - |AW_{3,0}|; \quad (г)$$

$$|AW_{1,2}| = (G + G_c)(i_1 - i_2) = (G + G_c)h_t; \quad (д)$$

$$AW_{3,0} = G_c(i_3 - i_1)_s = G_c(i_2 - i_1)_s - G_c h_t; \quad (е)$$

$$|Al_I| = \frac{|Al_I|}{G} = \frac{(G+G_c)h_t - G_c h_t}{G} = h_t. \quad (ж)$$

Количество тепла, полученное 1 кг пара в термодинамическом цикле паросиловой установки (табл. 10, процесс $P = idem$):

$$q_1 = \int_0^1 di = i_1 - i_0, \quad (з)$$

где i_1 — начальное теплосодержание пара при входе в паровой двигатель (при выходе из нагревателя);

i_0 — теплосодержание жидкости или смеси пар — жидкость, поступающей в нагреватель.

Изменение теплосодержания конденсата или смеси пар — жидкость при адиабатическом сжатии в насосе-компрессоре (табл. 10, процесс $\delta q = 0$):

$$di = -A\delta w = A\vartheta dP; \quad (\text{и})$$

$$i_0 - i_3 = \int_{P_2}^{P_1} A\vartheta dP = A\vartheta_m(P_1 - P_2). \quad (\text{к})$$

Соответственно формулируется расчетное выражение к. п. д. термодинамического цикла паросиловых установок (термодинамического цикла паровых двигателей):

$$\eta_t = \frac{|Al_t|}{|q_1|} = \frac{h_t - A\vartheta_m(P_1 - P_2)}{i_1 - i_0} = \frac{h_t - A\vartheta_m(P_1 - P_2)}{i_1 - i_3 - A\vartheta_m(P_1 - P_2)}. \quad (343)$$

Наиболее известным из простейших термодинамических циклов паровых двигателей является цикл *Клаузиуса-Ренкина*, определяющим дополнительным признаком которого является *полная конденсация* отработавшего пара; в этом случае теплосодержание конденсата есть теплосодержание (энтальпия) кипящей жидкости при конечном давлении термодинамического цикла (P_2):

$$i_3 = i'(P_2) - i'_2.$$

Коэффициент полезного действия цикла Клаузиуса-Ренкина:

$$\eta_t = \frac{h_t - A\vartheta'(P_1 - P_2)}{i_1 - i'_2 - A\vartheta'(P_1 - P_2)} \approx \frac{h_t}{i_1 - i'_2}, \quad (344)$$

где h_t — работа 1 кг пара в термодинамическом процессе парового двигателя, равная адиабатическому перепаду (удельная потенциальная работа h_t фиг. 51) от начального состояния пара при входе в паровой двигатель (P_1, i_1) до конечного противодавления (P_2);

i_1 — теплосодержание пара при входе в паровой двигатель;

i'_2 — теплосодержание конденсата (кипящей жидкости) при давлении отработавшего пара: $i'_2 = i'(P_2)$;

ϑ' — средний удельный объем жидкости при адиабатическом сжатии ее в питательном насосе.

Полное расширение пара от начального состояния (P_1, i_1) до конечного противодавления (P_2) осуществляется в паровых двигателях при всех режимах их работы лишь в случае паровых турбин, поэтому *термодинамический цикл Клаузиуса — Ренкина следует рассматривать как термодинамический цикл паровых турбин.*

б) Теоретический цикл паровых двигателей

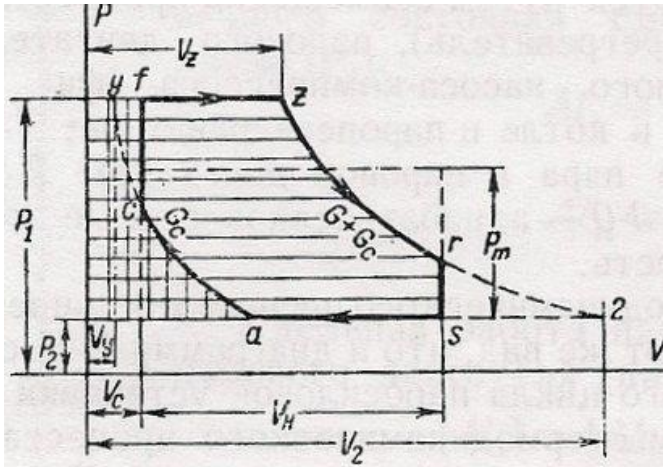
Характерной особенностью рабочего процесса поршневых паровых машин является неполное расширение пара (фиг. 53, 54), в связи с чем работа 1 кг пара в теоретическом процессе поршневых паровых машин ($Al_1 = h_u$; $P_r > P_2$) меньше величины адиабатического перепада от исходного состояния пара при входе в паровую машину до конечного противодавления ($h_u < h_t$).

В условиях неполной конденсации пара ($x_3 > 0$) смесь пар — жидкость подается в нагреватель насосом—компрессором (Al_{II}), причем 1 кг рабочего вещества в нагревателе сообщается количество тепла (q_1), равное разности граничных теплосодержаний (табл. 10, процесс $P = idem$):

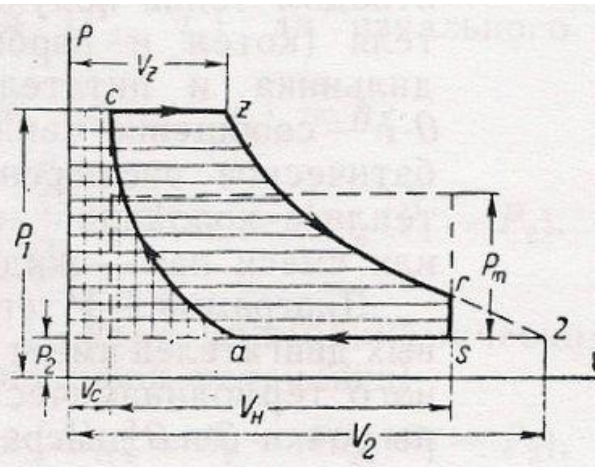
$$i_3 = i'_2 + x_3 r_2; \quad (345)$$

$$|Al_{II}| = i_0 - i_3 = \int_{P_2}^{P_1} A \vartheta dP = A \vartheta_m (P_1 - P_2); \quad (345 \text{ а})$$

$$q_1 = i_1 - i_0 = i_1 - i_3 - A \vartheta_m (P_1 - P_2). \quad (345 \text{ б})$$



Фиг. 53. Теоретическая диаграмма поршневой паровой машины с ограниченным сжатием пара.



Фиг. 54. Теоретическая диаграмма поршневой паровой машины с полным сжатием пара.

Общее выражение к. п. д. теоретического цикла поршневых паровых машин (паровых двигателей с ограниченным расширением пара):

$$h_u = \frac{h_u - A \vartheta_m (P_1 - P_2)}{i_1 - i_3 - A \vartheta_m (P_1 - P_2)}. \quad (346)$$

В теоретическом цикле поршневых паровых машин, как и в цикле Клаузиуса-Ренкина, обычно предполагается полная конденсация отработавшего пара ($x_3 = 0$; $i_3 = i'_2$):

$$\eta_u = \frac{h_u - A \vartheta' (P_1 - P_2)}{i_1 - i'_2 - A \vartheta' (P_1 - P_2)} \approx \frac{h_u}{i_1 - i'_2}. \quad (347)$$

Для определения величины работы 1 кг пара в теоретическом процессе поршневых паровых машин (η_u) рассмотрим теоретическую диаграмму поршневой паровой машины (фиг. 53).

Обозначим:

P_1, ϑ_1, i_1 — давление, удельный объем и теплосодержание пара, поступающего в машину;

P_2 — конечное противодавление пара при выхлопе ($s - a$), равное давлению среды, куда поступает отработавший пар (конденсатор, конус и т. п.).

V_H — объем, описываемый за ход поршня;

V_c — объем вредного пространства.

В отдельные моменты теоретического процесса поршневой паровой машины в цилиндре находится различное количество пара:

сжатие $a - c$ — постоянное количество G_c ;

наполнение $c - f - z$ — переменное количество от G_c (точка c) до $G + G_c$ (точка z).

расширение $z - r$ — постоянное количество $G + G_c$;

выхлоп $r - s - c$ — переменное количество от $G + G_c$ (точка r) до G_c (точка a).

Выхлоп (истечение) пара из цилиндра приводит к адиабатическому расширению остающегося в цилиндре пара, как если бы вместо выхлопа $r - s$ осуществлялось дальнейшее движение поршня $r - 2$ до состояния полного расширения в точке 2 с последующим выталкиванием $2 - a$. Следовательно, в начальный момент сжатия (a) пар в цилиндре всегда имеет характеристики конечной точки (2) полного адиабатического расширения ($z - 2$), а потому полное адиабатическое сжатие от $P_a = P_2$ до $P_c = P_1$, как процесс обратный адиабатическому расширению от P_1 до P_2 , приводит к восстановлению характеристик начального состояния пара (P_z, ϑ_z, i_z).

В условиях неполного сжатия пара ($P_c < P_1$) характеристики пара в начальный момент адиабатического расширения (точка z) непрерывно изменяются, пока не будет достигнут установившийся (стационарный) режим.

В процессе предварительного наполнения цилиндра паровой машины ($c - f$) изменение состояния отработавшего пара (G_c) будем рассматривать как процесс адиабатического сжатия, в связи с чем состояние сжатого пара после достижения начального давления (точка y) в цикле $i + 1$ отождествляется с начальным состоянием пара (точка z) в предшествующем цикле ($\vartheta_{y,i+1} = \vartheta_{z,i}$). Острый пар, в связи с необратимыми потерями дроссельного наполнения ограниченного объема ($c - f$), имеет *после входа* в машину удельный объем более высокий, чем начальный удельный объем острого пара *перед входом* в машину ($P_z = P_1; \vartheta_z > \vartheta_1$).

Объем, занятый паром ($G + G_c$) в начальный момент адиабатического расширения в цикле $i + 1$:

$$\vartheta_z G + \vartheta_{z,i} G_c = \vartheta_{z,i+1} (G + G_c). \quad (a)$$

Отсюда изменение удельного объема пара в точке z диаграммы теоретического процесса паровой машины при переходе от цикла i к циклам $i + 1, i + 2, \dots, i + n$:

$$\vartheta_{z,i+1} = \vartheta_z - (\vartheta_z - \vartheta_{z,i}) \frac{G_c}{G + G_c}; \quad (б)$$

$$\vartheta_{z,i+2} = \vartheta_z - (\vartheta_z - \vartheta_{z,i+1}) \frac{G_c}{G + G_c} = \vartheta_z - (\vartheta_z - \vartheta_{z,i}) \left(\frac{G_c}{G + G_c} \right)^2; \quad (в)$$

$$\vartheta_{z,i+n} = \vartheta_z - (\vartheta_z - \vartheta_{z,i}) \left(\frac{G_c}{G + G_c} \right)^n. \quad (г)$$

Это значит, что при любом исходном состоянии (i) после достаточно большого числа циклов ($\lim n = \infty$) весь пар в точке z теоретической диаграммы поршневой паровой машины приобретает свойства острого пара после входа его в машину ($P_z = P_1$; $\lim \vartheta_{z,n} = \vartheta_z$; $\lim i_{z,n} = i_z$).

Работа пара в теоретическом процессе паровой машины за один цикл (L_u) и среднее давление пара (P_m) могут быть определены путем исключения дополнений прямоугольника $V_H (P_1 - P_2)$, в который вписывается диаграмма теоретического процесса (фиг. 53):

$$L_u = P_m V_H = V_H (P_1 - P_2) - \Delta L_{ac} - [(P_1 - P_r)(V_r - V_z) - \Delta L_{zr}], \quad (д)$$

где V_H — объем, описываемый за ход поршня, ΔL_{ac} и ΔL_{zr} — дополнительные элементы термодинамической (L) и потенциальной (W) работ на соответствующих участках диаграммы ($a - c$ и $z - r$).

