

ПЕРЕДМОВА

Життєвий рівень людства, в першу чергу, залежить від енерговитрат. Кількість вироблених і спожитих людиною енергоносіїв значна – вона співмірна з енергією планетарних процесів. За даними ООН потреби людства в енергії подвоюються кожні тридцять років, але потрібно розуміти, що енергетичні ресурси Землі, тобто запаси енергії, які можна ефективно використати за наявного рівня техніки і технологій, є обмеженими. Тому проблема економного використання енергії з кожним роком стає все більш актуальною. Значна увага має надаватись використанню відновних джерел енергії – сонячній, геотермальним водам, енергії вітру тощо, а також охороні навколишнього середовища.

У зв'язку з цим, значно зростає роль прикладних наук, зокрема, такої, як “Теоретичні основи теплотехніки”, в якій методологічно виокремлено дві частини – “Технічна термодинаміка” та “Тепломасообмін” як дві сторони однієї області наукових знань. Теплота – це великий дар природи і природним є бажання навчитися розумно її застосовувати, розуміти основні закономірності, які характеризують процеси отримання, перенесення і використання теплоти. Теоретичні основи теплотехніки – наука, яка вивчає ці закономірності і в переліку інженерних дисциплін її можна віднести до фундаментальної, без якої не може обійтись практично жодна людина. Однією із задач цього посібника є висвітлення основних теоретичних положень дисципліни, саме в рамках якої можливе найбільш правильне тлумачення загальних закономірностей розвитку технічної думки стосовно фундаментальних основ створення теплових машин різних класів.

Мета викладання дисципліни. Теоретичні основи теплотехніки є базовою дисципліною, побудованою на законах теоретичної фізики. Вона займає досить важливе місце у підготовці бакалаврів інженерно-технічного та інженерно-технологічного профілів. Дисципліна базується на вивченні таких предметів, як фізика, математика, хімія, обчислювальна математика, інформатика, теоретична механіка, механіка рідин і газів, гідравліка тощо, а на її основі ґрунтується вивчення багатьох наступних дисциплін профільної підготовки.

Більшість технологічних процесів здійснюються з виділенням або поглинанням теплоти, а також з виконанням роботи. Інженер у своїй діяльності має справу з різними тепловими процесами і їх конструктивним оформленням у вигляді теплотехнічного обладнання, яке вбудоване в технологічні процеси. Тому він повинен вміти грамотно і ефективно використовувати таке обладнання, керувати теплоенергетичними схемами у виробництві, займатись виявленням і використанням вторинних тепло- та енергоресурсів. Фахівець повинен добре знати теплові процеси та конструкції теплоенергетичних установок.

Проблеми економії теплоенергетичних ресурсів, їх раціональне використання, особливо з погляду на постійне подорожчання та невідновність, залучення вторинної енергії, захист навколишнього середовища – загальна мета викладання дисципліни.

Завдання викладання дисципліни. Теоретичні основи теплотехніки можна розглядати як науку про загальні властивості тіл та закони взаємоперетворення енергії. Основне завдання її викладання полягає, разом із наданням теплотехнічних знань майбутньому технологу чи конструктору, також у наданні йому глибокого розуміння та переконання в

тому, що в епоху виснаження традиційних невідновних енергетичних ресурсів, він має у своїй діяльності забезпечувати раціональне використання енергії, без шкоди навколишньому середовищу, із впровадженням ресурсоощадних технологічних процесів.

Матеріал посібника підготовлений на основі робочої програми дисципліни “Теоретичні основи теплотехніки”, яка викладається студентам інженерних та технологічних спеціальностей різних профілів. Окремі його розділи можуть бути використані для самостійного і поглибленого опанування дисципліни, а також студентами інших спеціальностей, широким колом фахівців, аспірантів, викладачів теплотехнічних дисциплін та ін.

При викладі навчального матеріалу автори прагнули, за можливості, до лаконічності у подачі необхідних теоретичних відомостей, використовуючи при цьому різноманітні схеми, діаграми та рисунки, які дозволяють наочно представити особливості того чи іншого процесу або окремої конструкції. Подаючи теоретичні основи, ступінь заглиблення обмежувалась, так щоб це було зрозуміло та доступно звичайному студенту. За девіз були взяті крилаті слова О.І. Герцена: “Немає складних наук, є складне їх викладення” і тому, в міру своїх можливостей, автори намагались зробити виклад простим, доступним та зрозумілим. Сподіваємось, що ця скромна праця полегшить студентам засвоєння дисципліни і буде сприяти підвищенню якості підготовки фахівців.

У результаті вивчення першої частини дисципліни – “Технічна термодинаміка” – студент повинен **знати**:

- поняття, визначення і закони, які характеризують термодинамічні закономірності та процеси передачі теплоти, закони збереження маси і кількості руху;
- основні закони перетворення енергії, їх формулювання та аналітичні записи;
- властивості робочих тіл, що використовують при аналізі термодинамічних процесів, фізичну суть теплових явищ та процесів, що вивчаються;
- особливості термодинамічних процесів та циклів холодильних і теплових машин;
- основні способи енергозбереження, вплив теплоенергетичних пристроїв на навколишнє середовище та способи вирішення проблем, пов’язаних з його захистом;

вміти:

- професійно грамотно формулювати і розв’язувати задачі отримання, перетворення та використання теплоти для різноманітних технологічних процесів;
- виконувати проектування ефективних пристроїв і технологічних процесів;
- розв’язувати питання зменшення енергоємності продукції і енергозабезпечення;
- розв’язувати екологічні проблеми, пов’язані із зменшенням втрат теплоти і викидів шкідливого теплового випромінювання в навколишнє середовище;
- складати математичні моделі теплоенергетичних процесів;

володіти:

- навичками використання законів термодинаміки для вирішення конкретних прикладних задач, теорією та технологіями максимального перетворення теплоти в роботу;
- методами вимірювання параметрів енергетичних процесів і теплових установок;
- теоретичними і чисельними методами розв’язування математично поставлених задач, математичного моделювання енергетичних процесів та установок;
- навичками застосування засобів вимірювання величин, що визначають теплоенергетичні процеси і методами експериментальних досліджень енергетичних машин.

Автори висловлюють щире подяку рецензентам за фахову науково-методичну допомогу у початковому редагуванні, надані корисні поради та зауваження під час рецензування посібника, а також усім залученим працівникам за велику працю і терпіння, проявлені ними при підготовці електронного варіанта видання.

*Термодинаміка – наука, яка встановлює,
якими повинні бути закони природи,
щоб вічний двигун виявився би неможливим.*

Альберт Ейнштейн

*Принципи термодинаміки освітлюють
яскравим світлом всі явища природи.*

Джеймс-Кларк Максвелл

ВСТУП

Розвиток цивілізації тісно пов'язаний з обсягом і зміною форм споживання енергії. Потреби в ній визначаються трьома основними факторами: кількістю населення, економічним розвитком і технологічним прогресом. Природно, що ці потреби з року в рік зростають. Тільки за останнє століття населення Землі зросло майже в чотири рази, а річне споживання енергоресурсів – у 21 раз. Сьогодні на одного мешканця планети виробляється біля 2,5 тонн умовного палива (т ум.п.). За прогнозами, до 2100 року населення зросте до 10 млрд, а середні питомі енерговитрати на людину – до 10 т ум.п., тобто загальна енергопотреба сягне 100 млрд т ум.п. і може переkritи **сонячну одиницю** – річну кількість енергії сонячного випромінювання, що падає на планету.

Сонячне випромінювання приносить щорічно $0,7 \cdot 10^{18}$ кВт·год енергії, що еквівалентно 84 млрд т ум.п. Ця енергія трансформується у теплову енергію суходолу, океану, енергію хвиль, течій, вітру, хімічну та біологічну енергію і після всіх видів перетворень частково розсіюється у космічному просторі у вигляді низькотемпературного інфрачервоного випромінювання.

Річна межа виробництва енергії на планеті визначається її тепловим балансом і не може перевищувати сонячну одиницю, за умови повного використання сонячного випромінювання, а у випадку додаткового використання інших, раніш накопичених запасів енергії, безпечна межа нарощування енерговиробництва визначається, на думку багатьох учених, у межах 10 % падаючої енергії Сонця. Перевищення цієї величини призведе до “термального забруднення” Землі, тобто до зростання її середньої температури, що обумовить катастрофічні наслідки для клімату планети. Фактична межа енерговиробництва на Землі ще значно менша, оскільки людина не володіє достатньою кількістю безвідходних “чистих” технологій.

У використанні людиною енергії можна виділити чотири умовні хронологічні періоди:

1) від появи людини до V–VI ст., коли використовувалась тільки енергія сонця, теплота вогнища та мускульна сила тварин;

2) з VII до XVIII ст. – людина зуміла почати додатково використовувати енергію вітру та води, а також водяної пари;

3) з XVIII ст. до 50-х років XX ст., коли почалось і продовжувалось використання хімічної енергії викопного органічного палива, а основним його джерелом стало споживання невідновних запасів мінерального походження (вугілля, нафта та природний газ), причому, таке використання обов'язково супроводжувалось перетворенням хімічної форми енергії на теплову, із застосуванням складних технічних систем – **теплових машин**;

4) з 50-х років XX ст. і до сьогодні. Цей період характеризується використанням традиційного мінерального палива, ядерної енергії та окремими спробами перейти до використання відновних енергетичних ресурсів. На цьому етапі характерним є застосування

способів прямого перетворення хімічної або теплової енергії у найбільш ефективну форму – електроенергію, уникаючи проміжні стадії з використанням технологій безмашинного перетворення енергії, що забезпечує значно вищий коефіцієнт корисної дії (к.к.д.).

Однак, незважаючи на те, що в ці періоди розвитку людської цивілізації переважали різні види енергії, завжди існувала потреба якнайбільш ефективного її використання, а також перетворення з одного виду в інший. Отримані при цьому емпіричні знання та практичний досвід, перетворюючись та кристалізуючись, і стали джерелом створення наукової області, яка отримала назву **термодинаміка**.



Термодинаміка вивчає поведінку макроскопічних систем, тобто систем, які складаються із великої кількості елементів (однак ця кількість обов'язково скінченна!), які можна охарактеризувати термодинамічним параметром, зокрема, температурою.

З найбільш загальних позицій термодинаміка може бути визначена як наука про методи дослідження властивостей будь-яких макроскопічних матеріальних тіл, які проявляються в процесах перетворення одних видів руху матерії в інші.

Становлення термодинаміки тривало майже чотири століття і було пов'язане з багатьма трагедіями, хибними переконаннями, осяянням геніальних постатей людства. Як наука, вона почала бурхливо розвиватися на початку XIX ст. Початковою її задачею було дати наукове пояснення процесам взаємоперетворення теплової та механічної форм енергії у теплових машинах. Вперше поняття “енергія” з'явилося у 1619 р. у працях Йогана Кеплера (1571–1630) щодо механіки, закони якої сформулювали Галілео Галілей (1564–1642) та Ісаак Ньютон (1642–1727). Однак у процесі свого розвитку, термодинаміка проникла у всі розділи фізики, де можна було використати поняття “температура” і дала можливість теоретично описати багато явищ задовго до появи строгої теорії цих явищ.

Найперші уявлення про теплоту були пов'язані з вогнем. Ще давні греки стверджували, що “вогонь перетворює матерію”. В античній натурфілософії, вогонь розглядався як одна із стихій, яка разом з повітрям, водою і ґрунтом бере участь у творенні всіх тіл. Вогонь – причина хімічних реакцій, а також таких процесів, як плавлення і випаровування. Із всієї сукупності загальновідомих істин, наука цього періоду зосередила свою увагу саме на тому, що горіння виробляє теплоту, а теплота може приводити до збільшення об'єму, в результаті чого виконується робота. Таким чином, вогонь привів людину до машини нового типу – теплової машини, технологічної інновації, яка стала основою індустріального суспільства.

У подальшому розвитку термодинаміки, виникла потреба пояснити особливості фізичних процесів, які супроводжують ці перетворення, і таким чином вона вийшла за рамки теплоти. Перетворення енергії відіграють важливу роль у багатьох областях науки і техніки, і при цьому також використовуються закони термодинаміки, надаючи цим законам універсальний характер і загальнометодологічне значення. Термодинаміка стала фундаментальною загальноінженерною дисципліною, що вивело її на вершину природничих наук.

Термодинаміка не має власного предмета вивчення, на відміну, наприклад, від біології, яка вивчає живі організми або геометрії, яка вивчає плоскі фігури. У термодинаміці мають справу з макроскопічними тілами, які складаються з великого числа частинок і називаються **термодинамічними системами**. Теплові явища описують також макроскопічними величинами – тиском, температурою, об'ємом тощо, які не можуть бути застосовні до окремих молекул чи атомів. Це наука методологічного плану, яка озброює нас особливим методом дослідження, основу якого складає розгляд будь-яких процесів матеріального світу через призму основних законів природи. Термодинамічний метод дослідження має свої специфічні властивості і базується на фундаментальних загальних фізичних явищах і закономірностях, які сформульовані на основі численних дослідних даних та спостереженнях. Це дає можливість розглядати їх як об'єктивні закони природи.

Серед основоположників, які внесли вагомий вклад у розвиток термодинаміки як науки, зустрічаємо відомі імена, і, в першу чергу: Дж. Джоуля, В. Томсона (лорд Кельвін), Р. Клаузіуса, С. Карно, Г. Гесса, Л. Больцмана, Дж. Гіббса. Російський вчений Михайло Васильович Ломоносов (1711–1765) у своїй дисертації “Размышления о причинах тепла и стужи” (1750 р.) запропонував єдину теорію теплоти та будови речовини, сформулював закон збереження маси та енергії. Крім того, у роботі “Рассуждения о твердости и жидкости тел” він стверджував, що з двох тіл, які співударяються, одне тіло втрачає свого руху рівно стільки, скільки передає іншому.

Однак, дещо пізніше наукова думка зробила помилковий крок – у 1779 році Клепгорн висунув теорію про пружну, невагому, незнищену і невідому речовину, якій в 1783 р. Антуан де Лавуаз’є дав назву “теплород”. Але через деякий час, а саме у 1796 р., Бенжамін Томсон (граф Румфорд) довів безпідставність цієї теорії, досліджуючи процес свердління гармат та порівнюючи нагрівання частин ствола, розміщених у воді, з роботою, що виконувалась силою двох коней, які приводили в рух свердильний механізм. “Здивування спостерігачів було неймовірне, коли вони побачили, що така маса води закипає без вогню”, – писав він у своїх спогадах. Детально про історію розвитку термодинаміки і внесок окремих вчених до неї можна дізнатись з цікавої книги Якова Гельфера “История и методология термодинамики и статистической физики” (М., Высшая школа, 1981 р.). За більш, ніж чотирьохсотлітню історію свого розвитку, наука набула методологічно бездоганної форми та чіткої аксіоматики і тому її сьогодні називають класичною термодинамікою.

Як навчальну дисципліну цю науку подають під різними назвами, залежно від обсягу матеріалу, що вивчається, конкретної спеціальності майбутнього фахівця, а також галузі його подальшої діяльності, але найбільш часто у ній виділяють дві частини – власне термодинаміку та теплопередачу (в окремих випадках додають розділ: “Паливо та теорія процесів горіння”). З урахуванням конкретних областей явищ природи, які вивчаються, виокремлюють специфічні напрями термодинаміки: загальна (фізична), хімічна, технічна, біологічна, соціальна тощо. Однак, існує також й інша точка зору, яка відносить теплопередачу, а в більш широкому сенсі – тепломасообмін – до окремої частини і самостійної науки.

Структурно класична термодинаміка складається з таких розділів:

- головні постулати термодинаміки (іноді їх ще називають законами);
- рівняння стану та інші властивості простих термодинамічних систем (реального та ідеального газу);
- рівноважні процеси з простими системами, термодинамічні цикли;
- термодинамічні фази та фазові переходи;
- нерівноважні процеси і закони неубування ентропії.

Крім цього, сучасна термодинаміка має ще деякі особливі напрями:

- строге математичне формулювання термодинаміки на основі опуклого аналізу;
- неекстенсивна термодинаміка;
- термодинаміка нестандартних систем (наприклад, “чорних дір”, плазми тощо).

Все різноманіття емпіричних фактів передачі і перетворення теплової енергії знайшли своє узагальнення та теоретичне пояснення у законах термодинаміки.

Перший закон – окремий випадок загального закону збереження і перетворення енергії відносно певної речовини, яка називається *робочим тілом* і за допомогою якої здійснюється взаємоперетворення теплової форми енергії у механічну або навпаки. Сформулював цей закон у 1842 році Юліус Роберт Майєр, німецький лікар і природодослідник (1814–1878), який показав, що теплота не є невагомою рідиною або деякою неруйнівною текучою субстанцією, як вважала більшість вчених того часу, а представляє собою мікроскопічний хаотичний рух частинок тіла, та довів рівнозначність теплоти і роботи.

Другий закон термодинаміки встановлює умови, за яких можливе взаємне перетворення теплоти і роботи і вказує напрям проходження термодинамічних процесів та можливу межу цих взаємоперетворень. Цей закон іноді ще називають законом, який забороняє самодовільну концентрацію теплової енергії. Він вперше був сформульований у 1824 р. молодим інженером С. Карно (1796–1832) у класичній праці “Про рухому силу вогню і машини, які здатні розвивати цю силу” – без різниці температур робочого тіла на початку і в кінці процесу теплота не може бути перетворена в роботу. У 1865 році Рудольф Клаузіус увів поняття “ентропії” і на цій основі запропонував дещо інше формулювання другого закону термодинаміки, яке використовується і сьогодні. Крім цього, другий закон термодинаміки окреслив умови отримання найбільшого коефіцієнта корисної дії енергетичних процесів та вказав напрями реалізації у техніці цих процесів з найменшими втратами.

У 1906 році Вальтер Нернст у роботі “Про обчислення рівноваги за термічними даними” увів постулат, що не впливав із першого та другого законів, і який стверджував, що “ентропія будь-якого тіла при температурі абсолютного нуля дорівнює нулю”. У 1907 р. А. Ейнштейн квантово-статистичним методом довів, що теплоємність всіх речовин при 0 К і безпосередньо біля нього, також дорівнюють нулю. Макс Планк у 1911 р., пояснюючи наслідки постулату Нернста, висловив твердження, що ентропія чистого кристалічного тіла за температури абсолютного нуля дорівнює нулю, що є наслідком квантового характеру процесів, які відбуваються у будь-якій системі за низьких температур і виконується тільки для систем, які знаходяться у стані стійкої, а не метастабільної рівноваги.

Основне значення цих тверджень, які формулюються як **третій закон** термодинаміки, полягають в тому, що для однієї із функцій стану – ентропії, може бути знайдено її абсолютне значення. Однак іншою стороною цього закону є твердження про недосяжність абсолютного нуля температури, на що у свій час вказував Ломоносов, стверджуючи, що “вищого ступеня холоду на нашій планеті не може бути”.

Саме ці три твердження й становлять суть сучасної класичної термодинаміки.

Сучасна теорія класичної термодинаміки, в якій відсутні поняття просторових координат і не використовується поняття часу, базується на працях багатьох дослідників, серед яких необхідно відмітити Б. Клапейрона, Р. Майєра, Дж. Джоуля, Г. Гельмгольца, представників російської термодинамічної школи: Г.Г. Гесса, М.Ф. Окетова, О. Хвольсона та багатьох інших особистостей.

Класичну термодинаміку ще називають феноменологічною (від слова “феномен” або дослідний факт). Але, дослідні факти потребують теоретичного обґрунтування, і таке обґрунтування було дано авторами статистичної термодинаміки Л. Больцманом та Дж. Гіббсом. Еквівалентність понять термодинаміки та теорії інформації Клода Шеннона (1916–2001), сформульованої ним у 1948 році після публікації праці “Математична теорія зв’язку” щодо поняття “**інформаційна ентропія**”, додатково доведено у 1957 році Е. Джейсоном, при цьому були отримані та підтверджені всі початкові постулати Дж. Гіббса.

До основних законів термодинаміки також відносять твердження про існування термічної рівноваги між тілами, які мають однакову температуру. Це твердження носить назву **нульового закону** термодинаміки.

Найбільш чітку і повну аксіоматику термодинаміки навів у 1909 році Костянтин Каратеодорі (1873–1950) – німецький математик грецького походження. Він стверджував: біля кожного рівноважного стану будь-якої термодинамічної системи існують інші рівноважні стани, недосяжні із першого, адіабатним шляхом. Із цього принципу випливає, що більшість процесів відбувається з теплообміном. Аксіома адіабатної недосяжності лежить в основі системи побудови рівноважної термодинаміки.

На основі цих тверджень та постулатів сформульовані основні положення термодинамічної теорії як опису в узагальненому вигляді перетворення станів речовини.

У технічній термодинаміці розглядаються лише ідеальні та оборотні рівноважні процеси в так званих *ідеальних теплових машинах* (двигунах або механізмах) на початкових етапах їх проектування. Попередні термодинамічні обрахунки в інженерній практиці виступають основою конструкторських розрахунків і експериментальних робіт при створенні реальної машини. Теоретичною базою розрахунків, які на сьогодні широко застосовуються, виступають термодинамічні методи, головним чином, *метод циклів* і *метод термодинамічних потенціалів*. В їх основі лежать принципи температури, енергії та ентропії, а кінцевою метою цих розрахунків є визначення енергетичної ефективності машин.