Вводим понятие *коэффициента полноты* ($a_{1,2}$) дополнительного элемента термодинамической и потенциальной работ на произвольном участке политропы 1 — 2 (общий элемент термодинамической и потенциальной работ в области положительных значений показателя политропы $n > 0$):

$$\Delta L_{1,2} = L_{1,2} - P_2(V_2 - V_1) = W_{1,2} - V_1(P_1 - P_2) = a_{1,2}(P_1 - P_2)(V_2 - V_1). \quad (е)$$

Соответственно могут быть преобразованы исходные выражения работы за цикл (L_u) и среднего давления пара (P_m) в теоретическом процессе паровой машины:

$$\begin{aligned} P_m = \frac{L_u}{V_H} &= P_1 - P_2 - a_{ac} \frac{V_a - V_c}{V_H} (P_c - P_2) - (1 - a_{zr}) \frac{V_r - V_z}{V_H} (P_1 - P_r) = \\ &= P_1 - P_2 - a_{ac} \frac{V_c}{V_H} \left(\frac{V_a}{V_c} - 1 \right) (P_c - P_2) - (1 - a_{zr}) \left(1 - \frac{V_z - V_c}{V_H} \right) (P_1 - P_r). \end{aligned} \quad (348)$$

Вводим в расчеты следующие характеристики рабочего процесса поршневых паровых машин:

σ — относительная величина вредного пространства паровой машины, определяемая как отношение объема вредного пространства (V_c) к объему, описываемому за ход поршня (V_H):

$$\sigma = \frac{V_c}{V_H}, \quad (349)$$

E — степень сжатия, определяемая как отношение объема цилиндра в начальный момент сжатия (V_a) к объему вредного пространства (V_c):

$$E = \frac{V_a}{V_c}, \quad (349 \text{ а})$$

E_0 — полная степень расширения и сжатия (κ — средний показатель адиабатического процесса в интервале граничных давлений P_1 и P_2):

$$E_0 = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (349 \text{ б})$$

ε_u — термодинамическая отсечка, характеризующая расход пара за ход поршня (G) в зависимости от начального удельного объема пара, т. е. удельного объема острого пара до входа в паровую машину (ϑ_1):

$$\varepsilon_u = \frac{\vartheta_1 G}{V_H}, \quad (349 \text{ в})$$

ε_0 — геометрическая отсечка в теоретическом процессе паровой машины (подстановка $V_a = V_2 G_c = E_0 \vartheta_z G_c$):

$$\varepsilon_0 = \frac{V_z - V_c}{V_H} = \frac{\vartheta_z(G + G_c) - V_c}{V_H} = \frac{\vartheta_z}{\vartheta_1} \varepsilon_u + \frac{V_a}{E_0 V_H} - \sigma = \frac{\vartheta_z}{\vartheta_1} \varepsilon_u - \sigma \left(1 - \frac{E}{E_0} \right). \quad (349 \text{ г})$$

Итак, приходим к следующему расчетному выражению *среднего давления* пара в теоретическом процессе поршневой паровой машины:

$$P_m = (1 - x) (P_1 - P_2) + x(P_r - P_2) - a_{ac} \sigma (E - 1) (P_c - P_2), \quad (350)$$

$$x = (1 - a_{zr}) (1 - \varepsilon_0), \quad (350 \text{ а})$$

где P_r — давление пара в конечный момент адиабатического расширения (κ' — второй средний показатель адиабаты на участке $z - r$):

$$P_r = \frac{\varepsilon_0 + \sigma}{1 + \sigma} \tau_{zr} P_1 = P_1 \left(\frac{\varepsilon_0 + \sigma}{1 + \sigma} \right)^{\kappa'}, \quad (350 \text{ б})$$

P_c — давление пара в конечный момент адиабатического сжатия (κ'' — второй средний показатель адиабаты на участке $a - c$):

$$P_c = P_2 E^{\kappa''}. \quad (350 \text{ в})$$

Удельная работа 1 кг пара в теоретическом процессе поршневой паровой машины:

$$h_u = \frac{A L_u}{G} = \frac{A \vartheta_1 P_m}{\varepsilon_u}. \quad (351)$$

Обратимся к общему выражению удельной потенциальной работы в условиях политропы с постоянным показателем ($n > 0$; $\vartheta_2 > \vartheta_1$):

$$w_{1,2} = \frac{n}{n-1} P_1 \vartheta_1 \left[1 - \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{n-1} \right] = \vartheta_1 (P_1 - P_2) + a_{1,2} (P_1 - P_2) (\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Отсюда расчетные выражения показателя (α) и коэффициента полноты ($a_{1,2}$) дополнительного (общего) элемента термодинамической и потенциальной работ (табл. 21 и 22):

$$a_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{\frac{n+1}{\alpha}} = \frac{1}{2!} - \frac{n+1}{2!3!} \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + \frac{(n+1)(n^2+1)}{3!5!} \ln^3 \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - \dots = \frac{1}{2!} - \frac{1}{2!3!} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \ln \frac{P_1}{P_2} +$$

$$+ \frac{1}{3!5!} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) \ln^3 \frac{P_1}{P_2} - \dots \quad (352)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{6} + \frac{n+1}{72} \ln \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - \frac{(n-2)(2n-1)}{1620} \ln^2 \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + \dots \quad (353)$$

Таблица 21

Коэффициент полноты общего элемента термодинамической и потенциальной работ (n - постоянный показатель политропы):

$$a_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \right)^{\frac{n+1}{\alpha}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vartheta_1 P_2}{\vartheta_2 P_1} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \frac{1}{2!} - \frac{1}{2!3!} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{1}{3!5!} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) \ln^3 \frac{P_1}{P_2} - \dots$$

$\begin{matrix} u \\ P_2 \\ P_1 \end{matrix}$	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	$\frac{5}{3}$
0,1	0,1465	0,1608	0,1732	0,1840	0,1935	0,2019	0,2093	0,2159	0,2254
0,2	0,2280	0,2416	0,2529	0,2626	0,2708	0,2779	0,2841	0,2895	0,2972
0,5	0,3726	0,3802	0,3863	0,3913	0,3955	0,3991	0,4022	0,4048	0,4086
0,8	0,4583	0,4608	0,4629	0,4646	0,4660	0,4672	0,4682	0,4690	0,4703
1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Относительное изменение удельного объема пара при входе в паровую машину ($\vartheta_z / \vartheta_1$) определяется на основе следующих соображений: необратимые потери работы в процессе дроссельного наполнения цилиндра (участок $c - f$ превращаются в тепло внутреннего теплообмена (Q_{cf}^{**}) и передаются пару в последующем изобарическом процессе (участок $f - z$, процесс $P = idem$; $\delta q = \delta q^{**} = di$); в конечном результате (точка z) удельные объемы сжатого (G_c) и острого (G) пара делаются равными удельному

объему пара в начальный момент адиабатического расширения в предшествующем цикле (процесс установившийся, т.е. $\vartheta_y = \vartheta_z$):

$$\begin{aligned}(Q_{cf}^{**}) &= A(1 - a_{cy})(P_1 - P_c)(V_c - V_y) = A(1 - a_{cy})(P_1 - P_c)\left(V_c - \frac{V_a}{E_0}\right) = \\ &= A(1 - a_{cy})(P_1 - P_c)\left(1 - \frac{E}{E_0}\right)V_c = G(i_z - i_1) = \frac{\varepsilon_u V_H}{\vartheta_1}(i_z - i_1).\end{aligned}$$

Заменяем (процесс $P = idem$; $\Delta i = q_{1,2}$):

$$i_z - i_1 = \frac{\bar{k}}{\bar{k} - \bar{n}_u} A l_{1,2} = \frac{\bar{k}}{\bar{k} - \bar{n}_u} A P_1 (\vartheta_z - \vartheta_1) = \frac{\bar{k}_0}{\bar{k}_0 - 1} A P_1 (\vartheta_z - \vartheta_1).$$

Сопоставляем полученные результаты:

$$\vartheta_z - \vartheta_1 = \frac{\bar{k}_0 - 1}{\bar{k}_0} \left(1 - \frac{P_c}{P_1}\right) (1 - a_{cy}) \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) \frac{\sigma}{\varepsilon_u} \vartheta_1.$$

Отсюда расчетное выражение соотношения удельных объемов пара при наполнении:

$$\frac{\vartheta_z}{\vartheta_1} = 1 + \frac{\bar{k}_0 - 1}{\bar{k}_0} \left(1 - \frac{P_c}{P_1}\right) (1 - a_{cy}) \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) \frac{\sigma}{\varepsilon_u} = 1 + (1 - \beta) \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) \frac{\sigma}{\varepsilon_u}; \quad (354)$$

$$\beta = 1 - \frac{\bar{k}_0 - 1}{\bar{k}_0} (1 - a_{cy}) \left(1 - \frac{P_c}{P_1}\right), \quad (354 \text{ а})$$

$$a_{cy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vartheta_y}{\vartheta_c} \cdot \frac{P_c}{P_1}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = \frac{1}{2} \left(\frac{E}{E_0} \cdot \frac{P_c}{P_1}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \approx \frac{1}{2} \sqrt[6]{\frac{E}{E_0} \cdot \frac{P_c}{P_1}}. \quad (354 \text{ б})$$

Приведенный показатель адиабаты k_0 , как и показатель адиабаты идеальных газов, неизменно больше единицы ($k_0 > 1$) Величина приведенного показателя адиабаты двухфазовых систем не зависит от концентрации фаз x и вполне определяется значением температуры (t) или давления (P):

$$k_0 = \frac{k}{n_u} = \left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_P = \frac{1}{1 - AP\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial i}\right)_P} = \frac{1}{1 - \eta_c}. \quad (354 \text{ в})$$

Например, для насыщенного водяного пара приведенный показатель адиабаты незначительно отличается от единицы:

$t^{\circ}\text{C}$	0	50	100	150	200	250	300
$k_0 = \frac{k}{n_u}$	1,053	1,066	1,081	1,097	1,112	1,128	1,143

Используем полученное соотношение удельных объемов пара ($\vartheta_z / \vartheta_1$) для преобразования исходного выражения *геометрической отсечки* в теоретическом процессе поршневой паровой машины:

$$\varepsilon_0 = \frac{\vartheta_z}{\vartheta_1} \varepsilon_u - \sigma \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) = \varepsilon_u - \sigma \beta \left(1 - \frac{E}{E_0}\right). \quad (355)$$

Наименьшие значения термодинамической (ε_u) и геометрической (ε_0) отсечек в теоретическом процессе поршневой паровой машины соответствуют моменту достижения полного расширения пара на адиабате $z - r - 2$ (момент совмещения точек r и 2):

$$(\varepsilon_0 + \sigma)_{\min} = (1 + \sigma) \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}}, \quad (356)$$

$$\varepsilon_{u,\min} = \varepsilon_{0,\min} + \sigma \beta \left(1 - \frac{E}{E_0}\right). \quad (356 \text{ a})$$

Последующее уменьшение отсечки ($\varepsilon_u < \varepsilon_{u,\min}$) приводит к образованию петли в конечный момент расширения ($P_r < P_2$). Для исключения петлеобразования при малых отсечках должно быть снижено начальное давление пара ($P_k < P_1$):

$$\frac{P_k}{P_2} \leq \left(\frac{1 + \sigma}{\varepsilon_0 + \sigma}\right)^{\kappa}. \quad (357)$$

Частными случаями полученных решений, характеризующих теоретический процесс поршневых паровых машин, являются характеристики поршневых паровых машин с полным сжатием пара ($P_c = P_1$; фиг. 54) и характеристики термодинамического процесса паровых двигателей, в которых осуществляются полное расширение и полное сжатие пара ($P_c = P_1$; ($P_r = P_2$); фиг. 52):

$$\frac{P_c}{P_1} = 1; \quad h_u = h_t - \left(1 + \frac{\sigma}{\varepsilon_u}\right) \Delta h_r; \quad (358)$$

$$\Delta h_r = i_r - i_2 - A \vartheta_r (P_r - P_2) = A (\vartheta_2 - \vartheta_r) (P_r - P_2) a_{r,2}; \quad (358 \text{ a})$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_u = \frac{\vartheta_1 G}{V_H}. \quad (358 \text{ б})$$

$$\frac{P_c}{P_1} = \frac{P_r}{P_2} = 1; \quad h_u = h_t = (i_1 - i_2)_s; \quad (359)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_u = \varepsilon_t = (1 + \sigma) \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} - \sigma = (1 + \sigma) \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} - \sigma; \quad (359 \text{ а})$$

$$P_m = P_t = \frac{\varepsilon_t h_t}{A \vartheta_1} = \left(\frac{1 + \sigma}{\vartheta_2} - \frac{\sigma}{\vartheta_1} \right) \frac{h_t}{A}. \quad (359 \text{ б})$$

В условиях заданного начального состояния пара (P_1, i_1) и соотношения граничных давлений (P_2/P_1) характеристики термодинамического процесса парового двигателя $(P_c/P_1 = P_r/P_2 = 1)$ — термодинамическая отсечка (ε_t) , среднее давление пара (P_t) , удельная работа пара (h_t) и к. п. д. (η_t) есть величины постоянные.