Термодинамічне рівняння стану зручно використовувати при розрахунках процесів, які протікають у реальних газах, розчинах, рідких та твердих кристалах, твердих тілах при їх намагнічуванні та поляризації.

Була встановлена аналогія між найбільш вивченими механічними явищами та термодинамічними процесами – у механіці широко застосовують енергетичні функції Лагранжа та Гамільтона, а у прикладних дисциплінах – поняття потенціалу і дисипації (перехід частини енергії впорядкованого процесу в енергію неупорядкованого процесу). Крім того, зручність і наочність термодинамічних представлень сприяли розвитку нерівноважної термодинаміки – спочатку при описі процесів тепло- і масопереносу, а потім й інших відомих процесів руху матерії, які супроводжуються розсіянням енергії.

Засновником нового напрямку – термодинаміки незворотних процесів – можна вважати американського вченого норвезького походження Ларса Онзагера. Свою “квазітермодинамічну” теорію нерівноважних процесів (1931 р.) він побудував на основі виразу для швидкості виникнення ентропії. У результаті в рівняння термодинаміки був уведений час як фізичний параметр і сформульований новий макрофізичний метод дослідження кінетики взаємопов’язаних явищ переносу. Співвідношення взаємності Онзагера лежить в основі четвертого закону термодинаміки, хоча він і не впливає із перших трьох.

У 1947 році Ілля Романович Пригожин (1917–2003) практично завершив розробку основ нової науки “Термодинаміка незворотних процесів”, яка на сьогодні має дещо іншу назву – “Нерівноважна термодинаміка”. Суть його теорії зводилася до того, що він показав існування нерівноважних термодинамічних систем, які за певних умов, поглинаючи енергію і речовину із навколишнього середовища, можуть виконати якісний стрибок до ускладнення (дисипативні структури). Значний внесок у розвиток цієї науки зробили також такі вчені, як Л. Больцман, Р. Клаузіус, П. Дюгем, Дж. Мейкснер, М. Трайбус та багато інших.

Основна задача нерівноважної термодинаміки полягає у встановленні залежності між зростанням ентропії у термодинамічній системі і різними незворотними процесами, що відбуваються у ній. З цією метою досліджуються макроскопічні закони збереження маси, кількості руху і енергії у диференціальній формі, яка прийнятна для дослідження малих об’ємів (так звана локальна форма законів). Перенесення маси при цьому може характеризуватися дифузійним потоком, перенесення енергії – тепловим потоком, а перенесення імпульсу – тензором тиску. Ці та інші параметри виступають наслідком нерівноважного стану термодинамічної системи, а залежність для визначення швидкості зростання ентропії розглядається як сума доданків, кожен з яких є добутком конкретного термодинамічного потоку, який характеризує незворотний процес, і так званої термодинамічної сили, що обумовлена неоднорідністю (градієнтом) відповідного термодинамічного параметра (температури, тиску, концентрації, хімічної спорідненості тощо).

У результаті, на відміну від класичної термодинаміки, отримується більш складна система рівнянь, яка включає в себе закони збереження, рівняння балансу ентропії та рівняння стану. Як невідомі параметри до цієї системи входять незворотні потоки, визначивши які, можна знайти швидкість зростання ентропії. Для досить великої кількості

прикладних задач уже само по собі визначення потоків, особливо взаємопов'язаних, має самостійне значення (термодифузія, термоелектрика, електрофорез, електроосмос тощо).

Нерівноважна термодинаміка, на відміну від класичної, дозволяє вивчати найбільш загальні властивості потоків речовин під дією термодинамічних сил, саме тому радянський дослідник Альберт-Віктор Йозефович Вейнік (1919–1996) у 1965 році висловив ідею про можливість застосування цієї нової узагальненої термодинаміки до всіх явищ природи та суспільства. За його авторства розроблена теорія термодинаміки реальних процесів (ТРП), у якій він зробив спробу пояснити фізику так званих аномальних явищ (полтергейст, НЛО тощо), запропонована думка про нові форми існування речовини, як-то хрональна (пов'язана з часом), метрична (пов'язана з простором), зроблена спроба довести матеріальність часу і простору та запропоновані способи управління ними. Однак на сьогодні ця теорія в силу її неоднозначності та спірності положень не підтримана науковим суспільством.

На базі узагальненої термодинаміки у 1970 р. виник ще один новий напрям – **екоматерміка**, яка поєднує досягнення економіки, математики і термодинаміки. Автором цієї теорії є російський вчений Валерій Павлович Бурдаков (1934–2014). У подальшому теорія отримала іншу назву – загальна фрактально-кластерна теорія організмів (ЗФКТО).



Складні термодинамічні системи, які здатні самостійно циклічно функціонувати, знаходячись під впливом природних або/та антропогенних факторів, називаються організмами.

Організми можуть бути машинними (годинник, автомобільний або авіаційний двигун, безпілотний літак), біологічними (людина, птах, бактерія, рослина, жива клітина), людино-машинні (літак-винищувач, пілотований космічний корабель), суспільними (бджолиний рій, мурашник), соціальними (місто, регіон, держава, людська цивілізація).

Абсолютно всі організми побудовані за одною структурною схемою і передбачають наявність п'яти обов'язкових блоків, які виконують відповідно п'ять життєво важливих функцій вищого рівня – енергетичну, транспортну (явища переносу), безпекову, виробничу та інформаційну. Областями практичного застосування сучасної термодинаміки виступають всі ці функції організмів і саме звідси випливає її важливість та значущість у сучасному світі. Термодинаміка входить до числа важливих фундаментальних наукових дисциплін, які необхідні сучасному інженеру будь-якої спеціальності.

Відмітимо ще одну особливість термодинаміки: ця наука орієнтована на конкретну інженерну практику і завжди доводить свої висновки до однозначних практичних рекомендацій та розрахункових методик. Бурхливий розвиток комп'ютерної техніки та інформаційних технологій надав потужний інструментарій, який дозволяє відносно просто виконувати чисельне моделювання теплових процесів. Саме такий підхід до вирішення багатьох питань як в області досліджень, проектування, створення, виробництва, експлуатації та утилізації будь-яких технічних виробів і систем, так і в області їх інтеграції з людиною чи керуючим персоналом, який вирішує проблеми вибору їх схем чи параметрів, став сьогодні одним із основних.

Підсумовуючи зазначене, необхідно відмітити, що наука про теплоту – це широка і складна область знань, досить важлива для практики. Навіть короткий, конспективний виклад основ цієї науки показує наявність сильного і різностороннього впливу зовнішніх та внутрішніх факторів на процеси трансформації різних видів енергії, на інтенсивність процесів тепло- і масообміну. Зрозуміло, що без глибоких знань цієї науки, яку деякі вчені класифікують як **суперфундаментальну**, неможлива успішна інженерна діяльність, особливо для майбутніх спеціалістів, безпосередньо пов'язаних з новими технологіями та технічним прогресом.

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ 1. ТЕХНІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

- Теплотехніка. Термодинаміка як теоретична основа теплотехніки. Предмет, метод і класифікація розділів термодинаміки
- Кількість субстанції, ідеальний і реальний газ, параметри термодинамічного стану робочого тіла
- Нульовий закон термодинаміки. Рівновага в термодинамічній системі
- Поняття про термодинамічний процес, поверхню та діаграму станів
- Термічні рівняння стану ідеального і реального газів

1.1. Теплотехніка. Термодинаміка як теоретична основа теплотехніки. Предмет, метод і класифікація розділів термодинаміки

Загальний рівень розвитку людства, насамперед, оцінюється обсягом енерговитрат. Стрижнем функціонування будь-якої системи – від самої простої технічної до найбільш складної соціальної – є наявність і можливість використання енергії. І тому, чим більшою є енергоозброєність цивілізації, тим на вищому щаблі розвитку вона знаходиться. За даними ООН, потреби людства в енергії подвоюються кожні тринадцять років, але енергетичні ресурси Землі, тобто запаси енергії, які воно може з користю використовувати за наявного рівня розвитку техніки, є досить обмеженими. Саме тому проблема їх економного та ефективного використання з кожним роком стає все більш актуальною.

Розглянемо таке поняття, як *теплотехніка*. Всі пристрої, обладнання, агрегати, які забезпечують процеси отримання і використання теплової енергії або перетворення її в інші види енергії – механічну, електричну тощо носять узагальнену назву теплотехніка. Серед цих машин є обладнання різних класів та видів: від найпростіших нагрівачів до досить складних конструктивних виробів – турбін, теплових насосів, атомних реакторів, плазових енергоустановок тощо. Однак, в основі їх проектування, розробки конструкції, виготовлення та експлуатації закладені теоретичні начала, які описуються науковою дисципліною, що називається *термодинамікою* (грец. θερμη – тепло, δυναμις – сила).

Історично термодинаміка виникла на рубежі XVIII–XIX століть як наука, що вивчала перетворення теплоти у механічну роботу, і її основною задачею був пошук інженерних способів розрахунку та збільшення ефективності різних теплових машин. У той час вони були вже досить поширені і необхідно було підвести теоретичні основи під проектування, виготовлення та аналіз їх роботи.

Подальший розвиток різного роду антропогенних, тобто виготовлених людиною агрегатів, конструкцій і машин, суттєво ускладнив початкові уявлення і на сьогодні сучасна теплотехніка висуває вже п'ять глобальних інженерних проблем: енергетичну, транс-

портну, виробничу, безпекову та інформатизаційну. Енергетичну частину цих проблем розглядають теоретичні розділи теплотехніки – термодинаміка і теплопередача, причому сфера їх впливу надзвичайно широка – від машинних систем до біологічних організмів (генна інженерія). Саме тому, при підготовці інженерних фахівців, у тому числі енергомашинобудівного та енерготехнологічного профілів, термодинаміка виступає базовою теоретичною дисципліною, на основі якої ґрунтуються багато наступних дисциплін і які використовують її теоретичні постулати та закономірності.

З іншого боку, термодинаміка – це не тільки інженерна наука, а й важлива складова частина теоретичної фізики, що представляє собою одну із широких областей сучасного природознавства. Термодинаміка встановлює взаємозв'язок між тепловими, механічними і хімічними процесами, які відбуваються в газах, парах, а також властивості цих тіл за різних фізичних умов, з одночасним їх математичним описом.

Види енергії, які вивчають у термодинаміці можна розділити на дві групи: кінетичну і потенціальну. В свою чергу кожна з них поділяється на зовнішню і внутрішню. Кінетична енергія – це енергія руху, потенціальна – розташування. Внутрішня кінетична енергія – це невидимий рух частинок тіла, з яких воно складається і являє собою сутність теплової енергії. Вивчення умов взаємного перетворення теплової енергії (внутрішньої кінетичної) в механічну стосовно теплових явищ є **предметом термодинаміки**.

В основу цього вивчення покладений **термодинамічний метод**, у якому об'єктом дослідження можуть бути будь-які тіла або енергетичні поля, що входять у так звану **термодинамічну систему**, яка повинна бути:

– **достатньо обширною і складною**, щоб у ній виконувалися статистичні закономірності (рух молекул речовини в деякому об'ємі, нагрівання і охолодження частинок твердого матеріалу в засипці і т.д.);

– **замкнутою**, тобто мати певні межі для всіх своїх просторових координат і одночасно складатися із визначеного, скінченного числа частинок.

Інших обмежень для термодинамічної системи немає. Об'єкти матеріального світу, які не входять до термодинамічної системи, називають навколишнім середовищем, а поверхню, що її обмежує – границею або **контрольною поверхнею**.



Термодинамічна система (або просто **система**) – це **матеріальне тіло або сукупність тіл, які перебувають у тепловій чи механічній взаємодії між собою і навколишнім середовищем, а також трансформуються (змінюють розміри та властивості)**.

У визначенні не уточнюється, що саме можна вважати термодинамічною системою, а що – навколишнім середовищем. Можна, наприклад, системою вважати тільки робоче тіло, а все інше – навколишнім середовищем. Можна виділити тільки частину тіла, а навколишнім середовищем вважати ту частину тіла, що залишилася. Можна навпаки, розширити систему – включити в неї, крім першого тіла декілька інших, а решту тіл вважати навколишнім середовищем. Таке розширення або звуження кола об'єктів, які складають термодинамічну систему, дозволяє вияснити важливі особливості робочих тіл і енергетичних взаємодій між ними. Прикладами термодинамічної системи є: газ, що знаходиться у циліндрі з поршнем; 1 м³ повітря; тепловий двигун; космічна ракета; живий організм; держава; земна цивілізація тощо.

Слід відмітити, що термодинамічний метод базується на низці принципів і законів. Основним принципом є **принцип температури** (два тіла, що знаходяться у тепловій рівновазі, мають одну й ту саму температуру). Основними законами або початками виступають закон збереження енергії (**перше начало**); закон розсіювання або обезцінювання енергії (**друге начало**) і закон про невичерпність енергії, у формі – абсолютний нуль температури недосяжний (**третє начало**). Найбільш поширеними робочими методами термодинаміки є **метод циклів** і **метод термодинамічних потенціалів** або **функцій**.

При взаємодії тіла системи можуть обмінюватись як енергією, так і субстанцією (матерією). Систему, яка обмінюється із зовнішнім середовищем енергією і субстанцією називають **відкритою** (рис. 1.1, а), яка не обмінюється субстанцією, а тільки енергією – **закритою** (рис. 1.1, б), яка не обмінюється ні енергією, ні субстанцією – **ізолюваною** (рис. 1.1, в). Повністю ізолюованих систем у природі не існує, є лише частково ізолюовані, наприклад, теплоізолюовані – адіабатні, а також механічно ізолюовані – у жорсткій оболонці.

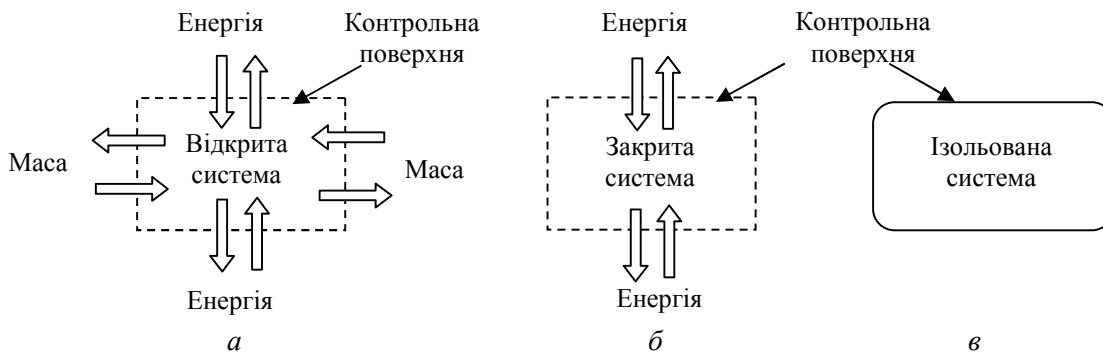


Рис. 1.1 – Види термодинамічних систем

Взаємодія, яка може привести термодинамічну систему в нерівноважний стан називається **термодинамічною силою**. Термодинамічні сили можна розділити на зовнішні та внутрішні. Зовнішні сили виникають при взаємодії системи з навколишнім середовищем, а внутрішні – за рахунок впливу внутрішніх причин, причому вони прагнуть змінити систему в бік наближення її до рівноваги. Загальна властивість термодинамічних сил – кожна з них, помножена на відповідний узагальнений напрям її дії, дає значення порції енергії.

Спосіб або форма, за якими здійснюється передача енергії, називається **родом взаємодії**. Кількість родів взаємодії, характеризується числом термодинамічних степенів вільності системи. Наприклад, система (рис. 1.2, а) може обмінюватись енергією завдяки зміні об'єму (виконується механічна робота). Це механічний або деформаційний степінь вільності. Крім цього вона може обмінюватись енергією завдяки підведенню або відведенню теплової енергії. Цей другий степінь вільності називається тепловим або термічним.

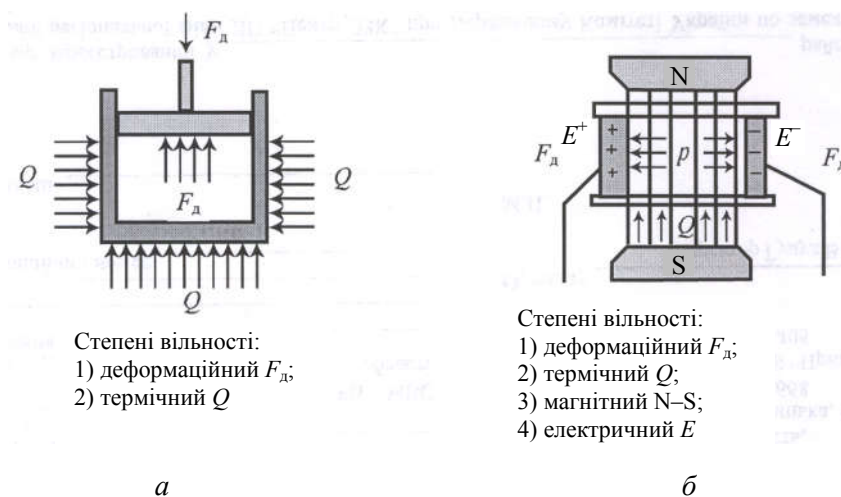


Рис. 1.2 – Термодинамічні степені вільності системи

Системи, які мають більше, ніж два степені вільності, називають *складними*. У термодинаміці, як правило, розглядають *прості системи*, що мають тільки два степені вільності (деформаційний та термічний). Їх ще називають термодинамічними. З іншого боку, число степенів вільності системи відповідає загальній сумі зовнішніх і внутрішніх сил.

Система, яка складається з речовин, що мають однакові фізичні властивості називається *фізично однорідною*. Однорідна система, в якій немає поверхонь поділу, називається *гомогенною*. Система, яка складається з декількох частин з різними фізичними властивостями (вода і пара, лід і пара), що відокремлені видимими поверхнями поділу, називається *гетерогенною*. Гетерогенні частини системи носять назву *фази*. Фаза може бути чистою (включає чисту речовину), газовою сумішшю або конденсованим розчином. Залежно від їх кількості гетерогенні системи можуть бути дво-, три- або чотирифазними. Якщо ми маємо хімічно однорідну частину системи, то її називають *компонентом*.

З іншого боку, у термодинамічній гомогенній системі властивості речовин є незмінними для всіх її точок або плавно змінюються, наприклад, у полі гравітаційних чи масових сил. Для гетерогенної системи приймають, що фізичні властивості на межі підсистем змінюються стрибкоподібно, але в дійсності, зміна властивостей відбувається в межах довжини вільного пробігу молекул.

Гетерогенні термодинамічні системи є об'єктом вивчення нерівноважної термодинаміки. Розрізняють, як правило, чотири класи неоднорідних термодинамічних систем: 1) “рідина–пара”; 2) “рідина–рідина з неоднорідними властивостями”; 3) система вентильного типу першого роду, коли дві речовини однакового агрегатного стану розділені проникною перегородкою (вентилем); 4) термодинамічна система вентильного типу другого роду. Відрізняється від попередньої тим, що перегородка (вентиль) напіввідкрита, тобто може пропускати частинки тільки певних властивостей і затримувати інші.

За роллю окремих тіл, що входять в термодинамічну систему, їх поділяють на робочі тіла (РТ), джерела теплоти (ДТ) та об'єкти роботи (ОР).

Робоче тіло отримує або віддає теплоту, взаємодіючи з більш нагрітими чи більш холодними зовнішніми тілами, що називають *джерелами теплоти*. Тіло, що віддає теплоту робочому тілу і при цьому не змінює свою температуру, називають *верхнім джерелом теплоти* (ВДТ), а що отримує теплоту від робочого тіла і при цьому також не змінює свою температуру – *нижнім джерелом теплоти* (НДТ). Переміщувані або ті, що змінюють свій енергетичний рівень окремі елементи контрольної оболонки, називають *об'єктом роботи*.

На сьогодні саме вид термодинамічної системи визначає поділ термодинаміки як науки на множину її конкретних додатків, серед яких розрізняють:

– *технічну термодинаміку* – наука, яка вивчає закономірності взаємного перетворення теплоти в роботу, перетворення теплової енергії в механічну в теплових машинах, ефективність технічних систем, а також властивості робочих тіл, що беруть участь в цих перетвореннях. Вона не враховує мікроскопічну будову речовини і механізми молекулярних процесів, а розглядає явища (“феномени”) в цілому і тому є феноменологічною наукою. Необхідно відмітити, що розглядаються системи, які складаються з багатьох, але визначеного числа частин і використовуються макровеличини, які називають *термодинамічними параметрами*;

– *фізичну термодинаміку* – вивчає процеси перетворення енергії в твердих, рідких і газоподібних тілах, випромінювання тіл, магнітні та електричні явища і на цій основі установлює математичні залежності між термодинамічними параметрами;

– *хімічну термодинаміку* – вивчає хімічні, теплові, фізико-хімічні процеси при взаємодії речовин та поведінку термодинамічних систем з урахуванням хімічних реакцій;

– *біологічну термодинаміку* – вивчає біологічні процеси та явища;

– *соціальну термодинаміку* – вивчає соціальні явища та економічні системи (рис. 1.3).

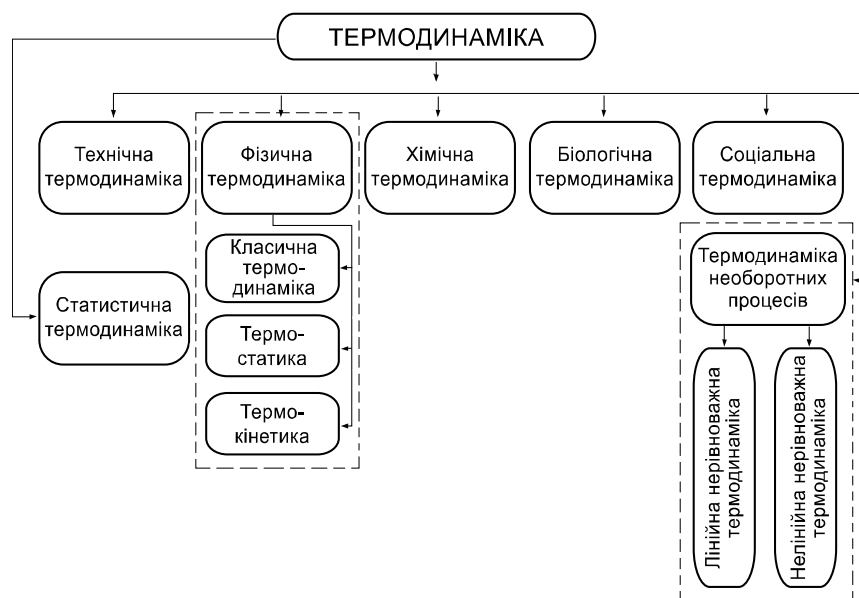


Рис. 1.3 – Класифікація розділів термодинаміки як науки

Термодинаміка як розділ теоретичної фізики має дещо інший поділ:

- **класична термодинаміка**, яка нехтує просторовими координатами та часом;
- **термостатика** – частина термодинаміки, яка вивчає статичні системи без врахування впливу часу, але з врахуванням їх розміщення у просторі;
- **термокінетика** – термодинаміка, що вивчає термодинамічні системи з урахуванням впливу часу та їх просторових координат, але які при цьому розміщуються в несилових полях (рух за інерцією, надтекучість, надпровідність);
- **лінійна нерівноважна термодинаміка**, яка вивчає системи з урахуванням їх розміщення у просторі і впливу часу, але поблизу рівноважного стану, коли термодинамічні потоки залежать лінійно від термодинамічних сил;
- **нелінійна нерівноважна термодинаміка** – найбільш загальний випадок термодинаміки.

Нерідко і лінійну та нелінійну нерівноважну термодинаміку об'єднують загальним терміном **термодинаміка необоротних процесів**, яка вивчає нерівноважні процеси, що приводять до нових часово-просторових станів. Розглядаючи відхилення від рівноважних станів, наприклад, у хімії отримують коливні реакції і, як наслідок, нові просторові періодичні структури. В біології прикладом цього може бути біологічна еволюція, в соціології – існування людини як термодинамічної системи.

Необхідно також відмітити, що вивченням теплових явищ займається також молекулярна фізика, на базі якої в XIX ст. сформувалась **статистична термодинаміка**.

Молекулярно-статистичний метод базується на аналізі законів теплового руху великої кількості молекул, при цьому на основі статистичних методів установлюється взаємозв'язок між характеристиками руху окремих частинок і макрофізичними характеристиками системи. Статистична термодинаміка надає можливість розрахунковим шляхом, без експериментів, отримати необхідні феноменологічні параметри, з'ясувати фізичний зміст низки термодинамічних понять, а також розрахувати деякі величини (теплоємність газів). Метод є точним, але математичний апарат, який він використовує, є більш громіздким.

В інженерній практиці використовується технічна термодинаміка, яка із року в рік, все більш удосконалюється через ускладнення термодинамічних систем – інженерних об'єктів її дослідження.

1.2. Кількість субстанції, ідеальний і реальний газ, параметри термодинамічного стану робочого тіла

Все що має масу називається матерією. Матерія виступає у двох формах – **субстанціальній** і **несубстанціальній**. Субстанціальна – це матерія, маса спокою якої відмінна від нуля, її ще називають речовиною (тіла, молекули, атоми), несубстанціальна – не має маси спокою (фонони або поле). Поле може бути електростатичним, магнітним, електромагнітним (випромінювання), гравітаційним та внутрішньоядерним.

У системі СІ за одиницю кількості субстанції прийнято 1 моль. Один моль – це кількість молекул вуглецю C_{12} , яка міститься у масі вуглецю в 0,012 кг. На практиці часто використовують одиницю, кратну молю – кіломоль (1000 моль).

Ще однією одиницею кількості субстанції виступає маса. В системі СІ прийнята така кількість субстанції, маса спокою якої в нормальних енергетичних умовах складає 1 кг.

Важливу роль у процесах взаємодії системи з навколишнім середовищем відіграє об'єкт, який називається **термодинамічним робочим тілом** – умовна незмінна матеріальна субстанція або поле, що значно змінює свій об'єм при перетворенні енергії і виконує корисну роботу з переміщення робочих органів. Можна користуватися й іншим визначенням – це будь-яке середовище, яке використовують для перетворення енергії. До робочого тіла ставлять певні вимоги: воно має бути недорогим, поширеним у природі, неагресивним до складових системи і мати певні теплофізичні властивості (невисока температура насичення, значна теплота фазового перетворення, висока ентальпійність тощо). Як робоче тіло може використовуватись вода, водяна пара, хладони, фреони, гази, суміш рідини і пари, рідини і повітря тощо. Робоче тіло, залежно від зовнішніх умов, має різні властивості і може перебувати у різних станах. Також воно може розглядатися як окремий випадок термодинамічної системи.

Термодинамічне робоче тіло може складатися як з реальних частинок (атоми, молекули, атомарні або молекулярні іони, кванти електромагнітного випромінювання), так і з віртуальних (фонони, екситони). У біологічній термодинаміці ці частинки можуть бути ще складнішими – це клітини, клітинні органели і макромолекули; в соціальній термодинаміці – це люди або навіть господарські одиниці.

Робочими тілами у технічній термодинаміці, як уже зазначалося, слугують гази і пари різних рідин. Принципової різниці між газом і парою немає. Практична різниця полягає у тому, що гази мають стабільний агрегатний стан і більшість з них досить складно перетворити в рідину. Для того, щоб газ перевести в рідину, його потрібно охолодити до температури, яка є нижче критичної. При температурах вище критичних, перехід газу в рідину неможливий. Наприклад, для азоту така температура становить $-169\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пари відрізняються нестабільним станом і навіть незначні зміни можуть перетворити їх у рідину.

При вивченні термодинамічних залежностей для робочих тіл, які знаходяться у газоподібному стані вводять поняття **ідеальний газ**.



Ідеальними газами називають гази, які повністю підпадають під дію законів Бойля–Маріотта і Гей-Люссака. В них повністю відсутні сили взаємодії між молекулами, а об'єм самих молекул значно менший об'єму самого газу, молекули можна вважати матеріальними точками: вони мають масу, але не мають розмірів.

При невиконанні хоча би однієї із цих умов, газ вважається реальним.

Всі реальні гази при великих температурах і малих тисках майже повністю підпадають під поняття ідеального газу і за властивостями практично не відрізняються від нього. Стан ідеального газу – це граничний стан реального газу, за умови, що тиск прямує до нуля. Введення поняття “ідеальний газ” дозволило отримати прості математичні залеж-

ності між величинами, які характеризують стан тіла і на основі цих законів створити струнку і чітку теорію термодинамічних процесів.

Оскільки в класичній термодинаміці розглядають макроскопічні системи, то стан термодинамічної системи можливо описати за допомогою макроскопічних фізичних величин, значення яких можна визначити дослідним шляхом без знання передісторії системи. Якщо вони набувають стійкого значення, то говорять, що система перебуває в певному стані, а фізичні величини, які характеризують цей стан, називають **термодинамічними змінними** або **термодинамічними параметрами стану**. Щоб визначити, чи ця фізична величина є параметром стану, необхідно розглянути її зміну при переході системи із одного стану в інший. Якщо зміна величини залежить виключно від початкового і кінцевого станів, то така величина є параметром стану. Якщо зміна фізичної величини залежить від способу переходу від початкового до кінцевого стану (тобто, залежить від передісторії системи), то така величина є **параметром процесу** (робота, теплота).

Не всі параметри стану можуть змінюватися незалежно один від одного. Завжди можна виділити кілька **незалежних** параметрів, за якими визначають всі інші параметри стану. Вибір незалежних параметрів є довільним, але кількість їх обмежена. Параметри, які не входять до незалежних і які не вимірюються безпосередньо, називаються **функціями стану** (ентальпія, ентропія, ексергія та ін.).

Теоретично всі величини, які вимірюються, можуть бути використані як термодинамічні параметри. Але доцільно вибирати такі параметри, які дадуть найпростіші співвідношення і які безпосередньо пов'язані з процесами, що відбуваються у системі.

Як показує дослід, тепловий стан газу певної маси однозначно може бути охарактеризований за допомогою трьох параметрів, які можна виміряти: питомого об'єму v , тиску p та температури T . Сукупність цих параметрів повністю характеризує тепловий стан системи, тому їх називають **основними термічними параметрами** (рис. 1.4).

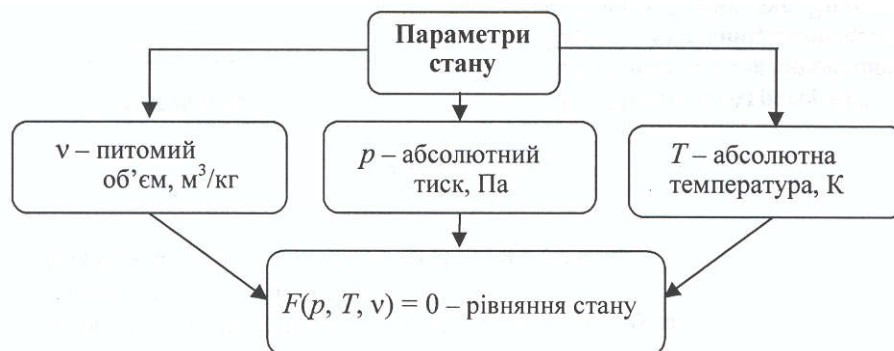


Рис. 1.4 – Термічні параметри стану

Параметри стану системи, які визначаються сумою параметрів стану всіх окремих частин системи (об'єм V , маса m та інші), називаються **екстенсивними**. Отже, екстенсивні параметри пов'язані з розміром термодинамічної системи. Параметри, значення яких не залежить від розмірів системи і залишаються однаковими в усіх її частинах, називаються **інтенсивними параметрами** стану (температура, тиск та інші).

Для більшості термодинамічних задач зручно користуватися питомими величинами, тому що вони поводять себе як інтенсивні параметри і в стані рівноваги є однаковими у кожній точці системи. Будь-який екстенсивний параметр, поділений на масу m , стає відповідним інтенсивним параметром або питомою величиною. В подальшому всі питомі та, як виняток, екстенсивний параметр – масу, будемо позначати малою літерою.

Розглянемо більш детально основні термічні параметри.

Об'єм V характеризує простір, який займає термодинамічна система. Він тісно пов'язаний з параметрами енергетичної взаємодії. У міжнародній системі одиниць СІ об'єм вимірюється в кубічних метрах (м^3). Однак в термодинаміці замість повного об'єму використовується об'єм одиниці маси речовини, який носить назву питомого об'єму. **Питомий об'єм** – це відношення об'єму, який займає речовина, до її маси, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$v = \frac{V}{m}, \quad (1.1)$$

де m – маса речовини, кг.

Величина, обернена до питомого об'єму, називається **густиною**. Густина – це кількість речовини в одиниці об'єму, $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (1.2)$$

Питомий об'єм не залежить від кількості речовини і пов'язаний тільки з термодинамічним станом системи. Залежність (1.2) можна трансформувати в наступний вигляд:

$$v = \rho^{-1}. \quad (1.3)$$

Зрозуміло, що формула (1.1) справедлива для будь-якої термодинамічної системи, оскільки речовина (робоче тіло) завжди має деяку масу і займає об'єм V . Співвідношення (1.3) носить більш вузький характер – густина речовини в різних точках системи може бути різною. Тому про густину говорять тільки для однорідних систем, для яких властивості робочого тіла однакові у всіх її частинах.

Тиск. Цей параметр характеризує силову (механічну) взаємодію елементів системи один з одним і з навколишнім середовищем. Із молекулярно-кінетичних уявлень тиск – це середня сила ударів молекул, що перебувають у безперервному хаотичному русі, яка припадає на одиничну площу стінки посудини і розраховується за рівнянням:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{m \bar{w}^2}{2}, \quad (1.4)$$

де n_0 – концентрація молекул; m – маса молекули; $\bar{w}$ – середня швидкість поступального руху молекул.

Отже, тиск дорівнює $2/3$ кінетичної енергії поступального руху молекул в одиниці об'єму. Рівняння (1.4) називають **основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії газів**. Воно встановлює якісний і кількісний зв'язок між макроскопічними параметрами газу як сукупності (колективу) молекул і середніми значеннями тих величин, які характеризують рух кожної молекули зокрема. Зважаючи на те, що немає сенсу говорити про тиск однієї чи малої кількості молекул, можна стверджувати, що тиск має статистичний характер.

Виходячи з макроскопічних уявлень, тиск – це нормальна складова сили, яка діє на умовно виділену одиничну площину:

$$p = \frac{F_n}{\Pi}, \quad (1.5)$$

де F_n – нормальна складова сили; Π – площа площини.

У міжнародній системі одиниць тиск виражається в паскалях: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н}/\text{м}^2$. Паскаль – досить мала величина, тому використовують її кратні одиниці: $1 \text{ кПа} = 10^3 \text{ Па}$ або $1 \text{ МПа} = 10^6 \text{ Па}$. Крім того, в техніці тиск можуть виражати й в інших, позасистемних одиницях: атмосферах, висоті стовпчика рідини, у барах ($1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$) тощо.

Зв'язок між цими величинами наступний:

– фізична атмосфера (атм):

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,0332 \text{ кгс/см}^2 = 101325 \text{ Па} = 10332 \text{ мм вод. ст.} = 1,013 \text{ бар};$$

– технічна атмосфера (може бути надлишкова – аті або абсолютна – ата):

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 735,6 \text{ мм рт. ст.} = 98069 \text{ Па} = 10000 \text{ мм вод. ст.} = 0,981 \text{ бар}.$$

Вибір фізичної атмосфери зумовлений тим, що вона дорівнює середньорічному барометричному (атмосферному) тиску на рівні поверхні Світового океану. Вибір технічної атмосфери пов'язаний зі зручністю її застосування.

Атмосферний тиск p_δ вимірюють за допомогою барометрів. Для вимірювання тиску, вищого за атмосферний (надлишкового), використовують манометри і його називають манометричним p_m . Розрідження p_v вимірюють за допомогою вакуумметрів.

Термодинамічним параметром стану виступає тільки абсолютний тиск (рис. 1.5), тобто тиск, який вимірюється від абсолютного нуля, тому його розраховують за виразами:

а) для манометра $p = p_\delta + p_m$; б) для вакуумметра $p = p_\delta - p_v$;

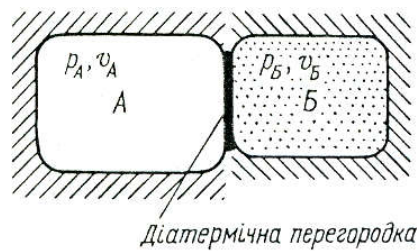
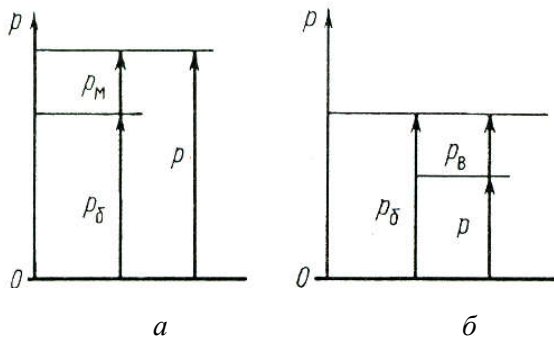


Рис. 1.5 – До визначення абсолютного тиску Рис. 1.6 – Модель схеми термічної рівноваги

Температура. Найбільш фізично складним є поняття температури. У молекулярній та статистичній фізиці температурою вважають міру кінетичної енергії молекул або інших мікрочастинок. Оскільки термодинаміка не пов'язана із структурними поняттями, таке пояснення для неї неприйнятне.

Розглянемо дві термодинамічні системи, наприклад A та B , в кожній з яких параметри мають стійкі значення. Приведемо ці системи в контакт таким чином, щоб вони могли взаємодіяти між собою крізь діатермічну перегородку і повністю були ізольовані від навколишнього середовища (рис. 1.6).

Діатермічною називають таку перегородку, крізь яку не відбувається переносу маси, механічної та електромагнітної енергії. Початковий стан сумарної системи буде постійним, системи почнуть взаємодіяти крізь перегородку. Якщо масообміну немає, то така взаємодія, пов'язана з передачею теплоти, називається **тепловою**. З часом система набуде рівноважного стану, який називається **термічною рівновагою** між системами A та B . Поняття термічної рівноваги є основоположним. За термічної рівноваги параметри стану двох систем залежать один від одного, тобто існує функція:

$$f_{AB}(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0. \quad (1.6)$$

У цій функції кожен із параметрів залежить від трьох інших. Функцію f_{AB} можна визначити дослідним шляхом, наприклад, спостерігаючи стан термічної рівноваги залежно від початкових станів систем A та B .

Наявність термічної рівноваги свідчить про наявність нового параметра стану – температури – і дає можливість експериментально його визначити. Якщо температура T_A тіла A вища, ніж температура T_B тіла B , то при їх контакті тіло A передає теплову енергію тілу B . Якщо поміж тілами не відбувається обміну тепловою енергією, то ці тіла знаходяться між собою в термічній рівновазі, тобто тіла мають однакову температуру. Температура – параметр стану, який визначає здатність системи до передачі теплової енергії.

Температура – дуже важливе в технічній термодинаміці поняття, яке встановлюється в результаті аналізу теплової взаємодії між тілами, тобто зміни їхніх станів без макроскопічних переміщень. Температура характеризує ступінь нагріву тіла. Незважаючи на зрозумілість і наочність, таке якісне визначення температури пов'язане із суб'єктивним відчуттям людиною понять “гаряче” чи “холодне”, і не дає кількісної характеристики температури. Із молекулярно-кінетичної теорії для газів та рідин, температура – це міра середньої кінетичної енергії поступального руху молекул:

$$\frac{m\bar{w}^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (1.7)$$

де m – маса молекули; $\bar{w}$ – середня швидкість молекул; k_B – стала Больцмана, яка дорівнює $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

З (1.7) видно, що температура характеризує середню інтенсивність хаотичного руху молекул. Із збільшенням чи зменшенням температури швидкість руху молекул змінюється і при $T = 0$ тепловий рух молекул припиняється. Хоча з молекулярно-кінетичних уявлень температура визначається через кінетичну енергію руху молекул, це поняття не можна застосовувати до однієї або декількох молекул. Не можна говорити про “гарячі” або “холодні” молекули. Поняття температури втрачає сенс, наприклад, стосовно газу в космічному просторі, де концентрація молекул дуже мала. Отже, температура також є статистичною величиною і має сенс лише за великої кількості (колективу) молекул.

За одиницю температури можна було б взяти одиницю енергії. Однак використання одиниць енергії в термометрії становить значні метрологічні труднощі. Крім того, історично склалося так, що для температури було запропоновано використовувати спеціальні одиниці – градуси. Пов'язано це з тим, що вимірювати температуру навчилися раніше, ніж було з'ясовано її фізичний зміст.

Як видно з наведених визначень, прямих методів вимірювання температури немає. Для її вимірювання використовують різні фізичні властивості тіл (тиск, об'єм, електричний опір, термоелектрорушійну силу та інше), які змінюються зі зміною температури.

Найбільшого поширення у техніці набув метод вимірювання температури за зміною об'єму рідини. Наприклад, за стоградусною шкалою Цельсія при атмосферному тиску температура танення льоду приймається за нуль, а температура кипіння води за цих же умов – за 100 градусів. Позначається температура в цій шкалі через 1°C . За цією шкалою температури можуть бути додатними або від'ємними. Однак цей спосіб вимірювання температури має певну неоднозначність, оскільки різні тіла мають свої закони зміни об'єму від температури. Тому застосування термометрів з різними рідинами можуть давати різні значення температури в проміжних точках між 0 та 100°C .

Ситуація змінилася після того, як була встановлена лінійна залежність об'єму і тиску ідеального газу від температури (закони Гей-Люссака та Шарля). Виявилось доцільним екстраполювати пряму до перетину з віссю абсцис і вибрати цю точку як нульову. Масштаб температури міг бути довільним, але для переходу від однієї шкали до іншої він вибраний так, щоб інтервал між температурою танення льоду і температурою кипіння дорівнював 100°C . За цих умов точка перетину лежить на відстані $-273,15^\circ\text{C}$ (рис. 1.7).