Снижение величин удельной работы пара и к. п. д. теоретического цикла (h_u, η_u) сравнительно с соответствующими характеристиками термодинамического цикла (h_t, η_t) , обусловленное неполным расширением пара $(P_r > P_2)$, находится в полном соответствии с задачами увеличения среднего давления пара в теоретическом процессе паровой машины $(P_m > P_t)$. Взаимоисключающие требования — достижение уровня к. п. д. термодинамического цикла Клаузиуса — Ренкина $(h_u = h_t)$ и увеличение среднего давления пара в теоретическом процессе выше среднего давления пара в термодинамическом процессе $(P_m > P_t)$ — не могут быть предъявлены паровым двигателям, поэтому возможность использования термодинамического цикла Клаузиуса — Ренкина в качестве эталонного цикла паровых двигателей с ограниченным расширением пара (в частности, в качестве эталонного цикла поршневых паровых машин) в принципе исключается.

Основные термодинамические величины, характеризующие теоретический процесс поршневой паровой машины, — среднее давление пара (P_m) , удельная работа (h_u) и к.п.д. теоретического цикла (η_u) — аналитически определяются средствами термодинамического анализа, причем независимыми переменными являются *внешние характеристики* рабочего процесса паровой машины: начальное состояние пара (P_1, ϑ_1, i_1) , конечное противодействие (P_2) , относительная величина вредного пространства (σ) , степень сжатия (E) и расход пара, отнесенный к единице объема, описываемого за ход поршня $(G/V_H = \varepsilon_u/\vartheta_1)$; характеристики термодинамического цикла Клаузиуса — Ренкина определяются как предельные (частные) значения характеристик теоретического цикла поршневых паровых машин. На этом основании теоретический цикл поршневых паровых машин предлагается в качестве эталонного цикла паровых двигателей — *теоретического цикла паровых двигателей* — поршневых паровых машин, коловратных паровых машин и паровых турбин.

Показатель общего элемента термодинамической и потенциальной работ (n – постоянный показатель политропы):

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{6} + \frac{1}{72} \left(1 + \frac{1}{n}\right) \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{1}{810} \left(1 - \frac{1}{2n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) \ln^2 \frac{P_1}{P_2} + \dots$$

$\frac{P_2}{P_1} \backslash n$	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	$\frac{5}{3}$
0,1	0,2369	0,2334	0,2303	0,2274	0,2249	0,2232	0,2207	0,2189	0,2163
0,2	0,2168	0,2141	0,2117	0,2096	0,2079	0,2063	0,2049	0,2037	0,2020
0,5	0,1885	0,1872	0,1861	0,1852	0,1845	0,1838	0,1833	0,1828	0,1821
0,8	0,1736	0,1732	0,1729	0,1726	0,1723	0,1721	0,1719	0,1718	0,1717
1,0	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667	0,1667

52. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Современные двигатели внутреннего сгорания выполняются в виде поршневых двигателей, газовых турбин (турбин внутреннего сгорания) и реактивных двигателей.

Реактивные двигатели применяются лишь в аппаратах высоких скоростей (авиация, артиллерия и т. п.), так как в связи с особенностью рабочего процесса двигателей этого рода к.п.д. их достигает удовлетворительных значений лишь при очень высоких скоростях движения реактивных аппаратов, сравнимых со скоростями истечения рабочего вещества, выбрасываемого реактивным двигателем. Термодинамические схемы установок реактивных двигателей осуществляются с использованием поршневых двигателей и газовых турбин, но вычисления термодинамических характеристик реактивных двигателей (мощность, к. п. д. и т. п.) носят несколько условный характер, так как, в отличие от термодинамических схем тепловых двигателей, в реактивных двигателях рабочие процессы осуществляются не с неизменным количеством рабочего вещества, а с непрерывным расходом запасов массы (горючее, окислитель, балластная масса и т. п.).

Основные стадии рабочего процесса *поршневых* двигателей внутреннего сгорания: *первый такт* — сжатие воздуха (дизель-моторы) или рабочего заряда — смеси топлива и воздуха (карбюраторные и газовые двигатели), *второй такт* (рабочий ход) — зажигание заряда от внешнего источника (электрический запал), горение заряда и расширение продуктов сгорания (карбюраторные и газовые двигатели) или подача топлива в цилиндр помощью форсунок, самовоспламенение и горение топлива, расширение продуктов сгорания (дизель-моторы); последующие процессы выхлопа отработавших газов и зарядки цилиндров воздухом или рабочей смесью осуществляются в конце рабочего хода (*двухтактные двигатели*) или

помощью вспомогательных ходов — выталкивающего и всасывающего (*четырёхтактные двигатели*).

В рабочем процессе *газовых турбин* процессы сжатия и расширения осуществляются в различных машинах — компрессоре и газовой турбине, объединяемых в некоторых случаях в одном противоточном агрегате; процесс сгорания (подвод тепла) осуществляется в специальных камерах.

а) Теоретический цикл двигателей внутреннего сгорания ($n - VP$)

В основу построения теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания положим следующие исходные соображения:

1. Теоретический цикл двигателей внутреннего сгорания является обобщенным теоретическим циклом поршневых двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин.

2. Процесс сжатия в теоретическом цикле двигателей внутреннего сгорания осуществляется как процесс политропический (постоянный показатель n) или как ступенчатый адиабатический с промежуточным охлаждением (показатель k , число ступеней ν).

Политропический и ступенчатый адиабатический процессы сжатия в части их конечных характеристик вполне эквивалентны (одно и то же соотношение конечного и начального давлений сжатия $C = P_c/P_a$, одно и то же соотношение конечной и начальной абсолютных температур рабочего тела цикла в процессе сжатия $\tau = T_c/T_a$, одно и то же количество тепла Q_{ac} , отведенного на линии сжатия).

Основными характеристиками процесса сжатия в теоретическом цикле двигателей внутреннего сгорания в дальнейшем считаются две величины — соотношение давлений (C) и соотношение абсолютных температур (τ), причем величина показателя политропы сжатия (n) или эквивалентное число ступеней адиабатического сжатия (ν) считаются заданными или определяются из условия достижения наибольшего к. п. д. теоретического цикла в заданных условиях осуществления этого цикла (заданы: соотношение наибольшего и наименьшего давлений цикла $F = P_z/P_a$, соотношение наибольшей и наименьшей абсолютных температур цикла $\theta = T_z/T_a$ и т. п.).

3. Процесс расширения осуществляется в теоретическом цикле двигателей внутреннего сгорания как процесс адиабатический.

В рабочем процессе поршневых двигателей внутреннего сгорания с интенсивным охлаждением стенок поршней и цилиндров практически могут быть исключены ограничения по наивысшим допустимым значениям температуры рабочего вещества в конечный момент сообщения тепла (T_z), поэтому в условиях поршневых двигателей принцип адиабатического расширения следует признать правильным и вполне соответствующим общим принципам теории тепловых двигателей: сообщение тепла должно осуществляться при высших температурах цикла, а отъем — при низших (§ 28).

В рабочем процессе газовых турбин существенную роль играют ограничения по наивысшим допустимым значениям температуры рабочего вещества в конечный момент сообщения тепла (T_z), главным образом в связи с затруднениями в осуществлении охлаждения лопаток турбин. Эти ограничения на практике приводят к необходимости применения ступенчатого адиабатического расширения с промежуточным сообщением тепла,

4. Теоретический цикл двигателей внутреннего сгорания в наиболее общем случае осуществляется с регенерацией тепла ($0 < \varphi \leq 1$); простейший теоретический цикл двигателей внутреннего сгорания осуществляется без регенерации тепла ($\varphi = 0$).

1. Характеристики процесса сжатия

$$C = \frac{P_c}{P_G} \quad (\text{a})$$
$$\tau = \frac{T_c}{T_a} \quad (6)$$
$$\frac{P_a V_a}{T_a} = \frac{P_c V_c}{T_c} = GR \quad (\text{B})$$

или

$$\frac{P_c}{P_a} = \frac{V_a}{V_c} \cdot \frac{T_c}{T_a}. \quad (г)$$

Отсюда:

$$C = \varepsilon \tau. \quad (360)$$

Кроме того, соотношения давлений, температур и объемов политропического сжатия связаны уравнением политропы идеальных газов (§20):

$$\frac{T_c}{T_a} = \left(\frac{V_a}{V_c}\right)^{n-1} = \left(\frac{P_c}{P_a}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (г)$$

или

$$\tau = \varepsilon^{n-1} = C^{\frac{n-1}{n}} \quad (361)$$

$$n = \frac{\log C}{\log \varepsilon} = \frac{\log C}{\log C - \log \tau} \quad (361 \text{ а})$$

Ступенчатое адиабатическое сжатие (ε_1 — степень сжатия одной ступени) с промежуточным охлаждением между ступенями (ν — 1 холодильников) характеризуется следующими особенностями: соотношения абсолютных температур (τ_i) и давлений (C_i) одинаковы во всех ступенях:

$$\tau_i = \varepsilon_1^{n-1}; \quad (а)$$

$$C_i = \varepsilon_1^k. \quad (б)$$

Перед каждой последующей ступенью сжатия рабочее тело цикла охлаждается до начальной температуры (T_a), в связи с чем конечная температура сжатия (T_c) равна конечной температуре сжатия в I ступени:

$$\tau = \frac{T_c}{T_a} = \varepsilon_1^{k-1}. \quad (в)$$

В процессе промежуточного охлаждения между ступенями давление рабочего тела не изменяется ($P_i = idem$), в связи с чем конечное соотношение давлений сжатия (C) возрастает соответственно числу ступеней адиабатического сжатия (ν):

$$C = \frac{P_c}{P_a} = \varepsilon_1^{\nu k}. \quad (г)$$

Сопоставляем последние результаты (в), (г):

$$\varepsilon_1 = \tau^{\frac{1}{k-1}} = C^{\frac{1}{vk}}. \quad (\text{д})$$

Отсюда зависимость основных характеристик ступенчатого адиабатического сжатия:

$$\tau = C^{\frac{k-1}{vk}}. \quad (362)$$

Путем сопоставления уравнений политропического (361) и ступенчатого адиабатического (362) сжатий устанавливается зависимость между числом ступеней адиабатического сжатия (v) и показателем эквивалентного политропического сжатия (n):

$$v = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{n}{n-1} = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{\log C}{\log \tau}. \quad (363)$$

Количество тепла, которое должно быть отнято в процессе политропического или ступенчатого адиабатического сжатия (Q_{ac}) пропорционально весу рабочего тела (G) и числу ступеней промежуточного охлаждения ($v - 1$):

$$\begin{aligned} Q_{ac} &= \frac{k-n}{n-1} = GC_{\vartheta m}(T_c - T_a) = (v - 1)GC_{pm}(T_c - T_a) = (v - 1)kGC_{\vartheta m}(T_c - T_a) = \\ &= \beta GC_{\vartheta m}(T_c - T_a). \end{aligned} \quad (364)$$

Процесс ступенчатого адиабатического (политропического) сжатия в простейшем случае одной ступени ($v - 1$) переходит в процесс обычного адиабатического сжатия ($n_{v=1} = k$), а в случае неограниченно большого числа ступеней ($v = \infty$) — в изотермический процесс ($n_{v=\infty} = 1$).

2. Характеристики процесса сообщения тепла.

Соотношение граничных давлений (λ) и объемов (ρ) в процессе сообщения тепла (сгорание):

$$\lambda = \frac{P_z}{P_c}; \quad \rho = \frac{V_z}{V_c}.$$

В термодинамических сравнениях двигателей внутреннего сгорания должны быть введены, взамен характеристик сообщения тепла (λ , ρ), более общие характеристики цикла — соотношение граничных давлений цикла (F) и соотношение абсолютных температур цикла (θ — характеристика Карно):

$$F = \frac{P_z}{P_c} = \frac{P_z}{P_c} \cdot \frac{P_c}{P_a} = \lambda C; \quad (365)$$

$$\theta = \frac{T_z}{T_a} = \frac{T_z}{T_f} \cdot \frac{T_f}{T_c} \cdot \frac{T_c}{T_a} = \frac{V_z}{V_c} \cdot \frac{P_z}{P_c} \cdot \frac{T_c}{T_a} = \rho \lambda \tau. \quad (365 \text{ а})$$

Отсюда

$$\lambda = \frac{P_z}{P_c} = \frac{F}{C}; \quad \rho = \frac{V_z}{V_c} = \frac{\theta}{\lambda \tau} = \frac{C \theta}{\tau F}. \quad (365 \text{ б})$$

В условиях заданных значений характеристик сжатия (τ, C или β, τ и т. п.) характеристики процесса сообщения тепла (ρ, λ) эквивалентны соответствующим предельным соотношениям (θ, F).