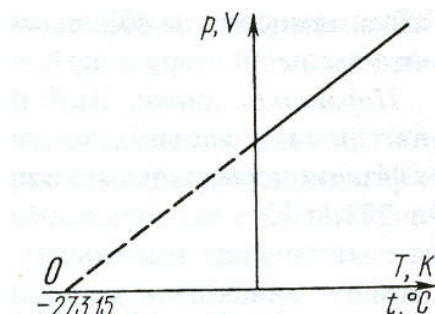


Рис. 1.7 – Залежність тиску та об'єму ідеального газу від температури

Визначену таким чином температуру називають **абсолютною** і позначають через T ($T = t + 273,15$). Одиницею абсолютної температури є кельвін (К). Слід відмітити, що абсолютна температура – величина завжди додатна.

Розмірність температури, визначена за зміною різних фізичних властивостей тіла, буде різною, тому доцільно температуру ввести в ряд основних одиниць із власною розмірністю. За системою одиниць СІ абсолютна температура прийнята як **термодинамічна температура**, а шкала, побудована за другим законом термодинаміки, називається **термодинамічною температурною шкалою**. Величина градуса визначається за умови, що потрійній точці води (потрійною точкою називають такий стан, в якому всі три фази – лід, вода і пара – перебувають у рівновазі) приписується температура 273,16 К (точно). За стоградусної шкали, температура потрійної точки води досить точно дорівнює 0,01 °С.

Безпосереднє вимірювання температури за термодинамічною шкалою є складним. На практиці часто доводиться порівнювати покази різних термометрів у різних вузьких інтервалах температури. Для цих цілей можна використати водневі та гелієві термометри, які найбільш точно підпадають під закони ідеального газу в широкому інтервалі температури (майже від точки кипіння гелію (4,2 К) до температури затвердіння золота – 1337,5 К).

Газова температура збігається з термодинамічною, але її використання теж викликає певні незручності.

У деяких країнах (США) використовують шкали Фаренгейта та Ранкіна. Перерахунок температури, заданої в градусах Фаренгейта (°F) в градуси Цельсія виконують за співвідношенням:

$$t\text{ }^\circ\text{C} = (t\text{ }^\circ\text{F} - 32)/1,8.$$

Шкала Ранкіна (°Ra) має початком відліку абсолютний нуль температури, а ціна її поділок однакова з шкалою Фаренгейта, тому $T(^{\circ}\text{Ra}) = 1,8T$.

Всього найбільш поширених температурних шкал є п'ять, деякі дані про них наведені у таблиці 1.1 (у цій таблиці відсутня шкала Кельвіна).

Таблиця 1.1 – Співвідношення між різними шкалами температур

Найменування шкали	Цельсія $t, ^\circ\text{C}$	Ранкіна $t, ^\circ\text{Ra}$	Фаренгейта $t, ^\circ\text{F}$	Реомюра $t, ^\circ\text{R}$
Цельсія	–	$5/9\ t\text{ }^\circ\text{Ra} - 273,15$	$(t\text{ }^\circ\text{F} - 32)/1,8$	$1,25t\text{ }^\circ\text{R}$
Ранкіна	$1,8(t\text{ }^\circ\text{C} + 273,15)$	–	$t\text{ }^\circ\text{F} + 459,67$	$1,8(1,25t\text{ }^\circ\text{R} + 273,15)$
Фаренгейта	$1,8t\text{ }^\circ\text{C} + 32$	$t\text{ }^\circ\text{Ra} + 459,67$	–	$9/4t\text{ }^\circ\text{R} + 32$
Реомюра	$0,8t\text{ }^\circ\text{C}$	$0,8(5/9\ t\text{ }^\circ\text{Ra} - 273,15)$	$4/9(t\text{ }^\circ\text{F} - 32)$	–

Нормальні умови. Щоб порівняти фізичні характеристики різних робочих тіл, слід звести їх до однакових умов, які називаються **нормальними**. За фізичні нормальні умови прийнято наступні величини: $p = 760\text{ мм рт. ст.} = 101325\text{ Па} = 1\text{ атм}$; $T = 273,15\text{ К}$.

Крім термічних параметрів стану в якості основних використовують ще так звані калоричні параметри стану: **внутрішня енергія** U , **ентальпія** H та **ентропія** S .

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією **внутрішня енергія** складається з енергії теплового (хаотичного) руху молекул, хімічної та внутрішньоядерної енергії. Оскільки в технічній термодинаміці вивчають фізичні процеси, то будемо розглядати тільки одну складову внутрішньої енергії – енергію теплового руху молекул.

Енергія теплового руху складається з кінетичної енергії поступального, обертального і коливального рухів молекул, що залежать тільки від температури газу і потенціальної енергії взаємодії молекул, яка залежить від відстані між ними. Оскільки відстань між молекулами визначається тиском або об'ємом, котрий займає газ, то в загальному випадку внутрішня енергія U є функцією тиску p та температури T :

$$U = f(p, T) \text{ або } u = f(v, T).$$

Для 1 кг газу внутрішня енергія дорівнює (Дж/кг):

$$u = \frac{U}{m}. \quad (1.8)$$

Внутрішня енергія має властивість адитивності, тобто внутрішня енергія системи u дорівнює сумі внутрішніх енергій її окремих частин.

Ентальпія H (лат. *entalpo* – нагрівая). У практику теплових розрахунків цю функцію запровадив Дж. Гіббс, а називають її так за пропозицією лауреата Нобелівської премії 1913 року, голландського фізика та хіміка Хенке Камерлінг-Оннеса.

Питома ентальпія (тобто віднесена до 1 кг газу) позначається буквою h і вимірюється в Дж/кг. Вона являє собою за визначенням складну функцію:

$$h = u + pv. \quad (1.9)$$

Оскільки складові u , p та v є параметрами стану, то і h також виступає параметром стану. Питома ентальпія h є адитивним або екстенсивним параметром, оскільки її величина пропорційна масі. Добуток pv має назву потенціальної енергії тиску і являє собою роботу, яку необхідно затратити, щоб розсунути середовище і ввести тіло або термодинамічну систему об'ємом v , у середовище з тиском p .

Вираз pv можна інтерпретувати також як потенціальну енергію стисненого газу.

Фізичний зміст ентальпії полягає в тому, що вона характеризує енергію розширеної системи, в якій робоче тіло переміщується в вигляді потоку. Розширена система – це система, що включає в себе робоче тіло і навколишнє середовище. Оскільки в технічній термодинаміці не вимагається знання абсолютного значення ентальпії, то вона, як правило, відраховується від деякого умовного нуля (наприклад, для газів $h = 0$ при $t = 0^\circ\text{C}$).

Зміна ентальпії, як і зміна внутрішньої енергії, не залежить від характеру процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого станів. Питома ентальпія h має велике значення і застосовується при розрахунках теплових та холодильних машин.

Ентропія S (грец. $\epsilon\nu$ – в, тропη – поворот, зміна, перетворення). Поняття ентропії введено німецьким фізиком Р. Клаузіусом при дослідженні процесів перетворення теплоти в роботу і являє собою параметр стану, диференціал якого дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти в елементарному оборотному процесі до абсолютної температури тіла, яка на нескінченно малому відрізку процесу є постійною величиною (Дж/К):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.10)$$

де dS – повний диференціал функції стану S .

Ентропія S , як і внутрішня енергія U , має властивість адитивності, тобто алгебраїчна сума змін ентропії окремих тіл, що входять в систему, дорівнює зміні ентропії всієї системи в цілому. Зміст ентропії полягає в тому, що вона показує, наскільки реальний термодинамічний процес близький до **оборотного** – процесу, що проходить як в прямому, так і зворотному напрямках за тих самих параметрів і за умови відсутності змін як в системі, так і в навколишньому середовищі, тобто вона виступає мірою необоротності.

1.3. Нульовий закон термодинаміки. Рівновага в термодинамічній системі

Розглянемо термічну рівновагу між трьома системами – A , B та C . Між системами A та B існує термічна рівновага. Термічна рівновага існує також між системами B та C . Якщо привести в контакт системи A та C за допомогою діатермічної перегородки, то, як показує досвід, між системами A та C також буде зберігатися термічна рівновага. Це і є змістом нульового закону термодинаміки:

 **Два тіла, які перебувають у термічній рівновазі з третім тілом, будуть у термічній рівновазі і між собою.**

Нульовий закон термодинаміки виражає транзитивність термічної рівноваги, тобто, якщо системи перебувають у термічній рівновазі, то вони мають однакову температуру.

Зміст цього закону довгий час вважався самоочевидним і вперше був сформульований англійським фізиком-теоретиком Ральфом Говардом Фаулером у 1931 р. тобто набагато пізніше першого та другого законів термодинаміки. Нульове начало не виводиться із більш простих або більш фундаментальних положень. Це первинний закон, який лежить в основі багатьох положень термодинаміки.

Тепер розглянемо систему, яка складається з декількох частин і є в контакті з навколишнім середовищем певних постійних параметрів. Якщо окремі частини системи не перебувають в однаковому стані, то з часом у ній самочинно настане стан стійкої рівноваги, за якої немає передачі теплоти від однієї частини до іншої та їх механічного переміщення. В системі має місце теплова і механічна рівновага. За термодинамічної рівноваги температура і тиск системи будуть відповідати температурі і тиску навколишнього середовища. Якщо зовнішні умови зміняться, то це зумовить зміну параметрів системи і такий стан буде продовжуватися доти, поки знову температура і тиск системи не стануть рівними температурі і тиску навколишнього середовища, тобто поки знову не настане рівновага.

Виходячи з цього прикладу, можна дати таке визначення рівноважного стану.

 **Рівноважним термодинамічним станом називають такий стан робочого тіла, який не змінюється в часі без зовнішнього енергетичного впливу. Параметри рівноважного стану тіла по всій його масі, а також об'єму системи, однакові і дорівнюють відповідним параметрам зовнішнього середовища.**

Тільки такі стани можна кількісно описати або зобразити графічно. Термодинамічна рівновага – це найбільш вірогідний стан системи, стійкий відносно взаємодії (принцип Ле Шательє–Брауна). Рівновага термодинамічної системи може бути частковою, наприклад, механічна рівновага, коли прискорення частин системи дорівнюють нулю.

Якщо параметри системи в різних її точках різні і постійно змінюються з часом, то такий стан системи називається **нерівноважним**. Говорити в цьому випадку про якісь певні значення параметрів і чисельно описати такий стан практично неможливо, оскільки

постійно виникає різниця тисків, температури, густини маси тощо. Під впливом дії цих градієнтів або різниць існують перенесення маси та енергії. Однак, як показує досвід, така система з часом обов'язково перейде у рівноважний стан. Перенесення маси та енергії у ній припиняться, хоча тепловий рух молекул буде продовжуватися. У подальшому, такі випадки, коли термодинамічна система знаходиться у нерівноважному стані, ми розглядати не будемо, оскільки вивченню цих випадків присвячений спеціальний розділ термодинаміки.

Також необхідно відмітити наступне. Для рівноважної системи, у дійсності, зі зміною часу, кожний її параметр може у невеликих межах відхилятися від свого середнього значення. Таке відхилення носить назву *флуктуації*, однак воно досить мале порівняно із середнім значенням і в рамках термодинамічного методу не розглядається.

Термодинамічна рівновага – фундаментальне поняття класичної термодинаміки, яке дозволяє вивчати оборотні термодинамічні процеси.

1.4. Поняття про термодинамічний процес, поверхню та діаграму станів

За відсутності зовнішніх взаємодій на ізольовану термодинамічну систему, процеси будуть прямувати у напрямку, який наближає систему до стану рівноваги, при досягненні якого градієнти зникають і процеси призупиняються. Враховуючи це, розглянемо деякі нові визначення.

Довільний процес зміни стану тіла являє відхилення від стану рівноваги і, якщо зміна хоча би одного параметра помітно відхиляється від рівня флуктуації, то говорять про наявність термодинамічного процесу. Під *термодинамічним процесом* розуміють сукупність безперервної зміни стану системи. Причиною термодинамічних процесів, як уже зазначалося, виступає наявність у системі узагальнених термодинамічних сил, які визначаються як градієнти параметрів стану – $\text{grad } p$, $\text{grad } t$ тощо.

Всі процеси розділяють на *рівноважні* та *нерівноважні*. Процес, який відбувається настільки повільно, що в системі в кожному момент часу встигає встановитись рівноважний стан, називають рівноважним, інакше він називається нерівноважним. Нерівноважність реальних процесів визначається, перш за все, тим, що під впливом зовнішніх термодинамічних сил – градієнтів відповідних інтенсивних параметрів (температури, тиску, концентрації) виникають потоки екстенсивних величин (теплоти, маси тощо). При цьому термодинамічна система характеризується наявністю просторово-часового поля кінцевих значень термодинамічних параметрів.

У випадку відкритої термодинамічної системи процеси, і пов'язані з ними сили, також прагнуть наблизити її до стану рівноваги. Однак зовнішні взаємодії можуть підтримувати градієнти і тому нерівноважність зберігається. Тому, залежно від характеру зовнішніх взаємодій, система при цьому може знаходитися у *стаціонарному стані*, наближаючись до рівноваги або відділяючись від неї. У стаціонарному стані параметри системи для всіх її точок мають залишатися незмінними і не залежати від плину часу. Стан рівноваги системи також є стаціонарним, але вона можлива лише як кінцевий стан для ізольованої термодинамічної системи. Авіаційні агрегати, живі організми, планети, зоряні системи тощо відносяться до нерівноважних термодинамічних систем. Досягнення стану рівноваги для таких систем означає для них катастрофу, а для живих організмів – смерть.

Як уже зазначалося, у термодинаміці використовують термін *рівноважний процес*. У буквальному сенсі – це процес, при здійсненні якого система у будь-який момент знаходиться у стані рівноваги. Однак за визначенням, у рівноважній системі термодинамічні процеси неможливі. Отже, як наслідок, це поняття, по суті, некоректне. Тому у подальшому, під рівновагою будемо розуміти *квазістатичний* процес, при здійсненні якого система проходить через ряд квазірівноважних станів. Оскільки градієнти термодинаміч-

них сил при цьому безмежно малі, то цей процес, умовно названий рівноважним, виконується безмежно повільно.

Тепловий стан складної гомогенної термодинамічної системи при фіксованій масі описується за допомогою термічних параметрів p , v , T . Ці параметри пов'язані між собою, і зміна одного із них веде до зміни іншого. Ця залежність найбільш часто може бути подана аналітично у вигляді функції:

$$f(p, v, T) = 0 \text{ або } p = f(v, T). \quad (1.11)$$

Співвідношення між термічними параметрами системи (1.11) називають **термічним рівнянням стану** маси і в координатах p , v , T воно являє собою поверхню (рис. 1.8), яку називають **термодинамічною поверхнею**, що характеризує рівноважні стани термодинамічної системи, а лінію 1–2, яка показує зміну параметрів, називають **кривою термодинамічного процесу**. Х. Камерлінг-Оннес назвав рівняння, в яке входить температура, термічним, тоді як рівняння з енергетичними функціями, наприклад, $f(u, s, v) = 0$, він став називати калоричним (теплова енергія в той період вимірювалася калоріями). Ця термінологія використовується і дотепер.

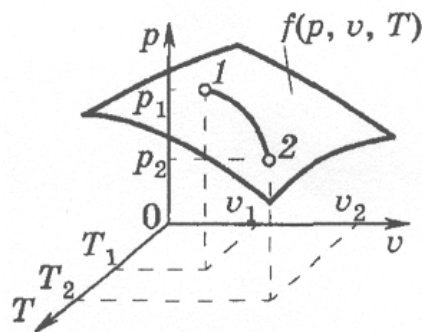


Рис. 1.8 – Термодинамічна поверхня рівноважного стану

Необхідно підкреслити, що термодинаміка постулює наявність рівняння стану, але не визначає його вигляд. Форма термічного рівняння стану залежить від природи робочого тіла, її можна визначити або методами статистичної фізики, або за дослідними даними. Термодинаміка досліджує рівняння (1.11) як деяку математичну функцію, не цікавлячись її фізичним змістом.

Термодинамічна поверхня – це геометричне місце точок рівноважного стану системи. Однак користуватися термодинамічною поверхнею незручно, тому на практиці часто переходять на плоске зображення рівноважних станів системи. Ідеалізовані поняття **рівноважний стан** та **рівноважний процес** дозволяють у рівняннях класичної термодинаміки відмовитися від використання часу і просторових координат. Задати конкретний процес – означає вказати послідовність зміни станів системи. Для цього термодинамічну поверхню проєктують на координатні площини, тобто фіксують один із термічних параметрів. Такі системи координат називають **діаграмами стану**. Рівноважні процеси зображуються на термодинамічній поверхні або на її плоских проєкціях у вигляді безперервних ліній без зазначення часових відміток та просторових координат. Так, у p – v -координатах отримують криві $T = \text{const}$, які називають **ізотермами** (рис. 1.9, а), у p – T -координатах – криві $v = \text{const}$, які називають **ізохорами** (рис. 1.9, б), і в v – T -координатах – криві $p = \text{const}$, які називають **ізобарами** (рис. 1.9, в).

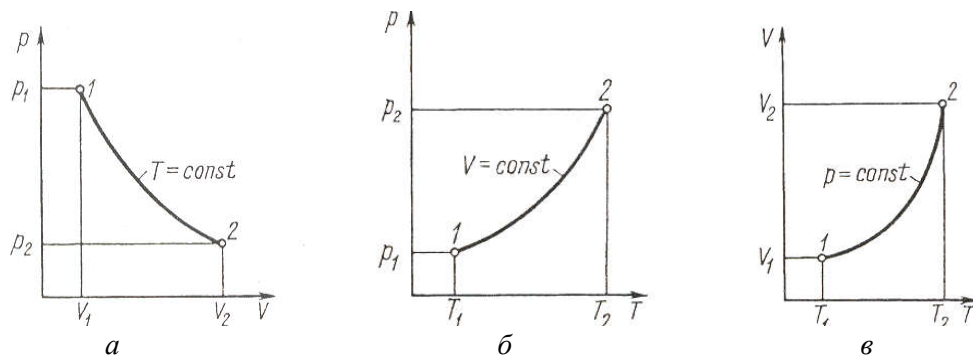


Рис. 1.9 – Термодинамічні діаграми рівноважного стану

У термодинаміці особливий інтерес має послідовний набір певних процесів, що повторюються, а робоче тіло при цьому повертається у вихідний стан – **термодинамічні цикли**. Вони реалізуються у двигунах, холодильних машинах, їх використовують для виведення деяких фундаментальних співвідношень. Цикли можуть бути як замкнуті, так і розімкнуті. Для останніх, повернення термодинамічних систем у вихідний стан здійснюється за допомогою умовних замкнутих термодинамічних процесів.

1.5. Термічні рівняння стану ідеального і реального газів

Вигляд рівнянь стану реальних речовин надзвичайно складний і на сьогодні вони складені далеко не для всіх цих речовин. Рівняння стану встановлюють або дослідним шляхом, або на основі молекулярно-кінетичних (статистичних) уявлень. Методами термодинаміки їх установити неможливо.

Основні газові закони були встановлені дослідним шляхом значно раніше, ніж була розроблена молекулярно-кінетична теорія газів. Стисло наведемо їх. Як відомо, у 1662 р. Роберт Бойль і незалежно від нього у 1676 р. Едм Маріотт відкрили наступну закономірність: **добуток тиску на об'єм в ізотермічних умовах є величиною постійною**:

$$pv = \text{const}. \quad (1.12)$$

У 1802 р. Гей-Люссак установив, що в ізобарному процесі об'єм газу пропорційний температурі:

$$V = V_0(1 + \beta_v t), \quad (1.13)$$

де V , V_0 – об'єми газу відповідно при температурі t та 0°C ; β_v – термічний коефіцієнт відносного об'ємного розширення газу. При малих значеннях тиску величина β_v є сталою для всіх газів і дорівнює $\approx 1/273,15 = 0,00366^\circ\text{C}^{-1}$.

Подібний закон для ізохорного процесу встановив Жак А. Сезар Шарль (1787 р.):

$$p = p_0(1 + \beta_p t), \quad (1.14)$$

де p , p_0 – тиск газу відповідно при температурі t та 0°C .

Як показали досліди, $\beta_v = \beta_p = \beta$. Використовуючи поняття абсолютної температури, рівняння (1.13) та (1.14) можна переписати у такій формі:

$$V = V_0 \beta T \text{ або } V_1/V_2 = T_1/T_2; \quad (1.15)$$

$$p = p_0 \beta T \text{ або } p_1/p_2 = T_1/T_2. \quad (1.16)$$

Із законів Бойля–Маріотта і Гей-Люссака можна встановити зв'язок між трьома параметрами:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{pV}{T} = B = \text{const.} \quad (1.17)$$

Постійна величина B у цьому рівнянні не залежить від стану газу, а залежить від його властивостей, тобто від природи газу, і для різних газів буде різною.