3. Характеристики процесса отъема тепла.

Соотношение граничных давлений (D) и объемов (V_s/V_a) в процессе отъема тепла (выхлоп):

$$D = \frac{P_z}{P_a}; \quad \frac{V_s}{V_a} = \frac{T_s}{T_a}.$$

В состав конструктивных характеристик поршневых двигателей входят две величины: полная степень расширения (E) как величина отношения объема цилиндра в нижней мертвой точке ($V_s = V_{\text{НМТ}}$) к объему цилиндра в верхней мертвой точке (т. е. к объему камеры сжатия $V_c = V_{\text{ВМТ}}$) и относительная величина объема, характеризующая запаздывание начала сжатия (a) в долях объема, описываемого за ход поршня ($V_H = V_{\text{НМТ}} - V_{\text{ВМТ}}$):

$$E = \frac{V_{\text{НМТ}}}{V_{\text{ВМТ}}} = \frac{V_s}{V_c}; \quad (366)$$

$$a = \frac{\Delta V_{sa}}{V_H} = \frac{V_s - V_a}{V_s - V_c}. \quad (366 \text{ а})$$

Связь между полной степенью расширения (E), степенью сжатия (ε) и характеристикой запаздывания сжатия (a) устанавливается из чисто геометрических соображений:

$$V_a = V_s - \Delta V_{sa} = V_s - a(V_s - V_c).$$

Отсюда (после деления на V_c) уравнение зависимости между степенью сжатия (ε), полной степенью расширения (E) и характеристикой запаздывания сжатия (a):

$$\varepsilon = E - a(E - 1). \quad (366 \text{ б})$$

Соотношение объемов в процессе отъема тепла (V_s/V_a) может быть заменено соотношением расчетных характеристик сжатия (C, τ) и полной степени расширения ($E = V_s/V_c$):

$$\frac{V_s}{V_a} = \frac{V_s}{V_c} \cdot \frac{V_c}{V_a} = \frac{E}{\varepsilon} = \frac{\tau E}{C}. \quad (367)$$

Итак, основными характеристиками теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания являются следующие соотношения:

1. Соотношение давлений сжатия $C = \frac{P_c}{P_a}$.

2. Соотношение температур сжатия $\tau = \frac{T_c}{T_a}$.

3. Соотношение давлений в процессе сообщения тепла $\lambda = \frac{P_z}{P_c}$ или соотношение граничных давлений цикла $F = \frac{P_z}{P_a}$.

4. Соотношение объемов в процессе сообщения тепла $\rho = \frac{V_z}{V_c}$ или соотношение граничных температур цикла $\theta = T_z/T_a$.

5. Соотношение давлений в процессе отъема тепла $D = \frac{P_r}{P_a}$.

6. Полная степень расширения $E = \frac{V_{HMT}}{V_{BMT}} = \frac{V_s}{V_c}$.

Условие замыкания теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания может быть получено в результате рассмотрения изменений абсолютной температуры рабочего тела по стадиям процесса (круговой обход цикла):

Точка a — температура в начальный момент сжатия T_a .

Точка c — температура в конечный момент сжатия

$$T_c = \tau T_a. \quad (a)$$

Точка f — температура в конечный момент сообщения тепла на изохоре:

$$T_f = \lambda T_c = \lambda \tau T_a. \quad (b)$$

Точка z — температура в конечный момент сообщения тепла на изобаре:

$$T_z = \rho T_f = \lambda \rho \tau T_a. \quad (в)$$

Точка r — температура (T_r) в конечный момент адиабатического расширения (из выражения характеристики расширения в адиабатическом процессе — табл. 10):

$$\tau_{zr} = \frac{T_z}{T_r} = \left(\frac{V_s}{V_z}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_s}{V_c} \cdot \frac{V_c}{V_z}\right)^{k-1} = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{k-1},$$

$$T_r = \left(\frac{\rho}{E}\right)^{k-1} T_z = \left(\frac{\rho}{E}\right)^{k-1} \lambda \rho \tau T_a = \frac{\lambda \rho^k}{E^{k-1}} \tau T_a. \quad (г)$$

Точка s — температура в конечный момент отъема тепла на изохоре:

$$T_s = \frac{T_r}{D} = \frac{\lambda \rho^k}{DE^{k-1}} \tau T_a. \quad (д)$$

Точка a — температура в конечный момент отъема тепла на изобаре (она же точка начала сжатия):

$$T_a = \frac{V_a}{V_s} T_s = \frac{\varepsilon}{E} \cdot \frac{\lambda \rho^k}{DE^{k-1}} \tau T_a = \frac{\lambda C}{D} \left(\frac{\rho}{E} \right)^k T_a. \quad (е)$$

По сокращении общего множителя (T_a) правой и левой частей последнего равенства (е) приходим к расчетному выражению условия замыкания термодинамического цикла двигателей внутреннего сгорания:

$$\frac{\lambda C}{D} \left(\frac{\rho}{E} \right)^k = 1. \quad (368)$$

Это же условие замыкания цикла (368) получается в результате кругового обхода цикла по давлениям или объемам.

В процессе *поршневых двигателей* внутреннего сгорания из условия замыкания цикла (368) определяется характеристика соотношения давлений на изохоре отъема тепла:

$$D = \lambda C \left(\frac{\rho}{E} \right)^k. \quad (368 а)$$

В процессе *газовых турбин* ($D = 1$) из условия замыкания цикла (368) определяется полная степень расширения:

$$E = \rho (\lambda C)^{\frac{1}{k}}. \quad (368 б)$$

Коэффициент полезного действия теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания определяется в предположении, что рабочее вещество цикла есть идеальный газ, получающий и отдающий тепло путем теплообмена через разделяющую стенку, т. е. в условиях сохранения неизменной массы рабочего вещества во всех стадиях рабочего процесса:

$$\eta_{tn} = \frac{|AL_{tn}|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}; \quad (а)$$

$$\begin{aligned} |Q_1| &= |Q'_1| + |Q''_1| = GC_{\vartheta m}(T_f - T_c) + GC_{pm}(T_z - T_f) = \\ &= GC_{\vartheta m}[T_f - T_c + k(T_z - T_f)]; \end{aligned} \quad (б)$$

$$\begin{aligned} |Q_2| &= |Q'_2| + |Q''_2| + |Q_{ac}| = GC_{\vartheta m}(T_r - T_s) + GC_{pm}(T_s - T_a) + |Q_{ac}| = \\ &= GC_{\vartheta m}[T_r - T_s + k(T_s - T_a)] + |Q_{ac}|. \end{aligned} \quad (в)$$

Количество тепла, отнятое в процессе ступенчатого адиабатического (ν) или

политропического (n) сжатия (364):

$$|Q_{ac}| = \beta G C_{\vartheta m} (T_c - T_a). \quad (г)$$

Выражение к. п. д. теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания в зависимости от соотношения температур цикла (в исходном выражении соотношения количеств отведенного и подведенного тепла сокращается общий множитель $G C_{\vartheta m}$):

$$\begin{aligned} \eta_{tn} &= 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{[T_r - T_s + k(T_s - T_a) + \beta(T_c - T_a)]}{T_f - T_c + k(T_z - T_f)} = \\ &= 1 - \frac{T_a}{T_c} \cdot \frac{\frac{T_s}{T_a}(\frac{T_r}{T_s} - 1) + k(\frac{T_s}{T_a} - 1) + \beta(\frac{T_c}{T_a} - 1)}{\frac{T_f}{T_c} - 1 + k\frac{T_f}{T_c}(\frac{T_z}{T_f} - 1)}. \end{aligned} \quad (д)$$

Соотношения абсолютных температур цикла:

$$\frac{T_c}{T_a} = \tau; \quad (е)$$

$$\frac{T_f}{T_c} = \frac{P_z}{P_c} = \lambda; \quad (ж)$$

$$\frac{T_z}{T_f} = \frac{V_z}{V_c} = \rho; \quad (з)$$

$$\frac{T_r}{T_s} = \frac{P_r}{P_a} = D; \quad (и)$$

$$\frac{T_s}{T_a} = \frac{V_s}{V_a} = \frac{V_s}{V_c} \cdot \frac{V_c}{V_a} = \frac{E}{\varepsilon}. \quad (к)$$

Соответственно формулируется основное выражение к. п. д. обобщенного теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания:

$$\eta_{tn} = 1 - \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\frac{E}{\varepsilon}(D-1) + k(\frac{E}{\varepsilon} - 1) + \beta(\tau - 1)}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1)}. \quad (369)$$

Политропическое сжатие:

$$\beta = \frac{k-n}{n-1}. \quad (369 а)$$

Ступенчатое адиабатическое сжатие (ν ступеней):

$$\beta = k(\nu - 1). \quad (369 \text{ б})$$

Среднее давление теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания (P_m) определяется как величина отношения работы за цикл (L_{tn}) к объему, описываемому за ход поршня ($V_H = V_s - V_c$):

$$\frac{P_m}{P_c} = \frac{1}{P_c} \frac{L_{tn}}{V_H} = \frac{\eta_{tn} Q_1}{AP_c V_c (E-1)} = \frac{\lambda-1+k\lambda(\rho-1)}{(k-1)(E-1)} \eta_{tn}. \quad (370)$$

Политропическое сжатие с некоторым приближением к наивыгоднейшему режиму ($n = n_0$) может быть осуществлено в поршневых двигателях (охлаждение цилиндров и поршней, непрерывное введение охлаждающих компонентов при сжатии); ступенчатое адиабатическое сжатие осуществляется в установках газовых турбин.

Выбор наивыгоднейшего показателя политропы сжатия определяется исходными условиями осуществления рабочего процесса двигателей внутреннего сгорания. В теоретическом цикле поршневых двигателей внутреннего сгорания следует считать заданной (постоянной) конечную температуру сжатия, обеспечивающую заданный процесс (как известно, карбюраторные двигатели имеют верхний предел допустимой температуры сжатия, а дизель-моторы — нижний предел), или, что то же, следует считать основной заданной характеристикой относительное повышение температуры при сжатии:

$$\frac{T_c}{T_a} = \tau = const \quad (\text{условие I}), \quad (a)$$

Одновременно считаются заданными (постоянными): соотношение предельных давлений (P_z/P_a) и соотношение предельных температур (T_z/T_a) теоретического цикла:

$$\frac{P_z}{P_a} = \lambda C = const \quad (\text{условие II}); \quad (б)$$

$$\frac{T_z}{T_a} = \rho \lambda \tau = const \quad (\text{условие III}). \quad (в)$$

Очевидно, принятые условия (а), (б), (в) совместно обеспечивают также постоянство следующих величин:

$$\lambda \rho = const; \quad (г)$$

$$r = \frac{\rho}{\varepsilon} = const. \quad (д)$$

В дальнейшем принимается в качестве исходного следующее выражение к. п. д. теоретического цикла (369):

$$\eta_{tn} = 1 - \frac{u}{g}; \quad (е)$$

$$u = (\lambda\rho) \cdot \frac{\rho^{k-1}}{E^{k-1}} - 1 + \frac{k-1}{\tau} \left(\frac{E}{\varepsilon} - 1 + \frac{\tau-1}{n-1} \right); \quad (\text{ж})$$

$$\vartheta = \lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1) = k(\lambda\rho) - \frac{k-1}{\rho}(\lambda\rho) - 1. \quad (\text{з})$$

Изменение к. п. д. теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания при изменении показателя политропы сжатия характеризуется соответствующей производной, причем степень сжатия (ε) и полная степень расширения (E), в силу условий реализации заданного процесса ($a - b$), считаются переменными:

$$\frac{d\eta_{tn}}{dn} = -\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{du}{dn} - \frac{u}{\vartheta} \frac{d\vartheta}{dn} \right); \quad (\text{и})$$

$$\frac{du}{dn} = (k-1)\lambda\rho \left(\frac{\rho}{E} \right)^{k-2} \frac{d}{dn} \left(\frac{\rho}{E} \right) + \frac{k-1}{\tau} \frac{d}{dn} \left(\frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{k-1}{\tau} \frac{\tau-1}{(n-1)^2}; \quad (\text{к})$$

$$\frac{d\vartheta}{dn} = \frac{(k-1)}{\rho^2} \lambda\rho \frac{d\rho}{dn} = (k-1)\lambda \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dn}. \quad (\text{л})$$