Рівняння (1.17) для одного кілограма речовини можна переписати так:

$$pv = RT, \quad (1.18)$$

де R – *питома (індивідуальна) газова стала* або просто *газова стала*. Це рівняння називається *рівнянням стану ідеального газу* або *рівнянням Клапейрона*. Для довільної маси m газу рівняння (1.18) має вигляд:

$$pV = mRT, \quad (1.19)$$

Д.І. Менделєєв (1874 р.) для одного моля газу рівняння стану записав таким чином:

$$pV_\mu = \mu RT, \quad (1.20)$$

де V_μ – молярний об'єм газу. За законом Авогадро молярний об'єм газу за однакових умов займає один і той самий об'єм. За нормальних умов $V_\mu = 22,4143 \text{ л/моль} = 22,4143 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Величина $\mu R = R_\mu$ називається *універсальною газовою сталою*. Рівняння (1.20) має універсальний характер. За нормальних умов універсальна газова стала розраховується так:

$$R_\mu = \frac{pV_\mu}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4143}{273,15} \approx 8314,2 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град.}$$

Питома газова стала визначається за рівнянням:

$$R = R_\mu / \mu = 8314 / \mu \text{ Дж/кг} \cdot \text{град.}$$

Спочатку рівняння стану було отримано експериментально, а пізніше – аналітично, на основі молекулярно-кінетичної теорії газів. При цьому були введені деякі припущення. Так, молекули розглядаються як матеріальні точки, тобто тіла, що не мають розмірів. Молекули між собою не взаємодіють, вони взаємодіють лише під час їх зіткнення, яке відбувається за законом пружних куль, тобто була використана модель ідеального газу. Використовуючи основні рівняння молекулярно-кінетичної теорії, можна вивести всі експериментальні газові закони. Дійсно,

$$p = \frac{n}{V} k_B T \Rightarrow pV = nk_B T,$$

де n – кількість молекул в об'ємі V ; k_B – стала Больцмана ($k_B = R_\mu / N$).

Запишемо це рівняння для одного моля речовини:

$$pV_\mu = Nk_B T = R_\mu T,$$

де N – число Авогадро (кількість молекул, що знаходиться у кіломолі будь-якого ідеального газу, $N = 6,022045 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$).

Для одного кілограма речовини $pv = RT$.

У реальних газах необхідно враховувати сили взаємодії між молекулами та їх власний об'єм. Реальні гази при невисоких тисках і невеликій густині з великою точністю під-

падають під закони ідеального газу, тому для технічних розрахунків вони цілком придатні, однак для реальних газів існують інші рівняння стану (Ван-дер-Ваальса, Вукаловича–Новікова, Майєра–Боголюбова та ін.), яких запропоновано на сьогодні біля 400 варіантів, а для рідин та твердих тіл їх ще більше. При вивченні основ термодинаміки досліджують, як правило, тільки рівняння стану ідеальних газів та рівняння Ван-дер-Ваальса, яке було запропоновано ним у 1873 р. у своїй дисертації “Про неперервність газоподібних та рідких станів”, що має для 1 кг газу вигляд:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.21)$$

де a та b – коефіцієнти, що враховують поправку на сили взаємодії і об’єм молекул.

Це найбільш просте рівняння, яке якісно задовільно описує поведінку реальних газів майже до межі переходу їх в рідкий стан.

Також для реальних газів можна запропонувати термічне рівняння стану у вигляді:

$$pv = zRT, \quad (1.22)$$

де $z = f(p, T)$ – **коефіцієнт стисливості** ($z = pv/RT$).

Вся складність розрахунків за рівнянням (1.22) полягає у визначенні цього коефіцієнта. Реальні гази при $T \rightarrow \infty$ або $p \rightarrow 0$ стають ідеальними, при цьому $z = 1$.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте термодинамічний і молекулярно-статистичний методи вивчення явищ природи. На чому ґрунтується термодинамічний метод дослідження?
2. Класифікація розділів термодинаміки, предмет технічної термодинаміки.
3. Дайте означення термодинамічної системи. Які види термодинамічних систем ви знаєте? Що таке термодинамічна сила?
4. Які існують термодинамічні системи залежно від умов взаємодії з навколишнім середовищем?
5. Що таке робоче тіло? Як поділяються робочі тіла за їх фізичними властивостями?
6. Дайте означення термічних параметрів стану системи. Що таке питомий об’єм, абсолютний тиск, абсолютна температура і якими одиницями вони вимірюються?
7. Що таке функція стану і функція процесу, чим вони відрізняються?
8. Дайте означення нульового закону термодинаміки. Що таке рівноважний і нерівноважний стани системи?
9. Охарактеризуйте термодинамічний процес. Які процеси називають рівноважними і нерівноважними, оборотними і необоротними?
10. Наведіть основні рівняння стану ідеальних газів. Що таке газова та універсальна газова стала?
11. Відмінності ідеального газу від реального. У чому вони полягають? При яких умовах реальний газ можна вважати ідеальним? Наведіть відомі вам газові закони.
12. Чи може бути газ, який знаходиться в закритій посудині з ідеальною тепловою ізоляцією, прикладом ізольованої і одночасно адіабатною термодинамічною системою?
13. Чи можливе використання моделі ідеального газу для насиченої пари?
14. Що є обов’язковою умовою оборотності процесу стиснення (розширення) робочого тіла?
15. Поняття про термодинамічну поверхню та діаграми стану.

2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

- Закони збереження матерії та енергії.
Складові енергії системи, робота, теплота та ентальпія
- Перший закон термодинаміки, його суть, формулювання та аналітичні вирази
- Форми рівняння енергобалансу: диференціальні та інтегральні варіанти запису
- Перший закон термодинаміки в аналізі термодинамічних процесів
- Перший закон термодинаміки для нерівноважних процесів

2.1. Закони збереження матерії та енергії. Складові енергії системи, робота, теплота та ентальпія

Раніш уже зазначалося, що матерію зручно розділити на два основних види – *речовину* і *поле*. Речовина має масу спокою, а у поля маса спокою дорівнює нулю.

Матерія постійно знаходиться у русі, під яким розуміється будь-яка зміна її стану. З точки зору філософії, рух – це спосіб існування матерії або субстанції. Матерія без руху не існує, як і не існує руху без матерії. Його абсолютна природа реалізується в окремих специфічних формах, як це наведено на рис. 2.1.



Рис. 2.1 – Види руху матерії

Виділяють три характерні групи форм руху, які існують: а) в неорганічній природі; б) у живій природі (флора та фауна); в) у суспільстві (громадські та соціальні організації). Кожна із цих груп передбачає специфічні *форми руху* та відповідну класифікацію за більш частковими ознаками. При цьому, залежно від сукупності ознак, можуть пропонуватися різні варіанти класифікації.

У класичній термодинаміці розглядають, головним чином, форми руху в неживій природі, і тільки нерівноважна термодинаміка вивчає повний набір усіх відомих форм руху. Приклади форм руху, які властиві для неживої природи: поступальний; обертний; коливний; деформаційний; тепловий; хімічний; ядерний; пов'язаний з полем – польовий. Перші чотири форми руху можуть об'єднуватися одним терміном – механічний рух.

Кожен із цих рухів може бути деталізований ще на більш часткові види, наприклад, коливний рух може бути повздовжнім, поперечним, згинаючим, скручувальним, зсувним та ін. Рух, пов'язаний з полем, у своїй класифікації як ознаку має назву поля – електростатичний, магнітостатичний, електромагнітний (випромінювання), гравітаційний.

Мірою руху матерії є **енергія**. Це, фундаментальне для багатьох областей науки поняття, не має єдиного загальноприйнятого визначення, хоча і його наявність мало що дає для термодинамічного аналізу. Тому будемо розглядати енергію як загальну кількісну міру для всіх форм руху матерії, що можуть перетворюватись одна в іншу. На сьогодні відомі різні види енергії: енергія теплового руху мікрочастинок, що складають тіло; кінетична енергія всього тіла в цілому; пружної деформації; енергія гравітаційного поля (зокрема, потенціальна енергія тіла, піднятого над землею); енергія електричного чи магнітного полів; електромагнітне випромінювання; хімічна; внутрішньоядерна енергія тощо. Всі види енергії класична термодинаміка розглядає тільки на макрорівні, тобто на рівні термодинамічного робочого тіла або термодинамічної системи.

Передача енергії від одних тіл до інших відбувається в результаті взаємодії (рис. 2.2).



Рис. 2.2 – Види енергетичної взаємодії

Закон збереження енергії був відомий давно у механіці стосовно механічної (кінетичної та потенціальної) форми енергії. Після того, як був встановлений принцип еквівалентності теплоти і роботи (досліди Б. Румфорда та Г. Деві) закон збереження був поширений на інші види енергії та став називатись законом збереження і перетворення енергії. Згідно з цим законом, вона не може бути ні створена, ні знищена, а може бути тільки перетворена з одного виду в інший при здійсненні різних процесів.

Для формулювання цього закону велике значення мали роботи М.В. Ломоносова, Г. Гесса, Ю.Р. Майєра, Дж.П. Джоуля, Е.Х. Ленца, Г. Гельмгольца та інших вчених.

Так, до прикладу, у своїй роботі “Міркування про причини теплоти та холоду” (1745 р.) Ломоносов відкинув ідею про існування так званої теплотворної матерії – теплещію (рос. – *теплород*) або флогістону – особливої нев’язкої і невидимої рідини, що переходить від більш нагрітих тіл до менш нагрітих при їх контакт, та пояснив теплові явища обертальним рухом самих частинок тіла. Він стверджував, що теплота викликана внутрішнім рухом молекул. У 1748 р. у листі до Л. Ейлера він писав: “Зміни, що відбуваються у природі, відбуваються так, що коли до чого-небудь дещо добавилось, то це віднімається від чогось іншого. Так, скільки матерії добавилось якому-небудь тілу, стільки ж відніметься від іншого...”.

У формулюванні Ломоносова відсутня кількісна форма закону, він просто трактується як загальний закон природи. Кількісні форми закону одержано дещо пізніше. Так, у 1840 р. російський хімік Герман Іванович Гесс сформулював його стосовно **термохімічних реакцій**:

↓
Кількість підведеної до системи маси (m_n) дорівнює сумі кількості маси, яка залишилась у системі (δm_c) і кількості маси, що виведена з неї (m_e).

Математично це має такий вигляд:

$$m_n = \delta m_c + m_e.$$

У 1842 р. Роберт Майєр встановив еквівалентність теплоти та роботи і визначив у першому наближенні числове значення механічного еквівалента теплоти. У 1843 р. ан-

глієць Джеймс Джоуль, а потім у 1844 р. – російський академік Е.Х. Ленц, незалежно один від одного, встановили цей закон для електричних і теплових явищ (закон Джоуля–Ленца). У 1847 р. Герман фон Гельмгольц проаналізувавши велику кількість фізичних явищ, у своїй статті “Про збереження сили”, науково сформулював закон у загальному вигляді.

У 1850 р. Рудольф Клаузіус опублікував фундаментальну роботу “Про рушійну силу теплоти”, де дав математичний вивід закону збереження енергії, показав його фундаментальний і абсолютний характер. Закон у його формулюванні читається так:



В ізольованій системі енергія не зникає безслідно і не виникає знову, вона лише переходить із одного виду в інший. Загальна сума всіх видів енергій залишається незмінною.

Таким чином, баланс енергії для будь-якої термодинамічної системи, відокремленої контрольною оболонкою, але взаємодіючої з навколишнім середовищем (рис. 2.3), запишеться у наступній формі:

$$E_n = \Delta E_c + E_v, \quad (2.1)$$

де E_n , E_v – відповідно, підведена та відведена від системи енергія; ΔE_c – приріст енергії системи.

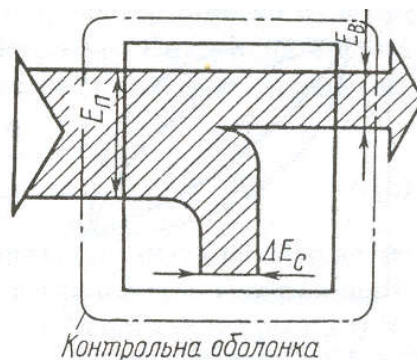


Рис. 2.3 – Схема енергобалансу термодинамічної системи

Для елементарного процесу, що здійснюється з великою швидкістю, рівняння балансу буде мати наступний вигляд:

$$dE_n = dE_c + dE_v.$$

У цьому рівнянні тільки dE_c є повним диференціалом.

Підсумовуючи ці міркування, можна констатувати, що закон збереження і перетворення енергії, який був відкритий Ломоносовим, але за його життя так і не набув широкого використання, тільки у другій половині XIX ст. отримав визнання і на сьогодні його найбільш повне формулювання звучить наступним чином:



Енергія, що є фізичною мірою руху, не створюється і не руйнується, але має безмежну здатність перетворюватись з однієї форми на іншу.

Розглянемо деякі важливі терміни, які мають безпосереднє відношення до енергетичної оцінки як окремих тіл, так і термодинамічної системи в цілому і які виступають окремими складовими цього закону: **повна, зовнішня і внутрішня енергія, теплота, робота та ентальпія.**

Довільна термодинамічна система, яка знаходиться в будь-якому термодинамічному стані має **повну енергію** E , яка включає в себе наступні складові:

1) кінетична енергія механічного руху системи як цілого (або її макроскопічних частин) E_k^{mex} ;

2) потенціальна енергія системи в зовнішніх силових полях (гравітаційних, електромагнітних) $E_n^{зовн.}$.

Суму цих двох складових часто називають **зовнішньою енергією** – як суму енергозатрат розміщення і переміщення системи в конкретних умовах навколишнього середовища;

3) **внутрішня енергія**, як сума енергозатрат на утворення системи із вихідних елементів, в якості яких можуть виступати атоми, молекули або прості речовини, що знаходяться у певному термодинамічному стані.

Таким чином, повна енергія може бути записана через наступний вираз:

$$E = E_k^{mex} + E_n^{зовн.} + U. \quad (2.2)$$

Внутрішньою енергією тіла чи термодинамічної системи є енергія, яка залежить тільки від термодинамічного стану тіл системи. Для нерухомої системи, яка не знаходиться під дією зовнішніх силових полів, вона співпадає з повною. Внутрішня енергія співпадає також з енергією спокою тіла (системи) і включає в себе енергію взаємодії всіх частин (атомів, молекул, іонів та ін.), з яких воно складається, та всіх видів внутрішніх рухів. Наприклад, для багатоатомних молекул внутрішня енергія складається з:

- кінетичної енергії поступального і обертового руху молекул;
- кінетичної і потенціальної енергій коливань атомів у молекулах;
- потенціальної енергії, обумовленої міжмолекулярною взаємодією;
- енергії електронних оболонок атомів та іонів;
- кінетичної і потенціальної енергії взаємодії нуклонів в ядрах атомів (внутрішньоядерна).

У більшості теплоенергетичних процесів дві останні складові є незмінні і ними можна нехтувати. Тому у подальшому під внутрішньою енергією будемо розуміти тільки енергію хаотичного руху молекул та атомів, включаючи енергію поступального, обертового та коливного рухів як молекулярного, так і внутрішньомолекулярного характеру, а також потенціальну енергію сил взаємодії між молекулами. У більш повних класифікаціях, додатково до внутрішньої енергії відносять енергію хімічних зв'язків між атомами, енергію поверхневого натягу, енергію пружних деформацій тощо.

У системі, яка знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, внутрішня енергія залежить тільки від температури і зовнішніх параметрів. Наприклад, для простої системи з постійною масою, вона є функцією температури T та об'єму V :

$$U = f(V, T). \quad (2.3)$$

Стосовно ідеального газу, то його внутрішня енергія визначається тільки кінетичною енергією мікрочастинок, і тому залежить тільки від його температури $U = f(T)$.

Оскільки внутрішня енергія є функцією термодинамічного стану системи (кінетична енергія молекул – функція температури, а потенціальна енергія залежить від середньої віддалі між молекулами, тобто їх об'єму), тому загальна величина внутрішньої енергії для певного стану не залежить від того, яким саме чином система перейшла у цей стан.

Зміна внутрішньої енергії при переході із стану 1 у стан 2 дорівнює:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2.4)$$

і не залежить від виду, способу чи шляху переходу. А якщо система здійснює круговий процес, то повна зміна внутрішньої енергії взагалі буде дорівнювати нулю:

$$\oint dU = 0. \quad (2.5)$$

Математично це означає, що елементарна зміна внутрішньої енергії dU є повним диференціалом. Таку саму властивість мають деякі інші функції стану, насамперед, ентальпія та ентропія, які відносять, як і внутрішню енергію, до калоричних параметрів стану.

Для складної системи внутрішня енергія є сумою енергій окремих частин, тобто вона має властивість **адитивності**.

Внутрішня енергія – властивість самої системи, функція, яка характеризує її стан.

Для неї, як функції термодинамічного стану, справедливі наступні властивості:

1. Диференціал функції є повним точним диференціалом, і має вигляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

2. Інтеграл по замкненому контуру для неї дорівнює нулю.

3. Усі функції стану є адитивні.

4. Внутрішня енергія задається з точністю до постійної, причому сама величина постійної для системи значення не має, оскільки в розрахунки входить тільки її зміна.

Величина $u = U/M$ – називається **питомою внутрішньою енергією** (Дж/кг) і представляє собою внутрішню енергію одиниці маси речовини. У подальшому будемо називати саме цю величину просто внутрішньою енергією.

Оскільки внутрішня енергія є функцією стану тіла, то вона може бути представлена у вигляді функції двох будь-яких незалежних параметрів, що визначають цей стан:

$$u = f_1(p, v); \quad u = f_2(p, T); \quad u = f_3(v, T).$$

Підсумовуючи всі ці викладені міркування стосовно складових та властивостей внутрішньої енергії, можна сформулювати наступні висновки:

- внутрішня енергія в термодинаміці визначається з точністю до постійної U_0 , яка приймається виходячи із зручності підрахунків і досить часто просто дорівнює нулю;
- у переліку складових внутрішньої енергії ті компоненти, які в досліджуваному процесі не змінюються, можуть не враховуватися. Наприклад, при відсутності ядерних перетворень або хімічних реакцій відповідні компоненти просто відкидаються;
- теплову енергію робочого тіла можна визначити як суму кінетичної енергії поступального руху молекул відносно центра мас робочого тіла, кінетичної енергії обертального руху молекул відносно власних центрів мас, енергії коливного руху атомів у молекулі, енергії збудження електронів в атомах і молекулах;
- енергія поверхневого натягу є у всіх конденсованих (рідких і твердих) тіл. Якщо робоче тіло досить велике, то цією енергією можна нехтувати, але для частинок емульсії чи туману, енергія поверхневого натягу суттєва;
- прикладами макроскопічних рухів є обертання маховика, течія потоків рідини та газу, причому ці рухи відбуваються всередині системи у пов'язаній з нею системою координат;
- прикладами пружних деформацій є стиснення чи розтягнення пружини, згин та розтягання мембран всередині системи або за рахунок дії зовнішніх сил, прикладених на границі системи;
- польова енергія складається із енергії магнітного, електростатичного і гравітаційного полів, які генеруються всередині самої системи або які проникають туди ззовні;
- для ідеального газу складовими внутрішньої енергії залишаються тільки енергії поступального та обертального рухів.

Не менш важливими поняттями технічної термодинаміки є робота і теплота, які нерозривно пов'язані із термодинамічним процесом. Усі види термодинамічних взаємодій

зводяться до трьох принципово різних способів енергомасообміну: **виконання роботи, теплообмін та масообмін**.

Перший спосіб добре відомий із механіки і представляє собою передачу енергії в результаті макроскопічного упорядкованого руху, який супроводжується видимим переміщенням тіла або зміною об'єму тіла. При цьому одне тіло виконує над другим тілом механічну роботу, яка дорівнює добутку сили, що діє на нього, на шлях переміщення точки прикладення сили. Відомо велике число видів роботи – робота об'ємної деформації (зміни форми та об'єму), робота проштовхування (переборення гідродинамічного опору руху), технічна робота (задане переміщення або корисна деформація термодинамічної системи), переборення сил тертя, робота переборення сил поверхневого натягу, намагнічування тощо. Прийнято, що робота, яка виконується тілом або системою, є позитивною, а робота, яка здійснюється над ним – від'ємною.

Другий спосіб передачі енергії пов'язаний з наявністю різниці температур. Передача енергії при цьому здійснюється або шляхом безпосереднього контакту тіл, що мають різну температуру, або шляхом випромінювання. Передача енергії в результаті обміну хаотичного руху мікрочастинок називається теплообміном. Кількість переданої при цьому енергії називається теплотою. Прийнято кількість теплоти, отриманої тілом, вважати позитивною, а відданої – від'ємною.

Одиницею виміру як роботи, так і теплоти є джоуль або кілоджоуль (кДж), а також позасистемна одиниця – кілокалорія ($1 \text{ ккал} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}$).

Між роботою і теплотою існує якісна різниця. Енергія, що передається першим способом, може безпосередньо витрачатись на збільшення довільного виду енергії. Теплота ж, без попереднього перетворення в роботу, витрачається тільки на збільшення внутрішньої енергії.

Робота і теплота є основними характеристиками термодинамічного процесу, а їх величини залежать від виду процесу. З математичної точки зору це означає, що величини dQ і dL не є повними диференціалами, а є нескінченно малими кількостями роботи δL і теплоти δQ , що передаються в елементарному термодинамічному процесі.

Як вже зазначалося, елементарна зміна внутрішньої енергії є повним диференціалом, а така зміна кількості теплоти або роботи не є ним. За цією математичною символікою скритий глибокий фізичний зміст, який розрізняє між собою ці поняття.

Внутрішня енергія – це властивість системи, яка характеризує її стан (наприклад, її температуру та тиск), а теплота і робота – енергетичні характеристики процесів механічної та теплової взаємодії системи з навколишнім середовищем. Теплота і робота проявляються тільки в процесі взаємодії термодинамічної системи і характеризують ту порцію енергії, яка її передана або відведена нею через свої межі у навколишнє середовище при певному, заданому процесі.

Термодинамічний процес здійснюється за рахунок енергетичної взаємодії робочого тіла і навколишнього середовища. Для кількісної оцінки величини енергетичної взаємодії в механіці використовують вираз:

$$dE = ydx, \quad (2.6)$$

де E – кількісна міра різних форм взаємодії; y – потенціал взаємодії (узагальнена сила – заряд цієї взаємодії, інтенсивний параметр); x – елемент термодинамічної координати стану (узагальнена координата або екстенсивна змінна).

Це співвідношення за формою і за фізичним змістом відображає залежність природи різних форм енергетичної взаємодії. Так, для кількісної оцінки механічної взаємодії тіла з навколишнім середовищем, тобто для механічної роботи в термодинамічному

процесі (часто називають **роботою зміни об'єму** або **роботою розширення**), відомий вираз (наприклад, для поршня, який переміщується у циліндрі):

$$\delta L = p' dV, \quad (2.7)$$

або для роботи, що віднесена до 1 кг речовини (**питома робота**):

$$\delta l = p' dv, \quad (2.8)$$

де p' – абсолютний тиск зовнішнього середовища, при рівноважному процесі цей тиск в кожний момент часу повинен дорівнювати тиску газу p .

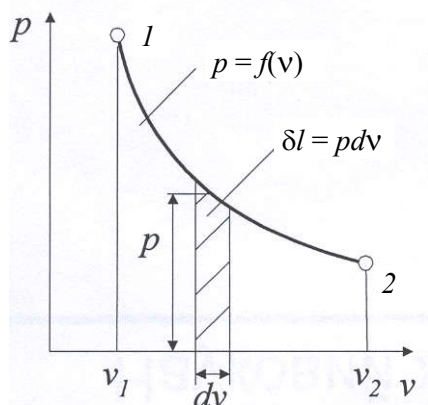
Тоді елементарна робота проти зовнішніх сил буде дорівнювати:

$$\delta l = p dv. \quad (2.9)$$

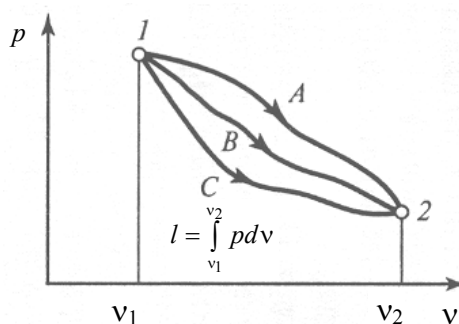
Для кінцевого процесу при зміні об'єму від v_1 до v_2 питома робота буде дорівнювати величині, яка визначається виразом (Дж/кг):

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (2.10)$$

У загальному випадку повинна бути відома залежність $p = f(v)$. Графічно робота зображується у вигляді площі під лінією термодинамічного процесу. Це зображення називається **робочою діаграмою** (рис. 2.4, а). На рис. 2.4, б ілюструється твердження, що робота є функцією процесу, оскільки $\int_{1b2} p dv \neq \int_{1c2} p dv$.



а – робоча діаграма



б – робота як функція процесу

Рис. 2.4 – Графічне зображення роботи при здійсненні процесу

Величина роботи залежить від характеру кривої $p = f(v)$ і визначатиметься площею 1–2– v_1 – v_2 . Оскільки тиск завжди позитивний, і коли $dv > 0$, то робота позитивна, а якщо $dv < 0$, то робота – від'ємна.

Необхідно підкреслити, що робота розширення проти сил зовнішнього тиску виконується тільки тоді, коли змінюється об'єм тіла і коли зовнішній тиск не дорівнює нулю. Якщо ж об'єм зберігається постійним, то які би не були зміни будь-яких інших параметрів, що характеризують стан тіла (температура, внутрішня енергія, потенціальна енергія тіла тощо), робота розширення буде рівна нулю. Таким чином, з точки зору можливості

здійснення тілом (системою) роботи проти сили тиску, параметр об'єму є зв'язаний з цією силою або, як говорять, спряжений з нею.

Розглянемо ще один варіант механічної взаємодії закритої термодинамічної системи з навколишнім середовищем. Нехай система являє собою однорідне газоподібне тіло довільної форми, що оточене еластичною оболонкою, яка не має опору деформації. Оболонка розміщена в середовищі з тиском P (рис. 2.5).

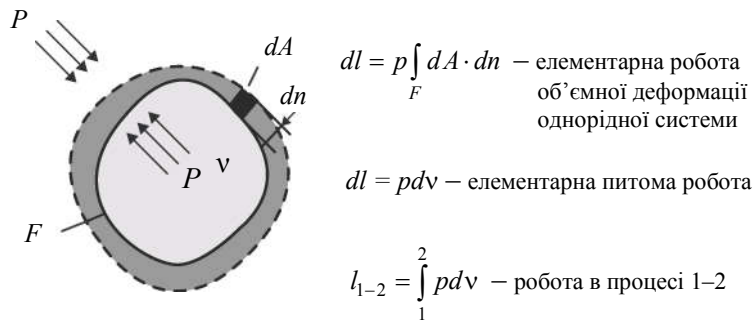


Рис. 2.5 – Схема деформаційної взаємодії робочого тіла

Під дією тиску всередині системи з часом створюється такий самий тиск, але направлений у протилежний бік. Система приходить у механічну рівновагу з навколишнім середовищем. Якщо до системи підвести певну кількість теплоти δq , то температура її підвищиться і об'єм збільшиться на величину dv . Внаслідок збільшення об'єму система виконає роботу проти зовнішніх сил. Щоб її визначити, виділимо елементарну площадку dA , яка переміщується по нормалі на відстань dn . Тоді елементарна робота визначиться як добуток сили на її нарощення:

$$\delta l = p \cdot dA \cdot dn = p \cdot dv.$$

Для кінцевого процесу, коли об'єм системи змінюється від v_1 до v_2 робота визначається інтегруванням:

$$l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Отже, **деформаційна робота** закритої системи у рівноважному процесі також дорівнює добутку тиску на приріст об'єму і аналогічна роботі розширення.

Кількість роботи залежить від характеру термодинамічного процесу і не може бути обчислена за початковим та кінцевим станами системи (див. рис. 2.4, б). Так із початкового стану 1 в кінцевий стан 2 можна перейти різними шляхами, і кожному шляху буде відповідати своя робота $l_{1-2} > l_{1-c-2}$. Із цього випливає, що робота, на відміну від внутрішньої енергії не є функцією стану, а є характеристикою процесу, тобто характеристикою умов взаємодії системи з навколишнім середовищем або інакше **функцією процесу**.

Як уже зазначалося, другим принциповим способом передачі енергії є теплообмін.

Теплота – також одне з найбільш важливих понять термодинаміки. За своєю суттю поняття теплоти близьке до поняття роботи. І те, і інше – є форми передачі енергії. Тому немає сенсу говорити, що тіло має будь-який запас теплоти або роботи. Можна лише констатувати, що тілу надана (або відведена) певна теплота або виконана певна робота.

Теплообмін – це передача енергії на молекулярному рівні, яка визначається безпосереднім контактом між тілами або шляхом випромінювання, причому, у всіх випадках цей процес можливий тільки за наявності різниці температур. У результаті хаотичного руху молекули обмінюються енергією, але саме із-за хаотичності теплового руху молекул

неможливо знайти параметр, зміна якого характеризувала б зміну стану системи внаслідок передачі енергії у вигляді теплоти. Теоретичний аналіз теплових явищ, виконаний Рудольфом Клаузіусом у 1852–1864 рр. дав можливість йому зробити висновок, що елементарну кількість теплоти в рівноважному процесі можна розрахувати за загальним виразом енергетичної взаємодії (2.6), але інтенсивним параметром при цьому виступає термодинамічна температура T , а екстенсивним або координатою стану – **ентропія**, яка позначається через S .

Більш детально аналіз поняття ентропії, яка також відноситься до термодинамічних параметрів стану, буде поданий при розгляді другого закону термодинаміки.

Аналогічний вигляд має формула і для теплоти. Елементарна кількість теплоти δQ в рівноважному процесі може бути знайдена у вигляді добутку (кДж):

$$\delta Q = TdS \quad (2.11)$$

або для одиниці маси робочого тіла (кДж/кг):

$$\delta q = Tds, \quad (2.12)$$

де T – абсолютна температура на межі системи (потенціал термічної взаємодії – інтенсивний параметр); s – питома ентропія (термічна координата стану – екстенсивний параметр).

Отже, зміна об'єму зовнішнього середовища є ознакою механічної взаємодії, а зміна ентропії – ознакою теплової взаємодії робочого тіла з навколишнім середовищем. Оскільки абсолютна температура завжди позитивна, тому за зміною температури неможливо визначити, віддає чи отримує система енергію. Знак теплоти буде визначатись тільки знаком зміни ентропії. Саме тому ентропія може характеризувати напрям процесу.

Якщо $ds > 0$, тобто ентропія зростає, теплота підводиться до системи: $\delta q > 0$ і $q > 0$. Якщо $ds < 0$, то теплота відводиться від неї: $\delta q < 0$ та $q < 0$.

Для процесу, в якому ентропія змінюється від s_1 до s_2 , загальний вираз для теплоти стосовно 1 кг робочого тіла набуває вигляду (кДж/кг):

$$q = \int_1^2 Tds. \quad (2.13)$$

Для обчислення інтеграла, що відповідає теплоті, в загальному випадку необхідно знати вигляд залежності $T = f(s)$. Кількість теплоти у графічному вигляді показана на рис. 2.6, а.

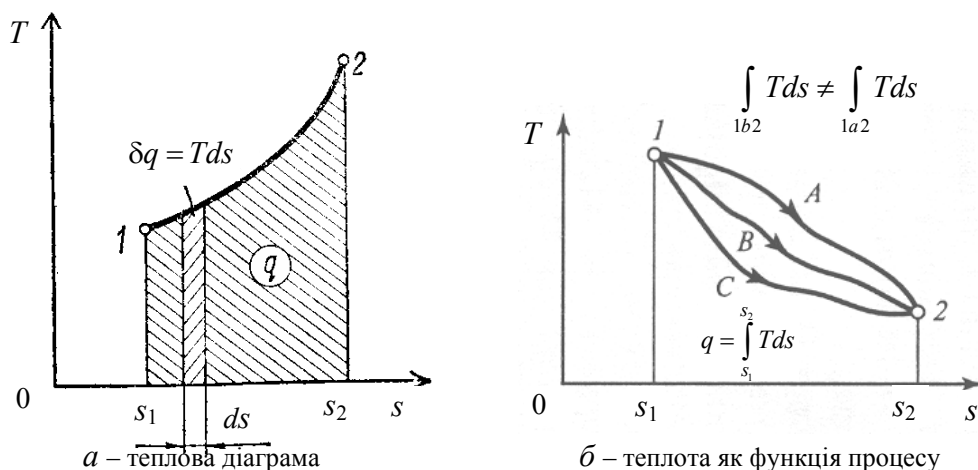


Рис. 2.6 – Графічне зображення теплоти процесу

Величина теплоти процесу також залежить від характеру кривої $T = f(s)$ і визначається площею під нею. Таким чином, оскільки теплота і робота залежать від характеру перебігу термодинамічного процесу, то математично вони не є повними диференціалами. Тому елементарну зміну теплоти позначають δQ , а зміну роботи – δL .

Внутрішня енергія, теплота – не єдині калоричні функції стану. Ще одним важливим терміном є поняття **ентальпії** – суми внутрішньої енергії системи і добутку тиску системи на її об'єм. Якщо розглянути розширену термодинамічну систему, яка складається із циліндра, в якому знаходиться певна кількість газу і поршень з вантажем (рис. 2.7), то потенціальна енергія поршня дорівнює потенціальній енергії тиску газу:

$$m \cdot g \cdot y = p \cdot A \cdot y = p \cdot V,$$

де m – маса вантажу, g – прискорення земного тяжіння, y – висота, на яку піднятий вантаж, A – площа поршня.

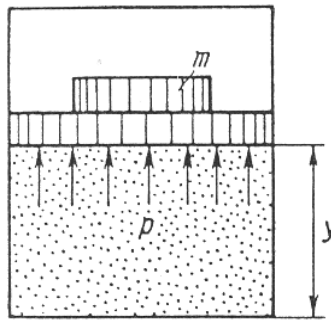


Рис. 2.7 – До визначення поняття “ентальпія”

Повна енергія нерухомої термодинамічної системи, яка дорівнює сумі внутрішньої енергії газу і потенціальної енергії поля сил тиску навколишнього середовища дістала назву ентальпії (позначається літерою H):

$$E = H = U + pV. \quad (2.14)$$

Цей термін походить від грецького слова “нагріваю” і був введений у 1909 р. Х. Камерлінг-Оннесом. Добуток величин $p \cdot v$ характеризує потенціальну енергію газу, стисненого зовнішнім тиском. Отже, ентальпія розширеної системи – це сума внутрішньої і потенціальної енергії, що зумовлена зовнішнім тиском. Оскільки всі величини, що входять у цей вираз є функціями стану, то й ентальпія також є **функцією стану і аналітичною**.

Досить часто добуток $p \cdot v$ називають **роботою проитовхування**, тобто роботою, яку необхідно здійснити в середовищі з тиском p , щоб вивільнити об'єм величиною v .

Ентальпія є екстенсивним параметром, тому вводять поняття **питомої ентальпії** h , одиницею виміру якої є Дж/кг:

$$h = \frac{H}{m} = u + pv = u(T) + RT. \quad (2.15)$$

Як бачимо, ентальпія також є однозначною функцією температури (для ідеальних газів) і тому прийнята за основний параметр термодинамічного стану робочого тіла.

Для практичних розрахунків важливо знати не абсолютне значення ентальпії, а її зміну. Оскільки ентальпія є повним диференціалом, то її зміна визначається початком і кінцем процесу і також не залежить від його характеру.

$$\delta h_{1-2} = \int_1^2 dh = h_2 - h_1 = (u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1). \quad (2.16)$$

Оскільки, між ентальпією і внутрішньою енергією, як ми бачимо, існує однозначний зв'язок, то вибір початку відліку не є довільним: у точці, яка була взята за початок відліку для внутрішньої енергії ($u = 0$) значення ентальпії дорівнює $h = p \cdot v$. Наприклад, для води при $t = 0,01$ °C і тиску $p = 610,8$ Па, внутрішня енергія $U = 0$, а значення ентальпії за цим виразом буде дорівнювати:

$$h = p \cdot v = 610,8 \cdot 0,001 = 0,611 \text{ Дж/кг.}$$

Раніше уже зазначалося, що у термодинаміці існує поняття про рівняння стану – функціональну залежність, яка пов'язує між собою будь-які три параметри робочого тіла (системи), тобто представляє один із цих параметрів як функцію двох інших.

Рівняння, що пов'язує між собою термічні параметри (тиск, питомий об'єм, температура) називають **термічним рівнянням стану**, а рівняння, що є функціональною залежністю трьох змінних, із яких хоча би одна є калоричною властивістю (внутрішня енергія, ентальпія, теплоємність) – **калоричним рівнянням стану** (англ. caloric – тепловий). Це можуть бути залежності виду: $h = f_1(p, T)$, $u = f_2(v, T)$ і т.д.

2.2. Перший закон термодинаміки: його суть, формулювання та аналітичні вирази

Принцип еквівалентності теплоти та роботи як частковий випадок закону збереження і перетворення енергії дістав назву **першого закону термодинаміки** (його називають також першим началом). Частковість його полягає в тому, що він записується для макроскопічних нерухомих систем. Нерухомість слід розуміти в тому сенсі, що система координат, відносно якої записують рівняння, пов'язана з центром мас робочого тіла.

Ще М.В. Ломоносов вважав, що “жива сила механічного руху перетворюється в живу силу частинок нагрітого тіла”. Один із самих переконливих доказів перетворення механічної енергії в теплоту належить Бенджаміну Томсону, родом із штату Массачусетс, авантюрі пригоди якого привели в Баварію, де він став графом фон Румфордом (1753–1814). У результаті виконаних дослідів (вивчав явища виділення теплоти при свердлінні отворів у болванках артилерійських стволів, 1798 р.) він прийшов до висновку, що теплота не являється речовиною.

Одним з перших відкрив перший закон термодинаміки німецький лікар Юліус Роберт Майєр (1814–1878). Майєр закінчив Тюбінгенський університет. У 1840–1841 рр. як корабельний лікар він брав участь у плаванні на о. Яву. Під час плавання він помітив, що колір венозної крові моряків у тропіках значно світліший, ніж в північних широтах. Ця зміна кольору крові наштотувала йому на думку, що існує зв'язок між споживанням продуктів харчування і утворенням теплоти. Він також встановив, що кількість процесів окислення в організмі людини збільшується із збільшенням виконаної роботи. Все це дало Майєру підставу в 1840 р. припустити, що теплота і механічна робота здатні взаємоперетворюватись. У своїх роботах Майєр вперше сформулював закон збереження енергії і детально виклав його в роботі “Органічний рух в його зв'язку з обміном речовин”, опублікованій у 1845 р. Однак видатне відкриття Майєра не було визнано. Першовідкривачем закону почали називати англійця Джеймса Джоуля (він у 1847 р. опублікував результати унікального експерименту з визначення механічного еквівалента теплоти), а потім Германа фон Гельмгольца (який надрукував роботу “Про збереження сили” у 1847 р.).

Спроби Майєра захистити свій пріоритет у відкритті закону збереження і перетворення енергії викликало публічний осуд і остракізм з боку місцевих вчених. Це негативно вплинуло на стан Майєра і привело до тяжкого психічного розладу. Лише у 50–60-х роках XIX ст. пріоритет Майєра у відкритті першого закону термодинаміки був визнаний.

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження і перетворення енергії стосовно процесів у термодинамічних системах. У ньому чітко виділяються два принципи, які визначають баланс енергії при взаємодії системи і середовища:

- 1) еквівалентність механічної і теплової енергії в процесах їх взаємного перетворення;
- 2) твердження, що теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії та на виконання роботи.

В його основу покладені численні експериментальні дані, проведені різними вченими, які спричинили різноманітні, але тотожні його висловлювання, зокрема:

- вічний двигун першого роду не можливий (двигун, який генерує енергію із нічого);
- неможливе виникнення енергії з нічого або формулювання “енергія не знищується”;
- внутрішня енергія замкнутої ізольованої системи є сталою величиною;
- внутрішня енергія тіла є однозначною функцією його стану;
- будь-яка форма руху здатна й повинна перетворюватись в інші форми;
- теплота і робота є єдино можливими формами переходу енергії від одного тіла до іншого.

У загальному випадку перший закон термодинаміки для термодинамічних систем, ізольованих від навколишнього середовища, можна сформулювати так:



Повна енергія ізольованої термодинамічної системи при будь-яких довільних процесах, що в ній відбуваються, залишається незмінною:

$$E = \text{const} . \quad (2.17)$$

Якщо ж система знаходиться в енергетичній взаємодії з навколишнім середовищем (закрита термодинамічна система), то повна енергія системи або тіла в кінцевому стані E_2 буде дорівнювати повній енергії початкового стану E_1 плюс алгебраїчна сума всіх кількостей енергії ΣE , отриманих або відданих тілом в процесі енергообміну:

$$E_2 = E_1 + \Sigma E . \quad (2.18)$$

Для термодинамічних процесів, в яких енергія підводиться або відводиться тільки в формі роботи і теплоти, та враховуючи, що при підведенні теплоти і виконанні роботи над тілом теплота додатна, а робота від’ємна, можна записати:

$$E_2 = E_1 + Q - L , \text{ звідки } Q = E_2 - E_1 + L = \Delta E + L .$$

Це є аналітичним (математичним) виразом першого закону термодинаміки.

Якщо система не переміщується і зовнішнє поле сил відсутнє, то її повна енергія буде складатись тільки з внутрішньої енергії. Тоді отримаємо (Дж):

$$Q = \Delta U + L . \quad (2.19)$$

Перший закон термодинаміки для закритих систем має наступне формулювання:



У термодинамічному процесі теплота не зникає і не створюється, вона витрачається на зміну внутрішньої енергії тіла і на роботу проти зовнішніх сил.

Для 1 кг робочого тіла закон буде мати вигляд:

$$q = \delta u + l . \quad (2.20)$$

Кожна складова цього співвідношення може бути додатною, від'ємною або рівною нулю. Розглянемо деякі часткові випадки, які важливі в інженерній практиці:

1) $\delta q = 0$ – теплообмін системи з навколишнім середовищем відсутній, тобто теплота до неї не підводиться і не відводиться (адіабатний процес). Рівняння набуде вигляду:

$$\delta l = -du.$$

Отже, робота розширення при такому процесі іде на зменшення внутрішньої енергії системи і, навпаки, при стисненні – на її збільшення;

2) $\delta l = 0$ – об'єм системи не змінюється (ізохорний процес). Для цього випадку:

$$\delta q = du,$$

тобто кількість теплоти, підведеної до системи, відповідає збільшенню її внутрішньої енергії;

3) $du = 0$ – внутрішня енергія системи не змінюється і тоді:

$$\delta q = \delta l,$$

тобто надана системі теплота перетворюється в еквівалентну їй зовнішню роботу.

Існує ще одне формулювання першого закону термодинаміки – як обмеження, що накладає Природа на фізичні процеси. Так Макс Планк у своїх “Лекціях з термодинаміки” стверджував:



Ніяким способом за допомогою механічних, теплових або будь-яких інших пристроїв неможливо здійснити вічний рух, тобто побудувати пристрій, який би працював циклічно і безперервно виконував роботу або створював кінетичну енергію із нічого.