Производные степени сжатия (ε), полной степени расширения (E) и степени предварительного расширения (ρ):

$$\varepsilon = (1 - a)E + a;$$

$$\frac{dE}{dn} = \frac{1}{1-a} \frac{d\varepsilon}{dn}. \quad (\text{м})$$

$$\frac{d}{dn} \left(\frac{E}{\varepsilon} \right) = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{dE}{dn} - \frac{E}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dn} \right) = \frac{a}{1-a} \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dn}; \quad (\text{н})$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dn} = \frac{1}{\rho} \frac{d(r\varepsilon)}{dn} = \frac{r}{\rho} \frac{d\varepsilon}{dn} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dn}; \quad (\text{о})$$

$$\frac{d}{dn} \left(\frac{\rho}{E} \right) = \frac{1}{E} \left(\frac{d\rho}{dn} - \frac{\rho}{E} \frac{dE}{dn} \right) = -\frac{a}{1-a} \frac{\rho}{\varepsilon E^2} \frac{d\varepsilon}{dn}; \quad (\text{п})$$

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = \varepsilon \frac{d \ln \varepsilon}{dn} = \varepsilon \frac{d}{dn} \left(\frac{\ln \tau}{n-1} \right) = -\frac{\varepsilon \ln \tau}{(n-1)^2}. \quad (\text{р})$$

Соответственно может быть преобразовано исходное выражение производной к. п. д. теоретического цикла (и):

$$\begin{aligned} \vartheta \cdot \frac{d\eta_{tn}}{dn} &= - \left(\frac{du}{dn} - \frac{u}{\vartheta} \frac{d\vartheta}{dn} \right) = - \frac{du}{dn} + (1 - \eta_{tn}) \frac{d\vartheta}{dn} = \\ &= \frac{a}{1-a} \frac{k-1}{\varepsilon} \left(\frac{\lambda \rho^k}{E^k} - \frac{1}{\tau \varepsilon} \right) \frac{d\varepsilon}{dn} - \frac{\tau-1}{\tau} \frac{k-1}{\varepsilon \ln \tau} \frac{d\varepsilon}{dn} + (1 - \eta_{tn}) \frac{k-1}{\varepsilon} \lambda \frac{d\varepsilon}{dn}. \end{aligned} \quad (c)$$

Условие наивыгоднейшего режима сжатия, определяющее выбор наивыгоднейшего показателя политропы сжатия ($n = n_0$) и наивыгоднейшего размера камеры сжатия (a вместе с тем и степени сжатия и полной степени расширения E):

$$\frac{d\eta_{tn}}{dn} = 0. \quad (т)$$

На основе сопоставления последних уравнений (с), (т) определяется наибольшая величина к. п. д. теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания, соответствующая наивыгоднейшему режиму политропического сжатия:

$$\eta_{tn}^{\max} = 1 - \frac{1}{\lambda_0} \frac{\tau-1}{\tau \ln \tau} + \frac{a}{1-a} \frac{D-1}{\lambda_0 C}, \quad (371)$$

где λ_0 — соотношение давлений сгорания, соответствующее наивыгоднейшей степени политропического сжатия (ε_0) и заданным соотношениям предельных давлений цикла ($F = P_z/P_a$ и температур сжатия ($\tau = T_c/T_a$):

$$\lambda_0 = \frac{1}{C_0} \frac{P_z}{P_a} = \frac{F}{C_0} = \frac{F}{\tau \varepsilon_0}. \quad (371 a)$$

В частности, в условиях равенства степени сжатия и полной степени расширения, т. е. в условиях осуществления начала сжатия в нижней мертвой точке ($\varepsilon = E$, точки a и s теоретической диаграммы совмещены), выражение наибольшего к. п. д. теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания формулируется следующим образом (в основном выражении наибольшего к. п. д. (371) принимается $a = 0$, что эквивалентно определению $\varepsilon = E$):

$$\eta_{tn}^{\max} = 1 - \frac{1}{\lambda_0} \frac{\tau-1}{\tau \ln \tau} = 1 - \frac{1}{\lambda_0} \frac{\chi}{\sqrt{\tau}}. \quad (372)$$

Величина наивыгоднейшей степени сжатия (ε_0), а отсюда и расчетные значения эквивалентных характеристик наивыгоднейшего сжатия (показатель политропы n_0 , соотношение давлений сгорания $\lambda_0 = P_z/P_c$ и т. п.) определяются в результате сопоставления общего выражения к. п. д. теоретического цикла (369) и выражения наибольшего к. п. д. (371), (372). В частности, в условиях равенства степени сжатия и полной степени расширения ($\varepsilon = E$) получим:

$$\eta_{tn}^{\max} = 1 - \frac{1}{\lambda_0} \frac{\tau-1}{\tau \ln \tau} = 1 - \frac{1}{\tau} \frac{(D-1)+\beta(\tau-1)}{\lambda_0-1+k\lambda_0(\rho_0-1)}. \quad (a)$$

Отсюда:

$$\left(\frac{D-1}{\tau-1} + \beta\right) \ln \tau = 1 + k(\rho - 1) + \frac{1}{\lambda_0}. \quad (6)$$

Заменяем:

$$\beta = \frac{k-n}{n-1} = \frac{k-1}{n-1} - 1 = (k-1) \frac{\ln \varepsilon_0}{\ln \tau} - 1, \quad (в)$$

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{C_0}{F} = \frac{\tau \varepsilon_0}{F}, \quad (г)$$

$$\rho_0 = \varepsilon_0 \frac{\rho_0}{\varepsilon_0} = \varepsilon_0 \frac{\lambda_0 \rho_0 \tau}{\lambda_0 \varepsilon_0 \tau} = \varepsilon_0 \frac{\theta}{F}. \quad (д)$$

где F — соотношение предельных давлений цикла ($F = P_z/P_a$);
 θ — соотношение предельных абсолютных температур цикла (характеристика Карно $\theta = T_z/T_a$).

Сопоставляем полученные результаты (б) — (д):

$$\frac{D-1}{\tau-1} \ln \tau = \frac{k\theta-1}{F} \varepsilon_0 - (k-1)(1 + \ln \varepsilon_0). \quad (е)$$

Отсюда расчетное выражение наивыгоднейшей степени сжатия в теоретическом цикле поршневых двигателей внутреннего сгорания ($\varepsilon_0 = E_0$):

$$\varepsilon_0 = a_0 + a_1(1 + \ln \varepsilon_0) = \frac{D-1}{k\theta-1} \frac{F}{\tau_m} + \frac{(k-1)F}{k\theta-1} (1 + \ln \varepsilon_0), \quad (373)$$

где τ_m — величина отношения средней логарифмической абсолютной температуры сжатия к начальной абсолютной температуре:

$$\tau_m = \frac{T_m}{T_a} = \frac{1}{T_a} \frac{T_c - T_a}{\ln \frac{T_c}{T_a}} = \frac{\tau-1}{\ln \tau}; \quad (373 а)$$

D — соотношение давлений в процессе отъема тепла, определяемое из уравнения замыкания цикла (368):

$$D = \frac{P_r}{P_a} = \lambda C \left(\frac{\rho}{E}\right)^k = F \left(\frac{\lambda \rho \tau}{\lambda \varepsilon \tau}\right)^k = \theta \left(\frac{\theta}{F}\right)^{k-1}. \quad (373 б)$$

Это значит, что в качестве основных заданных характеристик цикла могут быть приняты θ и F или D и F .

Данные о наивыгоднейшей степени сжатия в теоретическом цикле двигателей внутреннего сгорания (ε_0) приведены на диаграмме фиг. 56.

По данным о наивыгоднейшей степени сжатия (ε_0) определяются расчетные характеристики наивыгоднейшего режима двигателей внутреннего сгорания (теоретический процесс) — соотношение давлений сжатия (C_0) и сгорания (λ_0) и показатель политропы наивыгоднейшего сжатия (n_0):

$$C_0 = \tau \varepsilon_0, \quad (374)$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{C_0} \frac{P_z}{P_a} = \frac{F}{C_0} = \frac{F}{\tau \varepsilon_0}, \quad (374 \text{ а})$$

$$n_0 = 1 + \frac{\ln \varepsilon_0}{\ln \tau}. \quad (374 \text{ б})$$

Значения наивыгоднейшей степени сжатия (ε_0) подставляются в выражения к. п. д. теоретического цикла ($\eta_{tn}^{\text{макс}}$).

Совершенно очевидно, что к. п. д. теоретического цикла выше к. п. д. термодинамического цикла $\varepsilon - V$ (поршневой двигатель с сообщением тепла при постоянном объеме, табл. 27) во всей области, где соотношение давлений сгорания больше нижеследующей критической величины:

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{\tau - 1}{\ln \tau}. \quad (375)$$

Это значит, что показатель наивыгоднейшего политропического сжатия изменяется в пределах $1 < n_0 \leq k$, причем в области малых нагрузок $\lambda < \lambda_{\text{кр}}$ наивыгоднейшим является адиабатическое сжатие ($n_0 = k$).

Соотношение граничных температур ($\theta = T_z/T_a$) является весьма общей термодинамической характеристикой круговых процессов тепловых машин. Нужно, однако, заметить, что в практических сравнениях поршневых двигателей внутреннего сгорания эта характеристика еще не используется. Более популярной характеристикой поршневых двигателей является величина среднего давления цикла P_m . На этом основании мы включаем в состав основных независимых переменных теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания относительную величину среднего давления цикла — *коэффициент полноты диаграммы* цикла (§ 21):

$$\sigma = \frac{P_m}{P_z - P_a} = \frac{F}{F - 1} \frac{P_m}{P_z}, \quad F = \frac{P_z}{P_a}. \quad (376)$$

Итак, предлагается следующий состав основных независимых переменных всякого кругового процесса поршневых двигателей внутреннего сгорания — теоретического и индикаторного.

I. Соотношение граничных давлений цикла:

$$F = \frac{P_z}{P_a}. \quad (377\text{-I})$$

II. Коэффициент полноты диаграммы цикла:

$$\sigma = \frac{P_m}{P_z - P_a} = \frac{F}{F - 1} \frac{P_m}{P_z}. \quad (377\text{-II})$$

III. Характеристика запаздывания начала сжатия (S — ход поршня; ΔS_{sa} — линейное запаздывание начала сжатия):

$$a = \frac{V_s - V_a}{V_H} = \frac{\Delta V_{sa}}{V_H} = \frac{\Delta S_{sa}}{S}. \quad (377-III)$$

IV. Соотношение абсолютных температур в процессе сжатия

$$\tau = \frac{T_c}{T_a}. \quad (377-IV)$$

В индикаторном процессе поршневых двигателей внутреннего сгорания соотношение абсолютных температур сжатия τ определяется не непосредственно, а по уравнению состояния рабочего тела (идеальный газ $PV = \bar{G} \bar{R} T$) в зависимости от непосредственно измеряемых величин — соотношения давлений сжатия ($C = P_c/P_a$) и степени сжатия ($\varepsilon = V_a/V_c$):

$$\tau = \frac{C}{\varepsilon}.$$

В общем случае исследования индикаторного процесса поршневых двигателей внутреннего сгорания, когда молярное количество рабочего вещества в процессе сжатия изменяется, в подсчеты входит величина соотношения молярных количеств вещества m :

$$P_a V_a = \bar{G}_a \bar{R} T_a;$$

$$P_c V_c = \bar{G}_c \bar{R} T_c = m \bar{G}_a \bar{R} T_c.$$

Отсюда

$$\tau = \frac{C}{m\varepsilon}; \quad m = \frac{\bar{G}_c}{\bar{G}_a}. \quad (378)$$

В теоретическом процессе двигателей внутреннего сгорания соотношение абсолютных температур сжатия τ принимается при сравнениях таким же, как и в индикаторном процессе, а при проектировании определяется соответственно температуре самовоспламенения горючей смеси (топлива); при этом величина степени сжатия не рассматривается как независимая переменная, а определяется из условия осуществления наивыгоднейшего процесса сжатия ($\varepsilon = \varepsilon_0$; $\eta_{tn} = \text{максимум}$)