Так, якщо розглянути круговий процес, у якому початковий та кінцевий стани співпадають, то можна записати:

$$\oint \delta q = \oint du + \oint \delta l.$$

А оскільки $\oint \delta q = q_0$, $\oint du = 0$, $\oint \delta l = l_0$, то:

$$q_0 = l_0, \quad (2.21)$$

тобто робота в круговому процесі може здійснюватись тільки за рахунок затраченої зовні теплоти. Із рівняння також видно, що поява роботи завжди супроводжується відповідними затратами інших форм енергії. Звідси випливає, що неможливо побудувати машину, єдиним результатом дії якої було би тільки виробництво або знищення якого-небудь виду енергії. Якщо би виявилось, що $q_0 < l_0$, то можна було б реалізувати вічний рух першого роду, тобто виконувати необмежену кількість роботи без затрати енергії ззовні.

У наш час прабатьківщиною перших “вічних двигунів” вважають Індію. Так, Бхаскара Агар’я (1114–1185) – індійський поет, математик та астроном, у своєму трактаті “Сіддханта Сіромані”, датованому 1150 р., описує деяке колесо з прикріпленими до обода довгими вузькими ємностями, наполовину заповненими ртуттю. В основу принципу дії цього “перпетум мобіле” покладена різниця моментів сил тяжіння, що утворюються рідиною, яка переміщується в ємностях, розташованих по колу колеса. Бхаскара обґрунтовував обертання колеса дуже просто: колесо при насадженні його на вісь, що лежить на двох нерухомих опорах, будучи одноразово приведене в рух, безперервно обертається само по собі.

Рівняння (2.19) і (2.20) є аналітичними виразами енергетичного балансу термодинамічних процесів, що наочно ілюструється простою схемою (рис. 2.8).

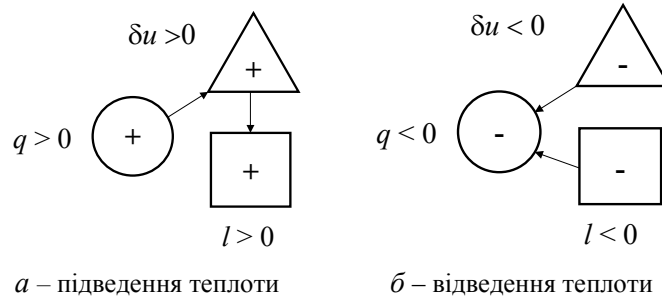


Рис. 2.8 – Схема енергобалансу довільного термодинамічного процесу

Напрямок стрілок стосується додатних (рис. 2.8, *a*) або від'ємних (рис. 2.8, *b*) числових значень усіх величин рівняння (2.20):

$q > 0$ – підведення теплоти до системи; $q < 0$ – відведення теплоти від системи;
 $\delta u > 0$ – зростання внутрішньої енергії; $\delta u < 0$ – зменшення внутрішньої енергії;
 $l > 0$ – виконання роботи системою; $l < 0$ – виконання роботи над системою.

2.3. Форми рівняння енергобалансу: диференціальні та інтегральні варіанти запису

Розрізняють дві форми рівняння енергобалансу. Розглянемо ці варіанти для рівноважних термодинамічних процесів.

Перша форма рівняння енергобалансу. За вихідне співвідношення можна прийняти рівняння (2.20) у диференціальній формі:

$$\delta q = du + \delta l.$$

Враховуючи, що $\delta l = p dv$, запишемо диференціальний варіант рівняння енергобалансу:

$$\delta q = du + p dv. \quad (2.22)$$

Інтегральний варіант рівняння (2.22) для кінцевого процесу має вигляд:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 du + \int_1^2 p dv$$

або

$$\int_1^2 \delta q = (u_2 - u_1) + \int_1^2 p dv. \quad (2.23)$$

Друга форма рівняння енергобалансу. Ґрунтуючись на існуючому визначенні поняття для ентальпії $h = u + pv$, використавши формулу (2.22) додамо до неї та віднімемо від неї один і той самий вираз $d(pv)$, щоб отримати значення повного диференціалу добутку двох величин (у математиці цю дію називають перетворенням Лежандра).

У результаті цього отримаємо:

$$dq = du + d(pv) - d(pv) + pdv = d(u + pv) - pdv - vdp + pdv.$$

Після спрощень $dq = du + d(pv) - d(pv) + pdv$, а з урахуванням рівняння (2.22) остаточно отримаємо:

$$dh = \delta q + vdp.$$

Звідси одержимо диференціальний варіант другої форми рівняння енергобалансу:

$$\delta q = dh - vdp. \quad (2.24)$$

Інтегральний варіант рівняння (2.24) для кінцевого процесу має вигляд:

$$\int_1^2 \delta q = \int_1^2 dh - \int_1^2 vdp$$

або

$$\int_1^2 \delta q = (h_2 - h_1) - \int_1^2 vdp. \quad (2.25)$$

Якщо врахувати співвідношення, що $\delta q = Tds$, , рівняння (2.22) та (2.24), то можна записати наступну термодинамічну тотожність:

$$du + pdv \equiv dh - vdp \equiv Tds. \quad (2.26)$$

Формула (2.26) дозволяє з'ясувати і більш вузький фізичний зміст ентальпії. Якщо ми її запишемо у вигляді $dh = Tds + vdp$, то у процесі при постійному тиску $dp = 0$, і друга складова виразу перетвориться в нуль. Тоді можна говорити, що ентальпія – це кількість теплоти, що підводиться (або відводиться) у ізобарних процесах. Саме тому раніш досить часто для ентальпії використовувався термін “тепловміст”, хоча він не є правильним.

2.4. Перший закон термодинаміки в аналізі термодинамічних процесів

1. Процес при сталому тиску (ізобарний). Процеси, що протікають у камерах згорання газотурбінних двигунів, у теплообмінниках тощо, супроводжуються розширенням або стисненням газу при постійному тиску. Для них справедливі наступні залежності:

$$\begin{aligned} p &= \text{const}; \quad dp = 0; \\ \delta q_p &= dh - vdp; \quad \delta q_p = dh; \\ \int_1^2 \delta q_p &= \int_1^2 dh; \quad q_{p(1 \rightarrow 2)} = h_2 - h_1. \end{aligned} \quad (2.27)$$

В ізобарному процесі кількість теплоти чисельно дорівнює зміні ентальпії робочого тіла. У цьому процесі теплота, що підводиться, частково витрачається на зміну внутрішньої енергії тіла і частково на виконання роботи:

$$\begin{aligned} \delta q &= du + pdv; \\ \int_1^2 \delta q_p &= \int_1^2 du + \int_1^2 pdv; \\ q_{p(1 \rightarrow 2)} &= u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1); \\ q_{p(1 \rightarrow 2)} &= u_2 - u_1 + l_{p(1 \rightarrow 2)}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Тому величина роботи ізобарного процесу є мірою різниці між змінами ентальпії і внутрішньої енергії робочого тіла:

$$l_{p(1 \rightarrow 2)} = (h_2 - h_1) - (u_2 - u_1). \quad (2.29)$$

Схема енергобалансу для ізобарного процесу, враховуючи рівняння (2.28), має вигляд, зображений на рис. 2.9.

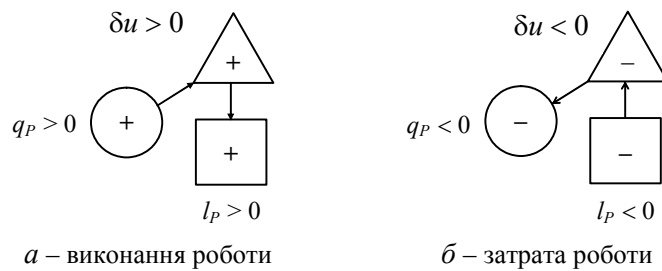


Рис. 2.9 – Енергобаланс ізобарного процесу

2. Процес при сталому об'ємі (ізохорний). Ці процеси, зазвичай, пов'язані з підведенням теплоти до газу, який знаходиться у жорсткому замкнутому об'ємі. Для них справедливі такі залежності:

$$\begin{aligned} v &= \text{const}; \quad dv = 0; \\ \delta q_v &= du + p dv; \quad \delta q_v = du; \\ \int_1^2 \delta q_v &= \int_1^2 du; \quad q_{v(1 \rightarrow 2)} = u_2 - u_1. \end{aligned} \quad (2.30)$$

В ізохорному процесі кількість теплоти чисельно дорівнює зміні внутрішньої енергії робочого тіла. У ньому вся підведена теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії тіла, оскільки термодинамічна робота дорівнює нулю. Схема енергобалансу для процесу, враховуючи рівняння (2.30), має вигляд, зображений на рис. 2.10.

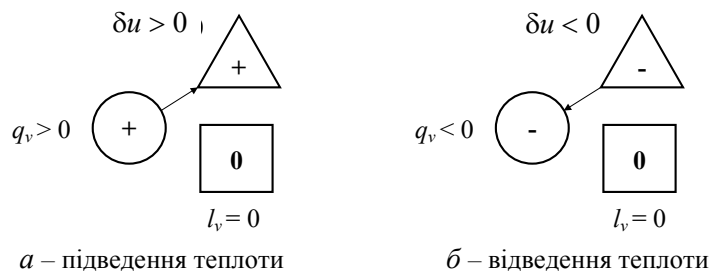


Рис. 2.10 – Енергобаланс ізохорного процесу

3. Процес при сталій температурі (ізотермічний). В енергетичних установках ізотермічні процеси практично відсутні. Однак, навіть наближена їх реалізація дозволяє значно підвищити ефективність багатьох енергомашин, тому розрахунок таких процесів представляє інтерес хоча би як гранично досяжний.

При $u = \text{const}$, $du = 0$ – процес ізотермічний (його ще називають ізодинамічним). Оскільки для ідеального газу $u = f(T)$, то при $T = \text{const}$, $dT = 0$.

На підставі рівняння (2.22) запишемо наступне:

$$\begin{aligned}\delta q_T &= du + p dv; \\ \int_1^2 \delta q_T &= \int_1^2 p dv; \quad \delta q_{T(1 \rightarrow 2)} = \int_1^2 p dv; \\ q_{T(1 \rightarrow 2)} &= l_{T(1 \rightarrow 2)}.\end{aligned}\quad (2.31)$$

В ізодинамічному процесі (ізотермічний процес – його окремий випадок) кількість теплоти еквівалентна термодинамічній роботі процесу. У ньому вся підведена теплота витрачається на виконання роботи. Схема енергобалансу для процесу, враховуючи рівняння (2.31), має вигляд, зображений на рис. 2.11.

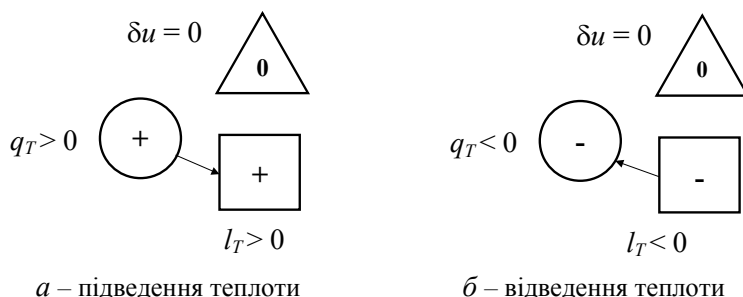


Рис. 2.11 – Енергобаланс ізодинамічного (ізотермічного) процесу

4. Процес без підведення і відведення теплоти (адіабатний). Адіабатним називають процес, який протікає без підведення або відведення теплоти. На практиці “абсолютно адіабатних” процесів не спостерігається, але достатньо близьких до них, є достатньо, наприклад, гази з властивостями, наближеними до ідеальних, стискаються в поршневих двигунах, компресорах або розширюються в турбінах, майже адіабатно.

Ці процеси характеризуються постійністю ентропії (ізоентропійні процеси) і для них маємо: $s = \text{const}$; $di = 0$; $q_s = 0$; $\delta q_s = 0$; $\delta q_s = du + p dv$.

На підставі рівняння (2.22):

$$-du = p dv; \quad -\int_1^2 du = \int_1^2 p dv; \quad u_1 - u_2 = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (2.32)$$

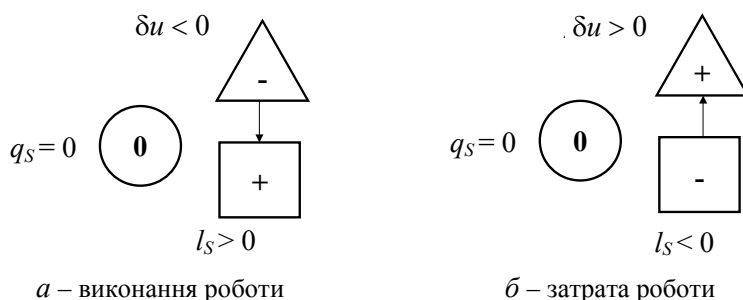


Рис. 2.12 – Енергобаланс адіабатного процесу

В адіабатному процесі термодинамічна робота розширення (або стиснення) еквівалентна, протилежній за знаком, зміні внутрішньої енергії робочого тіла. Схема енергобалансу для адіабатного процесу, враховуючи рівняння (2.32), зображена на рис. 2.12.

2.5. Перший закон термодинаміки для нерівноважних процесів

Раніше були розглянуті варіанти першого закону термодинаміки для ізольованої – (2.17) та закритої системи – (2.19), за умови проходження рівноважних оборотних процесів. Вони передбачають, що три основні параметри: об'єм V , тиск p і температура T , характерні для стану газу, будучи у загальному випадку змінними протягом певного часу, в кожний заданий момент по всьому об'єму системи є однакові (цей стан називається **рівноважним**). Оборотні процеси – це процеси, які можуть проходити як у прямому, так і в зворотному напрямках, проходячи через однакові проміжні стани, причому система повертається у вихідне становище без додаткових затрат енергії. Оборотні процеси у будь-який момент можуть почати виконуватись у зворотному напрямі, змінивши яку-небудь незалежну змінну. При цьому по їх закінченні ні в самій системі, ні в навколишньому середовищі не залишиться ніяких змін. Якщо ж для повернення термодинамічної системи у вихідний стан потребується додаткова затрата енергії зовні, такі процеси називають **необоротними**.

Умовами оборотності процесів є те, що вони мають протікати безмежно повільно (квазістатично) з виконанням вимог зовнішньої і внутрішньої оборотності, до яких відносять:

а) **зовнішню оборотність**, характеризується рівновагою:

- механічною (однаковий тиск для всього об'єму);
- термічною (однакова температура у всій системі);

б) **внутрішню оборотність**, що характеризується відсутністю:

- тертя;
- дифузії;
- інших односторонньо спрямованих процесів (нульові градієнти параметрів).

Таким чином, відсутність будь-яких залишкових змін у термодинамічній системі та навколишньому середовищі при поверненні системи у вихідне становище і є вирізняючою особливістю оборотного процесу. Оскільки в реальних умовах все це не спостерігається, підведення та відведення теплоти завжди здійснюється за наявної кінцевої різниці температур (теплообмін), механічна рівновага майже ніколи не забезпечується (із-за наявності періоду релаксації та флуктуацій), існують, так звані вихори в робочому тілі і крім цього будь-яка зміна об'єму пов'язана з виникненням **тертя** між окремими частинками тіла. Тому всі реальні процеси в земних умовах є **необоротними**.

Прикладом необоротного процесу може бути зміна об'єму деякого газу, який знаходиться під поршнем у циліндрі з теплоізолюваними стінками. Якщо до поршня прикласти деяку силу F , то під її дією газ буде стискуватися, а потім, коли її забрати, то поршень повернеться у вихідне положення, однак при цьому робота стиснення і робота розширення будуть різними, оскільки інтеграл добутку тиску на зміну об'єму в прямому і в зворотному напрямках різні.

Ефективна робота, виконана системою у необоротному процесі, буде недостатня для повернення її у початковий стан. Як стверджував Макс Планк (1858–1947): "... з кожним необоротним процесом система робить деякий такий крок вперед, сліди якого при жодних обставинах не можуть бути знищені". Якщо система здійснює такий процес, то її повернення у вихідне становище завжди вимагає додаткових енергозатрат зі сторони навколишнього середовища.

Підсумовуючи, можна зробити висновок, що поняття оборотних процесів, які вивчає класична термодинаміка, існує як результат ідеалізації реальних незворотних процесів, і, наведені раніше вирази першого закону термодинаміки, при застосовуванні їх до необоротних процесів, повинні мати певні відмінності.

Розглянемо необоротний процес, необоротність якого викликана вихровими рухами та внутрішнім тертям у робочому тілі. Класичним прикладом такого процесу може

бути розширення газу у вакуум (змішування потоків газу, течія газу з тертям, дроселювання газу тощо). У такому процесі зовнішній механічний ефект неминуче знижується, причому робота, яка витрачається на подолання опорів $\delta l_{\text{тер}}$, згідно принципу еквівалентності повністю перетворюється на теплоту: $\delta l_{\text{тер}} = \delta q_{\text{тер}}$.

У такому випадку рівняння для ефективної роботи прийме вигляд:

$$\delta l_{\text{еф.}} = \delta l_{\text{теор.}} - \delta l_{\text{тер}} = p dv - \delta l_{\text{тер.}}$$

За таких умов математичний вираз першого закону термодинаміки для нерівноважного процесу набуде вигляду:

$$\delta q = du + \delta l_{\text{еф.}} = du + p dv - \delta l_{\text{тер.}},$$

або з урахуванням прийнятих припущень:

$$\delta q + \delta q_{\text{тер.}} = du + p dv. \quad (2.33)$$

Якщо ми позначимо $\delta q + \delta q_{\text{тер.}} = \delta q_0$, то одержимо загальний вираз рівняння першого закону термодинаміки (2.20).

Вираз (2.33) є першою формою рівняння енергобалансу для нерівноважних процесів.

Другу форму рівняння енергобалансу для нерівноважних процесів можна скласти з рівняння (2.24):

$$\delta q + \delta q_{\text{тер.}} = dh - v dp. \quad (2.34)$$

У випадку розгляду рухомої термодинамічної системи, рівняння енергобалансу для нерівноважних процесів буде відповідати виразу, знайденому раніше для рівноважних процесів:

$$-v dp = d \left(\frac{W^2}{2} \right) + \delta l_{\text{техн.}} + \delta l_{\text{тер.}}. \quad (2.35)$$

де W – кінетична енергія; $l_{\text{техн.}}$ – технічна робота рухомої термодинамічної системи.

Підставляючи це співвідношення у рівняння (2.34), якщо $\delta l_{\text{тер.}} = \delta q_{\text{тер.}}$, одержуємо:

$$\delta q = dh + d \left(\frac{W^2}{2} \right) + \delta l_{\text{техн.}}. \quad (2.36)$$

Рівняння (2.36) не містить у явній формі величини кількості теплоти, що еквівалентна роботі подолання опорів.

Контрольні питання

1. Що розуміють під повною енергією термодинамічної системи?
2. Що таке внутрішня енергія термодинамічної системи? Чи можна її визначити? Чому?
3. Чи може бути елементарна зміна внутрішньої енергії повним диференціалом? Чому?
4. Перерахуйте основні шляхи теплообміну термодинамічної системи із навколишнім середовищем.
5. Як визначити елементарну роботу термодинамічної системи проти зовнішнього тиску?
6. Що таке замкнута термодинамічна система? Чи справедливий закон збереження енергії для таких систем?

7. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Запишіть його математичний вираз.
8. Доведіть, що створити вічний двигун першого роду неможливо.
9. У чому полягає відмінність внутрішньої енергії ідеального та реального газів?
10. Доведіть, що внутрішня енергія – параметр стану, а робота – параметр процесу термодинамічної системи. Наведіть ще приклади параметрів процесу.
11. Що мають спільного і чим відрізняються теплота та робота?
12. Наведіть схеми енергобалансів для основних ізопроцесів.
13. Чим відрізняються форми запису енергобалансу?
14. Що таке робота прогтовхування? Чи має вона місце в системі, у якій швидкість переміщення робочого тіла дорівнює нулю?
15. Чим відрізняється робота прогтовхування від роботи розширення?
16. У якому випадку ентальпія може дорівнювати нулю?
17. Як довести, що ентальпія є функцією стану?
18. Чи можна стверджувати, що математичний вираз першого закону термодинаміки через внутрішню енергію справедливий для закритих систем, а через ентальпію – для відкритих?
19. Який фізичний зміст роботи зміни об'єму і роботи зміни тиску?
20. Чи може вважатись похідною відношення dQ/dT ? Якщо ні, то чому?
21. У чому полягає різниця між поняттями “функція стану” та “функція процесу”?
22. Як можна із виразу $ds = dq/T$ вияснити знак теплоти, що бере участь у процесі?
23. Як можна визначити, у якому випадку термодинамічна система розширюється, а у якому – стискується?

3. ТЕПЛОЄМНІСТЬ ІДЕАЛЬНИХ І РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ ТА ТІЛ

- Теплоємність газів і тіл: класифікація, одиниці, фізичний зміст, співвідношення
- Теплоємність за постійного тиску і постійного об'єму. Рівняння Майєра
- Елементи молекулярно-кінетичної та квантової теорії теплоємності
- Залежність теплоємності від температури. Істинна та середня теплоємність
- Теплоємність суміші ідеальних газів

У класичній механіці добре відомо, як виміряти роботу, однак вимірювання теплоти завжди має певні труднощі хоча би тому, що при цьому необхідно враховувати особливості термодинамічного робочого тіла.