Исходное выражение к. п. д. теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания (369):

$$\eta_{tn} = 1 - \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\varepsilon^{(D-1)+k(\frac{E}{\varepsilon}-1)+\beta(\tau-1)}}{\lambda-1+k\lambda(\rho-1)}, \quad (a)$$

$$\beta = \frac{k-n}{n-1} = k(\nu - 1). \quad (б)$$

Обратимся к уравнению, характеризующему среднее давление теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания (370):

$$\frac{1}{\lambda-1+k\lambda(\rho-1)} = \frac{\eta_{tn}}{(k-1)(E-1)} \frac{P_c}{P_m}. \quad (в)$$

Используем расчетное выражение коэффициента полноты диаграммы(376):

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1}{\lambda} \frac{P_z}{P_m} = \frac{1}{\lambda\sigma} \frac{F}{F-1}, \quad (г)$$

$$\frac{1}{\lambda-1+k\lambda(\rho-1)} = \frac{\eta_{tn}}{\lambda\sigma(k-1)(E-1)} \frac{F}{F-1}. \quad (д)$$

Подставляем заключительное соотношение (д) в исходное выражение к. п. д. двигателя (а):

$$\eta_{tn} = 1 - \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\frac{E}{\varepsilon}(D-1) + k\left(\frac{E}{\varepsilon} - 1\right) + \beta(\tau-1)}{\lambda \sigma(k-1)(E-1)} \frac{F}{F-1} \eta_{tn}. \quad (e)$$

Отсюда исходное выражение обратной величины к. п. д. теоретического цикла поршневого двигателя внутреннего сгорания:

$$\frac{1}{\eta_{tn}} = 1 + \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\frac{E}{\varepsilon}(D+k-1) + \beta(\tau-1) - k}{\lambda \sigma(k-1)(E-1)} \frac{F}{F-1}. \quad (ж)$$

Заменяем:

$$E = \frac{\varepsilon - a}{1 - a}, \quad E - 1 = \frac{\varepsilon - 1}{1 - a}, \quad (з)$$

$$\frac{E}{\varepsilon} = \frac{1}{1 - a} \left(1 - \frac{a}{\varepsilon}\right); \quad \frac{E}{\varepsilon} - 1 = \frac{a}{1 - a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \quad (и)$$

$$\lambda = \frac{P_z}{P_c} = \frac{F}{C} = \frac{F}{\tau \varepsilon} \quad (к)$$

и далее [по соотношению $\tau = \varepsilon^{n-1}$]:

$$\beta = \frac{k-n}{n-1} = \frac{k-1}{n-1} - 1 = (k-1) \frac{\ln \varepsilon}{\ln \tau} - 1. \quad (л)$$

Соответственно формулируется расчетное выражение обратной величины к. п. д. теоретического цикла ($n - VP$) поршневых двигателей внутреннего сгорания (ж):

$$\frac{1}{\eta_{tn}} = \frac{1}{\eta_1} + a N_1 = 1 + \frac{1}{\sigma} \frac{\frac{\varepsilon - a}{\varepsilon - 1} \frac{D - \tau}{k - 1} + (1 - a) \tau_m \frac{\varepsilon \ln \varepsilon}{\varepsilon - 1} + a \left(\frac{\tau}{k - 1} + 1\right)}{F - 1}, \quad (379)$$

$$\tau_m = \frac{\tau - 1}{\ln \tau} = \frac{\chi}{\sqrt{\tau}}, \quad (379 а)$$

$$\chi = 1 + \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{2} \ln \tau\right)^2 + \dots = 1 + \frac{1}{6} \left(\frac{\tau - 1}{\tau + 1}\right)^2 + \dots, \quad (379 б)$$

где η_1 — основное слагаемое расчетного выражения к. п. д. теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания:

$$\frac{1}{\eta_1} = 1 + \frac{1}{\sigma(F-1)} \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \left(\frac{D - \tau}{k - 1} + \tau_m \ln \varepsilon\right); \quad (380)$$

N_1 — коэффициент условной линейной зависимости расчетного выражения обратной величины к. п. д. теоретического цикла от характеристики запаздывания начала сжатия (a):

$$N_1 = \frac{1 + \frac{1}{\varepsilon - 1} \left(\frac{C - D}{k - 1} - \tau_m \varepsilon \ln \varepsilon\right)}{\sigma(F - 1)}; \quad C = \tau \varepsilon. \quad (381)$$

Аналогично может быть преобразовано уравнение связи к.п.д. и среднего давления теоретического цикла (д):

$$\begin{aligned}\frac{1}{\eta_{tn}} &= \frac{k\rho - (k-1) - \frac{1}{\lambda}}{\sigma(k-1)(E-1)} \frac{F}{F-1} = \frac{1-a}{\sigma} \frac{F}{F-1} \frac{k\rho - (k-1) - \frac{\tau^2}{F}}{(k-1)(\varepsilon-1)} = \\ &= \frac{1-a}{\sigma} \frac{\varepsilon F}{\varepsilon-1} \frac{\frac{k}{k-1} \frac{\rho}{\varepsilon} - \left(\frac{1}{k-1} \frac{\tau}{F} + \frac{1}{\varepsilon}\right)}{F-1}.\end{aligned}$$

Степень предварительного расширения ρ исключается по уравнению замыкания теоретического цикла (368).

$$\rho = \left(\frac{D}{\lambda C}\right)^{\frac{1}{k}} E = \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}} \frac{\varepsilon - a}{1 - a}.$$

Соответственно формулируется расчетное уравнение связи к. п. д. и среднего давления цикла (второе выражение обратной величины к. п. д. теоретического цикла двигателей внутреннего сгорания):

$$\frac{1}{\eta_{tn}} = \frac{1}{\eta_2} + aN_2 = \frac{1}{\sigma} \frac{\varepsilon F}{\varepsilon-1} \frac{\left(\frac{1-a}{\varepsilon}\right)^{\frac{k}{k-1}} \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}} - (1-a) \left(\frac{1}{k-1} \frac{\tau}{F} + \frac{1}{\varepsilon}\right)}{F-1} \quad (382)$$

$$\frac{1}{\eta_2} = \frac{1}{\sigma} \frac{\varepsilon F}{\varepsilon-1} \frac{\frac{k}{k-1} \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}} - \left(\frac{1}{k-1} \frac{\tau}{F} + \frac{1}{\varepsilon}\right)}{F-1}, \quad (383)$$

$$N_2 = \frac{1}{\sigma} \frac{F}{\varepsilon-1} \frac{1 + \frac{1}{k-1} \frac{C}{F} \frac{k}{k-1} \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}}}{F-1}; \quad C = \tau \varepsilon. \quad (384)$$

В силу существования зависимости $D = D(a, F, \dots)$ слагаемые $1/\eta_1$ и $1/\eta_2$ тождественно равны лишь в предельном случае $a = 0$, т. е. в условиях равенства степеней расширения и сжатия ($E = \varepsilon$), но оба выражения обратной величины к. п. д. теоретического цикла ($1/\eta_{tn}$) тождественны при любых значениях характеристики запаздывания начала сжатия ($a \geq 0$):

$$\frac{1}{\eta_{tn}} = \frac{1}{\eta_1} + aN_1 = \frac{1}{\eta_2} + aN_2.$$

Отсюда уравнение связи переменных D, ε :

$$\frac{1}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2} + a(N_1 - N_2) = 1 + \frac{\varepsilon F}{\sigma} \frac{\frac{1}{\varepsilon} + \frac{\tau_m}{F} \ln \varepsilon - \Pi_D}{(\varepsilon-1)(F-1)} + \frac{aF}{\sigma} \frac{\frac{(\varepsilon-1)}{F} - \frac{\tau_m}{F} \varepsilon \ln \varepsilon - 1 + \Pi_D}{(\varepsilon-1)(F-1)} = 0.$$

Соответственно формулируется расчетное уравнение зависимости параметра Π_D теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания от независимых переменных цикла F, σ, a, τ и степени сжатия ε :

$$\Pi_D = \frac{(\varepsilon-1)}{\varepsilon-a} \left[\frac{1-a}{(k-1)} \left(1 + \frac{\tau_m}{F} \varepsilon \ln \varepsilon \right) + \frac{a}{F} + \sigma \frac{F-1}{F} = \varphi(\varepsilon), \right] \quad (385)$$

$$\Pi_D = \frac{k \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}} - \frac{D}{F}}{k-1} = \chi_D \sqrt{\frac{D}{F}}, \quad (386)$$

$$\chi_D = \chi\left(k, \frac{D}{F}\right) = \chi_1(k, \Pi_D). \quad (386 \text{ а})$$

Значения параметра Π_D и коэффициента пропорциональности χ_D приведены в табл. 23, 24 и на диаграмме фиг. 57.

Таблица 23

Значения параметра Π_D теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания:

$$\Pi_D = \frac{k \left(\frac{D}{F}\right)^{\frac{1}{k}} - \frac{D}{F}}{k-1} = \chi_D \sqrt{\frac{D}{F}}$$

$\frac{D}{F}$ k	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1,0	0,0561	0,0982	0,1998	0,3303	0,4346	0,5219	0,5966	0,6612
1,1	0,0672	0,1140	0,2222	0,3561	0,4606	0,5466	0,6194	0,6817
1,2	0,0793	0,1303	0,2443	0,3807	0,4847	0,5692	0,6400	0,6988
1,3	0,0921	0,1471	0,2659	0,4039	0,5070	0,5898	0,6584	0,7164
1,4	0,1055	0,1641	0,2869	0,4257	0,5277	0,6087	0,6752	0,7311
1,5	0,1192	0,1810	0,3072	0,4463	0,5469	0,6260	0,6906	0,7444

Таблица 24

Коэффициент пропорциональности параметра теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания (χ_D)

$\frac{D}{F}$ k	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1,0	0,5605	0,6947	0,8935	1,0444	1,1220	1,1670	1,1931	1,2072
1,1	0,6719	0,8058	0,9936	1,1262	1,1892	1,2223	1,2387	1,2447
1,2	0,7927	0,9215	1,0924	1,2038	1,2515	1,2728	1,2798	1,2758
1,3	0,9209	1,0400	1,1890	1,2772	1,3092	1,3188	1,3169	1,3079
1,4	1,0547	1,1600	1,2829	1,3463	1,3626	1,3610	1,3505	1,3348
1,5	1,1925	1,2802	1,3737	1,4114	1,4122	1,3997	1,3811	1,3591

При сравнениях теоретического и индикаторного процессов двигателей внутреннего сгорания ($\eta_{oi} = \eta_i/\eta_{tn}$) независимые переменные F, σ, a, τ принимаются одинаковыми для сравниваемых циклов, а при проектировании эти независимые переменные считаются заданными; степень сжатия в теоретическом цикле во всех случаях выбирается по условию достижения наибольшего к. п. д. теоретического цикла ($\varepsilon = \varepsilon_0$; $\eta_{tn} = \text{максимум}$). Момент прохождения к. п. д. теоретического цикла через максимум ($\varepsilon = \varepsilon_0$) устанавливается в условиях рассматриваемого исходного состава независимых переменных F, σ, a, τ так же, как и в предыдущем случае (F, θ, a, τ). Нужно, однако, заметить, что более наглядные результаты дают варианты подсчеты по одной независимой переменной (ε):

$$\text{нижняя граница } (n = k): \quad \varepsilon_I = \tau^{\frac{1}{k-1}};$$

$$\text{верхняя граница } (\lambda = 1): \quad \varepsilon_{II} = \frac{F}{\tau}.$$

В этом случае для каждого значения рассматриваемой переменной ε сначала находится значение параметра $\Pi_D = \varphi(\varepsilon)$, а затем по данным фиг.57 или по уравнению $\Pi_D = \chi_D \sqrt{D/F}$ устанавливается значение соотношения D/F и соответственно определяется значение к. п. д. теоретического цикла $\eta_{tn} = \eta_\varepsilon$; расчетное значение степени сжатия устанавливается по условию достижения наибольшего к. п. д. теоретического цикла ($\eta_{tn} = \text{максимум}$; $\varepsilon = \varepsilon_0$).

Пример вариантов подсчетов дан в табл. 25, 26. Результаты подсчетов приводят к выводу, что в условиях рассматриваемого примера ($F = 40$; $\sigma = 0,15$; $a = 0,1$; $\tau = 2,0$; $k = 1,4$) наивыгоднейший режим достигается не при адиабатическом ($\varepsilon_I = 5,6569$), а при политропическом сжатии:

$\varepsilon_0 = \frac{V_a}{V_c}$	n_0	$C_0 = \frac{P_c}{P_a}$	$\lambda_0 = \frac{F}{C_0}$	η_{tn}
12	1,2789	24	1,6667	0,5735

Этими результатами характеризуется наивыгоднейший теоретический цикл $n - VP$, соответствующий заданным условиям процесса (F, σ, a, τ).

Таблица 25

Независимые переменные и вспомогательные постоянные к примеру подсчета характеристик теоретического цикла поршневого двигателя внутреннего сгорания

$F = \frac{P_z}{P_a}$	$\sigma = \frac{P_m}{P_z - P_a}$	$a = \frac{\Delta S_{sa}}{S}$	$\tau = \frac{T_c}{T_a}$	k	$\tau_m = \frac{\tau - 1}{\ln \tau}$	$\frac{\tau_m}{F}$	$f_0 = \frac{a}{F} + \frac{1}{\sigma(F - 1)}$ $+ \sigma \frac{F - 1}{F}$	
40	0,15	0,10	2,0	1,4	1,44270	0,036067	0,14875	0,17094

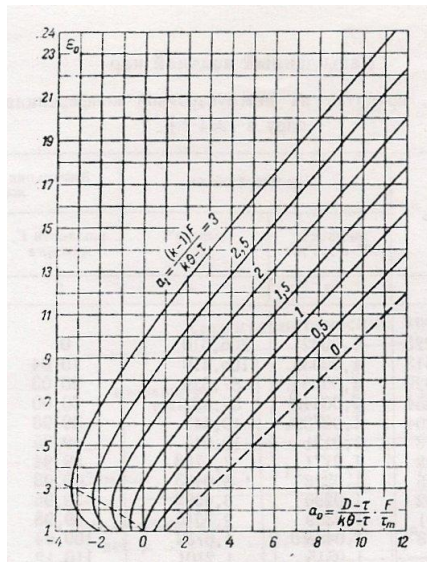
**Основные результаты примерного подсчета характеристик теоретического цикла поршневого двигателя
внутреннего сгорания**

ε	5,6569	8	11	12	13	16	20
$C = \tau \varepsilon$	11,314	16	22	24	26	32	40
$\lambda = \frac{F}{C\varepsilon}$	3,535	2,5	1,8182	1,6667	1,5385	1,25	1,0
$n = 1 + \frac{\ln \tau}{\ln \varepsilon}$	1,400	1,3333	1,2891	1,2789	1,2702	1,2500	1,2314
F_1^*	0,2616	0,2057	0,1756	0,1698	0,1652	1,1560	0,1497
$\Pi_D = \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon - a}(f_0 + f_1)$	0,3439	0,3141	0,2976	0,2945	0,2920	0,2875	0,2850
$10^3 \frac{D}{F}$	67,98	58,38	53,22	52,28	51,52	50,21	49,46
D	2,719	2,335	2,129	2,091	2,061	2,008	1,978
f_2^{**}	5,2203	4,3857	4,1601	4,1433	4,1740	4,2880	4,4915
$\frac{1}{\eta_1} = 1 + \frac{1}{\sigma(F - 1)} f_2$	1,8924	1,7497	1,7111	1,7083	1,7135	1,7330	1,7678
f_3^{***}	1,5773	1,4518	1,1624	1,0685	0,9785	0,7320	0,4535
$N_1 = \frac{1}{\sigma(F - 1)}(1 + f_3)$	0,4406	0,4191	0,3696	0,3536	0,3382	0,2961	0,2485
$\frac{1}{\eta_{tn}} = \frac{1}{\eta_1} + aN_1$	1,9365	1,7916	1,7481	1,7437	1,7473	1,7626	1,7926
η_{tn}	0,5164	0,5582	0,5720	0,5735	0,5723	0,5673	0,5578

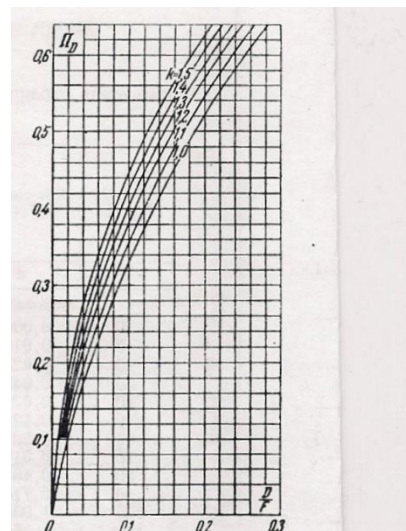
$$* f_1 = \frac{1 - a}{\varepsilon - 1} \left(1 + \frac{\tau_m}{F} \varepsilon \ln \varepsilon \right).$$

$$** f_2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \left(\frac{D - \tau}{k - 1} + \tau_m \ln \varepsilon \right).$$

$$*** f_3 = \frac{1}{\varepsilon - 1} \left(\frac{C - D}{k - 1} - \tau_m \varepsilon \ln \varepsilon \right).$$



Фиг. 56. Наивыгоднейшая степень сжатия в поршневом двигателе внутреннего сгорания.



Фиг. 57. Параметр (Π_D) теоретического цикла поршневых двигателей внутреннего сгорания.

б) Термодинамические циклы двигателей внутреннего сгорания ($k - VP$).

Термодинамическими циклами двигателей внутреннего сгорания в дальнейшем называются теоретические циклы с адиабатическим расширением рабочего тела ($n = k$):

$$\tau = \varepsilon^{k-1} = C^{\frac{k-1}{k}}; \quad \beta = 0. \quad (387)$$

Условия замыкания термодинамических циклов:

Поршневые двигатели
$$D = \lambda \rho^k \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^k. \quad (388)$$

Газовые турбины
$$\frac{E}{\varepsilon} = \rho \lambda^{\frac{1}{k}}. \quad (389)$$

Соответственно определяются значения к. п. д. термодинамических циклов (табл. 27).

Таблица 27

**Сравнительные характеристики термодинамических циклов
двигателей внутреннего сгорания**

Условия	Наименование цикла	К.п.д. цикла
—	Теоретический цикл ($n - VP$)	$\eta_{tn} = 1 - \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\frac{E}{\varepsilon}(D - 1) + k \left(\frac{E}{\varepsilon} - 1 \right) + \beta(\tau - 1)}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1)}$ $\beta = \frac{k - n}{n - 1} = k(\nu - 1)$
$n = k$	Термодинамический цикл ($k - VP$)	$\eta_t = 1 - \frac{1}{\tau_{ad}} \cdot \frac{\frac{E}{\varepsilon}(D - 1) + k \left(\frac{E}{\varepsilon} - 1 \right)}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1)}$ $\tau_{ad} = \varepsilon^{k-1} = C^{\frac{k-1}{k}}$
$n = k$ $E = \varepsilon$	Смешанный цикл поршневых д.в.с. $\varepsilon - VP$	$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\lambda \rho^k - 1}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1)}$
$n = k$ $E = \varepsilon$ $\lambda = 1$	Цикл поршневых д.в.с. с подводом тепла при постоянном давлении ($\varepsilon - P$)	$\eta_{tP} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\rho^k - 1}{k(\rho - 1)}$
$n = k$ $E = \varepsilon$ $\rho = 1$	Цикл поршневых д.в.с. с подводом тепла при постоянном объеме ($\varepsilon - V$)	$\eta_{t\vartheta} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} = 1 - \frac{1}{\tau_{ad}}$
$n = k$ $D = 1$ $\rho = 1$	Цикл газовых турбин с подводом тепла при постоянном объеме ($C - V$)	$\eta_{c\vartheta} = 1 - \frac{1}{C^{\frac{k-1}{k}}} \frac{k \left(\lambda^{\frac{1}{k}} - 1 \right)}{\lambda - 1}$
$n = k$ $D = 1$ $\lambda = 1$	Цикл газовых турбин с подводом тепла при постоянном давлении ($C - P$)	$\eta_{cp} = 1 - \frac{1}{C^{\frac{k-1}{k}}} = 1 - \frac{1}{\tau_{ad}}$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Характеристические постоянные идеальных газов

Наименование газа	Водород	Кислород	Азот	Азот атмосферный	Углекислый газ	Водяной пар	Воздух
Символ	H_2	O_2	N_2	$(N_2; Ar \dots)$	CO_2	H_2O	$(O_2; N_2; Ar \dots)$
Молекулярный вес μ	2,016	32,0	28,016	28,16	44,01	18,016	28,96
R кГ м/кг °С	420,5	26,49	30,26	30,11	19,26	47,06	29,27

Таблица 2

Истинные теплоемкости идеальных газов при постоянном

давлении ($\bar{C}_p, C_p$)

t °С	$\bar{C}_p$, ккал/моль °С						C_p , ккал/кг °С	
	H_2	O_2	N_2	CO_2	H_2O	воздух	H_2O	воздух
0	6,835	6,992	6,954	8,565	8,001	6,944	0,4441	0,2397
100	6,957	7,136	6,974	9,603	8,134	6,990	0,4515	0,2413
200	6,984	7,360	7,039	10,435	8,351	7,088	0,4635	0,2447
400	7,021	7,824	7,303	11,670	8,883	7,392	0,4931	0,2552
600	7,116	8,169	7,624	12,528	9,473	7,715	0,5258	0,2663
800	7,278	8,408	7,906	13,131	10,091	7,985	0,5601	0,2756
1000	7,472	8,578	8,130	13,560	10,682	8,196	0,5929	0,2829
1200	7,680	8,715	8,303	13,870	11,205	8,360	0,6220	0,2886
1400	7,882	8,837	8,436	14,099	11,656	8,490	0,6470	0,2930
1600	8,064	8,952	8,538	14,268	12,040	8,593	0,6683	0,2966
1800	8,227	9,063	8,620	14,395	12,368	8,681	0,6865	0,2996
2000	8,373	9,173	8,686	14,487	12,642	8,755	0,7017	0,3022

Насыщенный водяной пар

(Скелетная таблица, принятая на международной конференции по водяному пару в 1934 г.)

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Давление p , кГ/см^2	Удельный объем		Энтальпия (теплосодержание)	
		жидкости $10^3 \vartheta', \text{м}^3/\text{кг}$	пара $\vartheta'', \text{м}^3/\text{кг}$	жидкости $i' \text{ ккал/кг}$	пара $i'' \text{ ккал/кг}$
1	2	3	4	5	6
0	0,006228	1,00021	206,310	0	597,3
10	0,012513	1,00035	106,410	10,04	601,6
20	0,023829	1,00184	57,824	20,03	605,9
30	0,043254	1,00442	32,922	30,00	610,2
40	0,075204	1,00789	19,543	39,98	614,5
50	0,12578	1,0121	12,045	49,95	618,5
60	0,20312	1,0171	7,6783	59,94	623,1
70	0,31775	1,0228	5,0463	69,93	627,3
80	0,48292	1,0290	3,4092	79,95	631,4
90	0,71491	1,0359	2,3615	89,98	635,3
100	1,03323	1,0435	1,6732	100,04	639,1
110	1,4609	1,0515	1,2101	110,12	642,7
120	2,0245	1,0603	0,89165	120,25	646,2
130	2,7544	1,0697	0,66821	130,42	649,6
140	3,6848	1,0798	0,50853	140,64	652,7
150	4,8535	1,0906	0,39246	150,92	655,7
160	6,3023	1,1021	0,30676	161,26	658,5
170	8,0764	1,1144	0,24255	171,68	661,0
180	10,225	1,1275	0,19380	182,18	663,3
190	12,800	1,1415	0,15632	192,78	665,2
200	15,857	1,1565	0,12718	203,49	666,8
210	19,456	1,1726	0,10424	214,32	668,0
220	23,659	1,1900	0,086070	225,29	669,0
230	28,531	1,2087	0,071483	236,41	669,4
240	34,140	1,2291	0,059684	247,72	669,4
250	40,560	1,2512	0,050061	259,23	668,9
260	47,866	1,2755	0,042149	270,97	667,8
270	56,137	1,3023	0,035593	282,98	666,0
280	65,457	1,3321	0,030122	295,30	663,6
290	75,917	1,3655	0,025522	307,99	660,4
300	87,611	1,4036	0,021625	320,98	656,1
310	100,64	1,4475	0,018300	334,63	650,8
320	115,12	1,4992	0,015438	349,00	644,2
330	131,18	1,5619	0,012952	364,23	636,0
340	148,96	1,6408	0,010764	380,69	625,6
350	168,63	1,7468	0,008802	398,9	611,9
360	190,42	1,9066	0,006963	420,8	592,9
370	214,68	2,231	0,004997	452,3	559,3
371	217,26	2,297	0,004761	457,2	553,8
372	219,88	2,381	0,004498	462,9	547,1
373	222,53	2,502	0,004182	471,0	538,9
374	225,22	2,79	0,003648	488	523,3

Удельный объем воды и перегретого пара (ϑ) в зависимости от давления и температуры
(Скелетная таблица, принятая на международной конференции по водяному пару в 1934 г.)

Давление, кГ/см ²	Температура, °C					
	0	50	100	150	200	250
1	1,00016	1,0121	1,7300	1,9755	2,2160	2,4540
5	0,9999	1,0119	1,0432	1,0906	0,4338	0,4841
10	0,9997	1,0117	1,0431	1,0902	0,2104	0,2376
25	0,9989	1,0110	1,0422	1,0893	1,1556	0,0890
50	0,9977	1,0099	1,0409	1,0877	1,1532	
75	0,9965	1,0088	1,0397	1,0861	1,1508	1,2495
100	0,9952	1,0077	1,0385	1,0845	1,1485	1,2452
125	0,9940	1,0067	1,0372	1,0829	1,1462	1,2410
150	0,9929	1,0056	1,0360	1,0814	1,1439	1,2369
200	0,9905	1,0035	1,0337	1,0784	1,1395	1,2330
250	0,9882	1,0015	1,0314	1,0755	1,1353	1,2255
300	0,9859	0,9995	1,0291	1,0726	1,1312	1,2184
350	0,9837	0,9975	1,0269	1,0698	1,1272	1,2117
400	0,9814	0,9956	1,0247	1,0670	1,1234	1,2054
						1,1994
Давление, кГ/см ²	Температура, °C					
	300	350	400	450	500	550
1	2,6910	2,9280	3,1640	3,4000	3,6360	3,8720
5	0,5332	0,5816	0,6296	0,6774	0,7250	0,7725
10	0,2633	0,2882	0,3127	0,3370	0,3611	0,3851
25	0,1011	0,1121	0,1226	0,1327	0,1427	0,1526
50	0,04641	0,05312	0,05905	0,06460	0,06992	0,07510
75	0,02748	0,03322	0,03778	0,04183	0,04562	0,04925
100	1,3979	0,02303	0,02705	0,03041	0,03345	0,03632
125	1,3877	0,01666	0,2053	0,02352	0,02614	0,02855
150	1,3782	0,01198	0,01610	0,01890	0,02125	0,02336
200	1,3612	1,671	0,01031	0,01305	0,01511	0,01687
250	1,3462	1,604	0,006366	0,00946	0,01139	0,01296
300	1,3327	1,557	0,00302	0,00698	0,00890	0,001035

Примечания:

1. Удельный объем жидкости при 4°C и при давлении $P = 1 \text{ ата}$ принят равным $1,000027 \text{ см}^3/\text{г} = 1\text{л/кг}$.
2. Перед ломаной чертой — вода под давлением $10^3 \vartheta \text{ м}^3/\text{кг}$, за ломаной чертой — перегретый пар $\vartheta \text{ м}^3/\text{кг}$.

Энтальпия (теплосодержание) воды и перегретого пара (*i*) в зависимости от давления и температуры

(скелетная таблица, принятая на международной конференции по водяному пару в 1934 г.)

Давление кГ/см ²	Температура, °C											
	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
1	0,023	49,97	639,2	663,2	686,5	710,1	734,0	758,0	782,4	807,2	832,3	857,8
5	0,120	50,05	100,11	150,92	681,9	706,7	731,5	756,1	780,8	805,9	831,3	856,9
10	0,240	50,15	100,20	151,00	675,1	702,1	728,0	753,5	778,9	804,5	830,1	855,9
25	0,599	50,45	100,46	151,21	203,6	687,8	718,0	746,3	773,3	800,0	826,5	852,6
50	1,2	50,96	100,90	151,58	203,8	259,2	698,4	732,9	763,1	791,5	819,9	847,3
75	1,79	52,46	101,34	151,95	204,1	259,2	672,6	717,6	752,1	783,2	813,1	841,8
100	2,39	51,96	101,78	152,34	204,3	259,2	320,5	699,5	740,0	774,5	806,0	836,1
125	2,98	52,46	102,22	152,69	204,6	259,3	319,9	676,7	726,9	765,2	799,1	830,3
150	3,57	52,96	102,65	153,06	204,8	259,3	319,3	646,8	712,1	755,3	791,8	824,4
200	4,74	53,96	103,57	153,82	205,2	259,4	318,4	393,1	676,5	733,4	776,0	812,0
250	5,90	54,96	104,46	154,37	205,8	259,5	317,6	387,6	622,5	707,5	758,3	798,9
300	7,05	55,96	105,35	155,33	206,2	259,7	317,0	384,0	524,5	677,5	739,7	

Вода под давлением, *i* ккал/кгПерегретый пар, *i* ккал/кг

Таблица 6

Показатели адиабаты (k) для насыщенных водяных паров при различных температурах (t) и паросодержащих (x) пара

$t^{\circ}\text{C}$ x	0	50	100	150	200	250	300
1	1,105	1,118	1,137	1,142	1,134	1,111	1,084
0,9	1,102	1,114	1,130	1,133	1,119	1,093	1,055
0,8	1,098	1,108	1,120	1,120	1,102	1,071	1,030
0,5	1,078	1,076	1,074	1,055	1,018	0,970	0,918
0,2	1,003	0,966	0,921	0,859	0,786	0,721	0,681
0,1	0,887	0,825	0,745	0,659	0,581	0,530	0,529
0,05	0,744	0,639	0,541	0,456	0,397	0,381	0,422
0,02	0,491	0,382	0,300	0,248	0,232	0,260	0,343
0,01	0,313	0,229	0,176	0,153	0,163	0,212	0,314
0,00	0,0002	0,002	0,012	0,037	0,083	0,160	0,275
$p \text{ ага}$	0,00623	0,12578	1,03323	4,8535	15,857	40,560	87,611
$\frac{\eta_c = AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r}$	0,05038	0,06235	0,07506	0,08813	0,10101	0,11317	0,12542
$1 - \eta_c - T \frac{d\eta_c}{dT}$	0,8815	0,8587	0,8279	0,8016	0,7804	0,7630	0,7483
$N(t)$	0,02312	0,03535	0,05172	0,07351	0,1027	0,1410	0,1936
$\frac{\vartheta'}{\vartheta'' - \vartheta'}$	$0,05 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-4}$	0,00062	0,00279	0,00917	0,02563	0,06913

Таблица 7

Значения коэффициента Джоуля – Томсона для насыщенных водяных паров;

$$D_1 = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i = \frac{T^2}{P} \lambda(t)$$

$t^{\circ}\text{C}$	0	50	100	150	200	250	300
$p \text{ ага}$	0,006228	0,12578	1,03323	4,8535	15,857	40,560	87,611
$D_i^{\circ}\text{C ага}^{-1}$	2210	160,4	27,11	7,684	3,014	1,460	0,8205
$10^3 \lambda(t)^{\circ}\text{K}^{-1}$	0,1844	0,1929	0,2011	0,2083	0,2135	0,2163	0,2188

ПОСЛЕСЛОВИЕ

(От составителя электронной версии)

1. О КНИГЕ.

Монография "Термодинамика" 1954г является самым значительным научным трудом Н.И. Белокося. Она явилась значительным вкладом в развитие теоретической физики и технической термодинамики. Содержание книги отражало на тот период самые последние достижения в области термодинамики, принципов ее построения и изложения. На ее основе в 1968г был издан краткий курс лекций автора "Основные принципы термодинамики" для студентов высших учебных заведений и научных работников.

Учитывая особенности изложения термодинамики в этих книгах (указанные в предисловиях автора), я предвещаю возможный вопрос: "А можно ли по этим книгам изучать *классическую термодинамику*, которой Белокося противопоставляет свою?"

Ответ - однозначный: "Можно и нужно". Во-первых, потому, что термодинамика Белокося по своему содержанию и построению является *классической* (в отличие от МКТ и статфизики), так как в ее основе лежит принцип сохранения энергии изолированных систем и принципы существования и возрастания энтропии, но в отличие от *традиционной* классической термодинамики, являющейся термодинамикой обратимых процессов, уравнения термодинамики Белокося обобщены для обратимых и необратимых процессов.

Таким образом традиционная классическая термодинамика является частным случаем термодинамики Белокося.

Главное же отличие заключается в том, что автором были подробно вскрыты ошибки в обосновании принципов существования энтропии и абсолютной температуры на основе постулата необратимости и дано строгое независимое их обоснование на основе постулата Белокося - *Второе начало термостатики*.

В электронной версии книги не ставилась задача корректуры текста, а тем более формул. Однако, в случаях **совершенно очевидных опечаток** в текст, а также в формулы, (после тщательной сверки) были внесены исправления; при этом старая орфография (до 1954г) была сохранена.

2. ОБ АВТОРЕ.

Имеющиеся в моем распоряжении официальные материалы весьма скудны, и не позволяют в достаточной мере оценить личность талантливого ученого, основателя научно-педагогической школы - доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, генерал-директора тяги 3 ранга Министерства путей сообщения Николая Иовича Белокося.

К сожаленью, кафедра термодинамики и тепловых двигателей РГУ нефти и газа, основателем и руководителем которой с 1934 по 1970г. был Н.И. Белокося, на мою просьбу

поделиться материалами о личности ее основателя не обременила себя ответом.

Поэтому кроме официальных данных я поделюсь личными воспоминаниями, почерпнутыми из лекций - бесед на общие темы, которые ежегодно проводил Н.И. Белоконь для студенческой аудитории.

Н.И. Белоконь родился в 1899г. В юношеском возрасте, поддавшись патриотическому угару лета 1914г. записался добровольцем на фронт Первой мировой. ("И каким же я дураком был"- говорил он впоследствии.)

После Октябрьской революции он оказался в рядах Красной Армии. Но военная карьера его не удовлетворяла. Он хотел учиться. Его голубой мечтой была диссертация - " Математические начала душевных движений", что означало дать математическое обоснование психологии. (Задача нерешенная и поныне). Но у армии свои планы и расчеты: его направили на учебу в технический ВУЗ.

"Инженеры - это дубы!"- возмущался тогда будущий инженер- механик. И на этот раз еще раз ошибся.

Далее были научно-исследовательская работа в НИИ железнодорожного транспорта (1928-1964), одновременно – педагогическая деятельность в Московском нефтяном институте – МИНХ и ГП им. И.М. Губкина: заведующий кафедрой теплотехники термодинамики и тепловых двигателей (1934-1970).

В 1938 г. за работу "Теплопередача при переменных температурах", где впервые в мировой практике были получены обобщенные уравнения по определению средней разности температур для различных схем теплопередачи, Н.И. Белоконь присваивается степень доктора технических наук.

Он был автором и соавтором более 100 опубликованных научных работ, в том числе: «Рабочий процесс паровой машины» (1935); «Рабочий процесс поверхности нагрева» (1935); «Теплопередача при переменных температурах» (1940); «Аналитические основы теплового расчета трубчатых печей» (1941); «Термодинамика» (1954); «Основные принципы термодинамики» (1968).

На первый взгляд все сложилось хорошо, все идет по накатанной, но... это было не так и даже вовсе не так. Вся советская академическая наука ополчилась против его революционной идеи, высказанной и обоснованной в его главном труде "Термодинамика": Белоконь показал ошибочность всех предшествующих построений второго начала термодинамики (принципа существования и возрастания энтропии) на базе постулата необратимости и впервые в мире дал независимое обоснование принципа существования энтропии на базе более общего *постулата Белоконоя*.

Я могу говорить лишь об отголосках той борьбы, которую он вел с косной бюрократической системой, господствовавшей в советской науке, описанной в романах Владимира Дудинцева "Не хлебом единым" и "Белые одежды", а также романе "Зубр" и других произведениях Даниила Гранина.

Не в силах опровергнуть работы Белоконоя, его противники всячески замалчивали его труды, книги его не переиздавались, имя нигде не упоминалось, зато "черные шары" на выборах в АН СССР подбрасывались.

В конце концов (по непроверенным данным) он все же был избран в Академию наук, но утверждения ВАК не дождался в связи с внезапной кончиной.

Целью данной публикации является попытка воскресить из небытия фундаментальный труд проф. Н.И. Белокося "Термодинамика", сделав его доступным для изучения и обсуждения.

Замечания, пожелания и замеченные опечатки в электронной версии книги направляйте по адресу : *Thermokon-1954@yandex.ru*

Леонид Бергер, Нью-Йорк, 2014г.