У результаті робіт багатьох природодослідників відмінності між кількістю теплоти і температурою були ними усвідомлені вже у XVIII ст., однак природа теплоти не була чітко і якісно зрозуміла аж до середини XIX ст. Роберт Бойль, Ісаак Ньютон, Михайло Ломоносов та інші вважали, що теплота представляє собою мікроскопічний хаотичний рух частинок (молекулярно-кінетична теорія теплоти). Прибічники протилежної точки зору, яка, до речі, була панівною, рахували, що теплота – це деяка неруйнівна текуча субстанція, якою обмінюються між собою матеріальні тіла. Ця неруйнівна і невагома субстанція називалась калоричною рідиною або “теплородом”, а її кількість вимірювалася у калоріях.

Калорія (1 кал.) – це кількість теплоти, що необхідна для нагрівання 1 г води від температури 14,5 до 15,5 °C. Цю одиницю виміру кількості теплоти ввів німецький вчений Йоган Вільке (1772 р.), і вона збереглася до наших днів.

Калоричну теорію теплоти або, як її ще називали у Франції, – теорію “теплого флюїда” підтримували такі видатні вчені того часу, як Антуан Лоран Лавуаз'є (1743–1794), Жан Батист Жозеф Фур'є (1768–1830), П'єр Сімон де Лаплас (1749–1827), Сімеон Дені Пуассон (1781–1840). Навіть Саді Карно (1796–1832), генію якого ми зобов'язані відкриттю другого закону термодинаміки, початково використовував поняття калоричної рідини, хоча в подальшому відмовився від цієї концепції. Концепція теплорода конкурувала з молекулярно-кінетичною теорією майже 100 років – до середини XIX ст., а терміни, які вона використовувала – **кількість теплоти, теплоємність, калориметрія, теплота плавлення, теплота пароутворення** зберігаються і донині. Так теплоємність розглядалася якби в сенсі того, що тіло має певну кількість калоричної рідини і “володіє” запасом теплоти.

На сьогодні термін “теплоємність” зберігся в силу традиції, хоча, зрозуміло, ніхто не сприймає його буквально. Розвиток молекулярно-кінетичної та статистичної теорій дав нам зовсім інше розуміння уявлення про взаємодію частинок при тепловому русі.

Говорячи про кількість теплоти, маємо на увазі кількість енергії певної форми (теплової). Це специфічна форма енергії – енергія колективу хаотично рухомих частинок. При нагріванні тіла зростає інтенсивність їх руху – температура. Теплоємність при цьому розглядається як коефіцієнт пропорційності між цими двома поняттями.

3.1. Теплоємність газів і тіл: класифікація, одиниці, фізичний зміст, співвідношення

При розрахунках термодинамічних теплових процесів найбільш важливим моментом є визначення кількості теплоти, яка приймає участь у них. Точне визначення теплоти дозволяє дати правильну оцінку роботи теплового обладнання, що є особливо важливим при виконанні як порівняльних досліджень, так і при проведенні економічних розрахунків.

Перший спосіб визначення теплоти як кількісної міри термічної взаємодії робочого тіла з навколишнім середовищем, полягає в знаходженні параметра, який відіграє роль координати стану. На основі досвіду елементарна кількість теплоти в рівноважному процесі може бути знайдена у вигляді добутку:

$$dq = Tds,$$

де T – абсолютна температура (інтенсивний параметр) – потенціал термічної взаємодії; s – питома ентропія (екстенсивний параметр) – термічна координата стану, яка має зміст термічного заряду.

Однак на практиці визначити кількість теплоти через ентропію неможливо.

Інший спосіб обрахунку кількості теплоти пов'язаний з поняттям теплоємності робочого тіла в процесі. Підведення теплоти до робочого тіла або її відведення від нього в будь-якому термодинамічному процесі приводить у загальному випадку до зміни температури тіла.



Відношення кількості теплоти Q_x , підведеної або відведеної в термодинамічному процесі, до відповідної зміни температури називається теплоємністю тіла C_x в заданому процесі, який характеризується параметром x :

$$C_x = \frac{Q_x}{t_2 - t_1}. \quad (3.1)$$

Із наведеного визначення випливає, що одне і те саме тіло може мати різну теплоємність залежно від виду процесу, а також вона може бути як додатною, коли знаки теплоти і зміни температури однакові, так і від'ємною – коли знаки теплоти і зміни температури різні. Теплота при цьому визначається за формулою:

$$Q_x = C_x(t_2 - t_1). \quad (3.2)$$

Таким чином, з фізичної точки зору теплоємність визначає кількість енергії, необхідної для зміни температури тіла на один градус.

Класична термодинаміка розглядає квазістатичні процеси теплообміну, тому теплоємність виступає величиною, яка відноситься до системи, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Крім цього, із означення випливає, що теплоємність є екстенсивним параметром, який залежить від маси системи. Користуватись повною теплоємністю в розрахунках не є досить зручно, оскільки не зрозуміло, до системи якої кількості речовини відноситься ця величина. Щоб позбутися цього, вводять поняття **питомої теплоємності**, тобто теплоємності одиничної кількості речовини (для спрощення слово “питома” не вживають). Залежно від вибору одиниці виміру кількості речовини теплоємність газів буває:

– **масовою c** – теплоємність 1 кг маси, Дж/кг·град;

– **об'ємною c'** – теплоємність 1 м³ газу за нормальних умов, Дж/м³·град (нормальні фізичні умови відповідають таким параметрам: $p_0 = 760$ мм рт. ст., температура $T_0 = 273,15$ К);

– **молярною c_μ** – теплоємність одного моля речовини, Дж/моль·град.

Отже,

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}; \quad (3.3)$$

$$c' = \frac{\delta Q}{V_n dT}; \quad (3.4)$$

$$c_\mu = \frac{\delta Q}{M dT}, \quad (3.5)$$

де V_n – об'єм газу за нормальних умов; M – кількість речовини, моль.

Між цими видами питомої теплоємності існує наступний зв'язок:

$$c = \frac{c_\mu}{\mu}; \quad c' = \frac{c_\mu}{22,4}; \quad c = \frac{c'}{\rho_n}; \quad c = c' v_n; \quad c' = c \cdot \rho_n, \quad (3.6)$$

де ρ_n , v_n – відповідно густина та питомий об'єм тіла за нормальних умов.

Теплоємність – це функція декількох параметрів, наприклад, p , v та T , але домінуючою виступає залежність від температури.

3.2. Теплоємність за постійного тиску і постійного об'єму. Рівняння Майєра

Як уже зазначалося, кількість теплоти, що передається тілу при тепловій взаємодії з навколишнім середовищем визначається характером термодинамічного процесу (рис. 3.1). Залежно від зовнішніх умов і фізичних властивостей робочого тіла функція $Q = f(T)$ може бути суттєво різною.

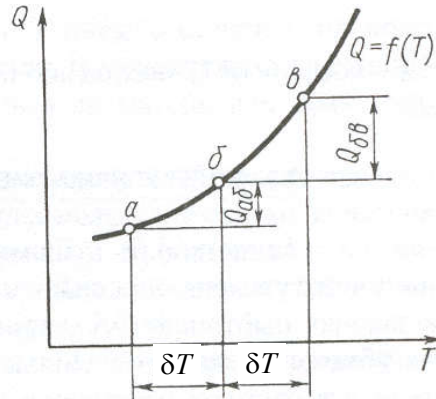


Рис. 3.1 – Залежність кількості теплоти від температури

Як видно з рисунка, на ділянках $a-b$ та $b-c$ при зміні температури на одну і ту саму величину δT , кількість переданої теплоти Q_{a-b} та Q_{b-c} буде різною. Нагрівання робочого тіла на один градус залежно від процесу потребує різну кількість теплоти, отже і теплоємність буде різною, а саме поняття “теплоємність” буде мати зміст лише тоді, коли відомий характер процесу. Залежно від виду процесу теплоємність одного і того ж робочого тіла може змінюватись в широких межах: від $-\infty$ до $+\infty$. Дійсно, при $T = \text{const}$ (ізо-термічний процес) – $c = \infty$, а при $\delta Q = 0$ (адіабатний процес) – $c = 0$.

Отже, теплоємність не є параметром стану, а тільки характеризує властивості тіла і термодинамічного процесу, в якому воно бере участь. Дійсно, якщо $\delta Q = Tds$, то підставивши цей вираз у формулу означення теплоємності за умовою, що $\delta T \rightarrow 0$, отримаємо:

$$c = \frac{Tds}{dT}. \quad (3.7)$$

Повна похідна ds/dT є функцією процесу. Це пояснюється тим, що зміна температури зумовлена не тільки кількістю підведеної в процесі теплоти δQ , а й величиною здійсненої роботи δL , яка визначається фізичними властивостями робочого тіла. Якщо параметр процесу x є постійним, то повна похідна замінюється частинною похідною $(\partial s / \partial T)_x$, а теплоємність процесу позначається виразом c_x .

У термодинаміці у випадку нагрівання ідеального газу найбільш практичне значення мають питомі масові теплоємності за постійного об'єму v та постійного тиску p :

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v; \quad c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p.$$

Розглянемо фізичний зміст цих величин.

Для того, щоб встановити між ними взаємозв'язок, використаємо перший закон термодинаміки у наступному вигляді:

$$\delta q = du + p dv.$$

Для ізохорного процесу ($v = \text{const}$) робота розширення $p dv = 0$ і тоді:

$$c_v = (\partial q / \partial T)_v = (\partial u / \partial T)_v. \quad (3.8)$$

Для ідеального газу теплоємність за постійного об'єму дорівнює приросту внутрішньої енергії при зміні його температури на один градус. Цю думку можна використати як визначення фізичного змісту ізохорної теплоємності.

Для ізобарного процесу

$$c_p = (\partial q / \partial T)_p = (\partial u / \partial T)_p + p(\partial v / \partial T)_p.$$

Оскільки внутрішня енергія ідеального газу не залежить від його об'єму і тиску, то частинні похідні можна замінити повним диференціалом:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} = c_v.$$

Із рівняння стану при $p = \text{const}$, одержимо:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

і тоді

$$c_p = c_v + p \left(\frac{R}{p} \right) = c_v + R. \quad (3.9)$$

Подібний вираз можна записати і для молярної теплоємності:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + R_{\mu}. \quad (3.10)$$

де R_{μ} – універсальна газова стала.

Універсальну газову сталу можна визначити, якщо врахувати, що за законом Авогадро, об'єм 1 кмоль газу, за нормальних фізичних умов, рівний $V_{\mu} = 22,4136 \text{ м}^3$, тому:

$$R_{\mu} = \frac{p_0 \cdot V_{\mu}}{T} = \frac{101,325 \cdot 22,4136}{273,15} = 8314,2 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}. \quad (3.11)$$

Газова постійна для 1 кг газу становить:

$$R = \frac{8314,2}{\mu}. \quad (3.12)$$

Вирази (3.9) та (3.10) називають **рівнянням Майєра**, відмічаючи тим самим значний внесок цього вченого в розвиток термодинаміки. Із них випливає, що теплоємність $c_p > c_v$. Це пояснюється тим, що в ізохорному процесі теплота витрачається тільки на зміну внутрішньої енергії, а в ізобарному – як на зміну внутрішньої енергії, так і на роботу розширення. Отже, зміна температури в процесі за $p = \text{const}$ буде меншою, ніж така зміна за умови, що $v = \text{const}$.

Таким чином, рівняння Майєра є окремим випадком першого закону термодинаміки стосовно одиниці кількості речовини в ізобарному процесі нагрівання при зміні температури на 1 К. Із рівняння (3.9) також випливає фізичний зміст газової сталої – це робота розширення, яку виконує 1 кг газу в ізобарному процесі при нагріванні його на один градус.

З рівнянь (3.9) та (3.10) випливає, що для ідеального газу різниця між теплоємністю за постійного тиску і постійного об'єму однакова та постійна.

Для реального газу цей вираз набуде вигляду $c_p - c_v > R$, оскільки крім зовнішньої роботи, частина енергії витрачається також на внутрішню роботу проти сил взаємодії молекул, що викликає потребу додаткової витрати теплоти. Ця нерівність носить назву **нерівність Майєра**, яка справедлива лише для реальних газів.

У термодинамічних розрахунках часто використовують відношення теплоємностей, яке позначають буквою k і має назву **коефіцієнт Пуассона** або **показника адіабати**:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} = \frac{c_{\mu p}}{c_{\mu v}} = k. \quad (3.13)$$

Із рівняння Майєра також можна отримати наступні співвідношення для ізохорної та ізобарної теплоємності:

$$c_v = \frac{R}{k-1}; \quad c_p = \frac{kR}{k-1}.$$

Для реальних газів показник адіабати k залежить від температури і є змінною величиною, яка зменшується при зростанні температури. Дійсно,

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{R_{\mu}}{c_{\mu v}} = \frac{1,985}{c_{\mu v}}.$$

3.3. Елементи молекулярно-кінетичної та квантової теорії теплоємності

Теплоємність газів може бути визначена на підставі молекулярно-кінетичних уявлень. Оскільки ця теорія газів будується на законах ньютонівської механіки і передбачає наявність жорсткого зв'язку між атомами у молекулі, то застосування її до теплоємності газів має дещо обмежений характер, оскільки вона не враховує залежність останньої від температури. Більш задовільні результати дає квантова теорія. Однак, для багатьох практичних випадків у певних температурних межах класична теорія збігається з дослідними даними. Пояснюється це тим, що класична теорія є граничним випадком квантової і має певну сферу застосування, де результати за цими двома теоріями співпадають.

Наведемо основні положення молекулярно-кінетичної теорії теплоємності.

Внутрішня енергія газу складається з кінетичної енергії його молекул. Виходячи із основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії:

$$\frac{m\bar{w}^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.14)$$

внутрішня енергія одного кіломоля:

$$U_\mu = N \cdot \frac{m\bar{w}^2}{2} = N \cdot \frac{3}{2} \cdot k_B T = \frac{3}{2} \cdot R_\mu T = \frac{3}{2} \cdot 8,3142 \cdot T = 12,5T, \quad (3.15)$$

де N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$); $k_B = R_\mu / N = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – стала Больцмана; інші величини загальноприйняті (m – маса молекули, $\bar{w}$ – її середня швидкість руху).

Для визначення теплоємності газу використовують закон про рівномірний розподіл енергії за степенями вільності. Цей закон випливає із хаотичності теплового руху молекул. Оскільки жодному з напрямків не надається переваги, то на кожний з можливих напрямків припадає однакова кількість енергії.

Під кількістю степенів вільності розуміють найменшу кількість координат, що визначає положення тіла в просторі, або інакше, кількість степенів вільності збігається з кількістю можливих переміщень тіла. В молекулярно-кінетичній теорії одноатомні молекули газів розглядаються як матеріальні точки, що рухаються поступально. Таким чином, для матеріальної точки приймають кількість степенів вільності $i = 3$, тобто наявні три координати поступального руху (рис. 3.3, а).

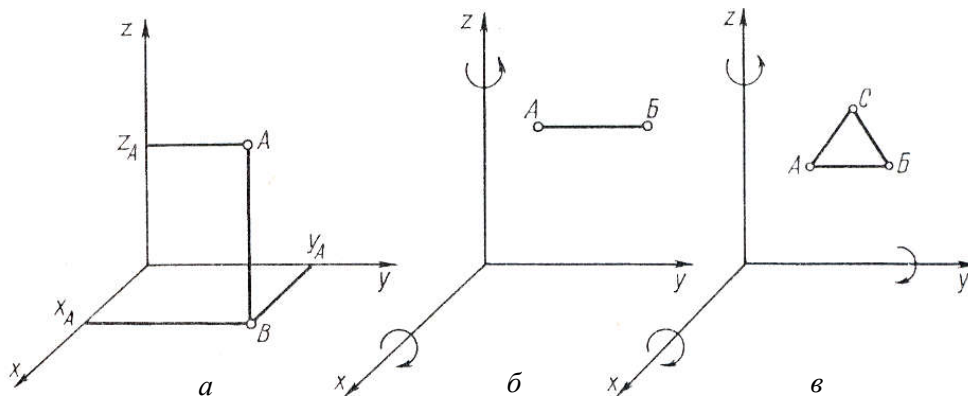


Рис. 3.3 – До визначення степеня вільності молекул різних газів

Для двохатомних молекул, жорстко зв'язаних між собою (рис. 3.3, б), кількість степенів вільності уже буде $i = 5$ – три степені вільності для поступального і два – для обер-

тального рухів (молекула може обертатися навколо осей, які перпендикулярні до лінії, що з'єднує атоми, а оскільки вони вважаються точками, то енергія обертання відносно лінії, яка їх з'єднує, дорівнює нулю). Для три- та багатоатомних молекул газів кількість степенів вільності приймають $i = 6$ (див. рис. 3.3, в), оскільки вона може здійснювати три поступальні та три обертальні рухи.

Як впливає із залежності (3.15), енергія поступального руху одноатомної молекули

$$\frac{m\bar{w}^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Отже на один степінь вільності поступального руху молекул у середньому припадає $0,5k_B T$. А яка же енергія припадає на один степінь вільності обертального руху? Відповідь на це запитання дає закон рівномірного розподілу енергії за степенями вільності, встановлений Дж. Максвеллом і Л. Больцманом:



У рівноважній системі, що складається з великої кількості частинок (молекул) – кінетична енергія розподіляється в середньому порівну між різними степенями вільності руху частинок.

Таким чином, можна прийняти, що на кожний степінь вільності за температури T у середньому припадає енергія, що дорівнює $0,5k_B T$.

У загальному випадку, якщо молекула має i степенів вільності, внутрішня енергія:

$$U_\mu = \frac{i}{2} R_\mu T, \quad (3.16)$$

Розрахуємо молярні теплоємності газів. Якщо газ нагрівається при постійному об'ємі, то за першим законом термодинаміки він не виконує роботи і вся підведена теплота іде на зміну внутрішньої енергії. Для одного моля газу можна записати: $\delta Q = dU_\mu = c_{\mu v} dT$, звідки:

$$c_{\mu v} = \frac{dU_\mu}{dT} = \frac{i}{2} R_\mu. \quad (3.17)$$

Розглянемо рівняння Майєра (3.10), яке перепишемо наступним чином:

$$c_{\mu p} = \frac{i}{2} R_\mu + R_\mu = \frac{i+2}{2} R_\mu, \quad (3.18)$$

і тоді вираз (3.13) набуде вигляду:

$$k = \frac{\frac{i+2}{2} R_\mu}{\frac{i}{2} R_\mu} = \frac{i+2}{i}. \quad (3.19)$$

Із рівняння (3.17) випливає важливий висновок – ми бачимо, що теплоємність $c_{\mu v}$ не залежить від температури, іншими словами, молекулярно-кінетична теорія газів не може пояснити зв'язок теплоємності як функції температури, як це відмічалось раніше і саме в цьому полягає її суттєвий недолік.

Молярні теплоємності та значення показника адіабати для деяких газів наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Молярні теплоємності деяких газів в ідеальному стані

Газ і його хімічна формула	$c_{\mu p}$, кДж/кмоль·град	$c_{\mu v}$, кДж/кмоль·град	$k = c_{\mu p} / c_{\mu v}$
Гелій, He	20,93	12,60	1,66
Водень, H ₂	28,62	20,3	1,41
Азот, N ₂	29,12	20,8	1,40
Оксид вуглецю, CO	29,12	20,81	1,40
Кисень, O ₂	29,27	20,96	1,397
Повітря	29,07	20,76	1,401
Діоксид вуглецю, CO ₂	35,86	27,545	1,302
Аміак, NH ₃	35,0	26,67	1,313
Метан, CH ₄	34,74	26,42	1,315

Наведені розрахунки добре підтверджуються дослідними даними для одноатомних газів, в обмеженому інтервалі температур – для двоатомних, однак дають досить слабкий збіг результатів для багатоатомних. Наприклад, для складних молекул типу C₂H₅OH, C₆H₆, та інших подібних, досліди показують, що навіть за нормальних умов значення $c_{\mu v}$ суттєво різняться. Так класична теорія теплоємності для спирту дає значення $c_{\mu v} = 3R_{\mu}$, а за дослідними даними вона реально становить $c_{\mu v} = 8R_{\mu}$, тобто для складних молекул необхідно враховувати і ще деякі інші додаткові ефекти. Молекулярно-кінетична теорія, крім цих неточностей, досить поверхнево описує теплоємність інших агрегатних станів (твердих тіл, рідин). У ній відсутні поняття про системи частинок і квазічастинок (ними можуть бути, наприклад, **фонони** – кванти енергії звукової хвилі), та зовсім не пояснюється залежність теплоємності від температури. Це надало поштовх до подальшого розвитку поглядів на теорію теплоємності.

На сьогодні використовують кілька схем теоретичного розрахунку теплоємності, які поширюються як на гази, так і на моделі твердих тіл. Розглянемо їх у хронологічній появі.

1. Класична модель Дюлонга–Пті (а також **закон Джоуля–Коппа**). У 1819 році французькі учені-хіміки П'єр Дюлонг та Алексіс Пті на основі експериментів запропонували емпіричний закон, який стверджував, що всі хімічні елементи мають однакову атомну (молярну) теплоємність, яка приблизно дорівнює $c_{\mu v} = 3R$.

За цією моделлю тіло розглядається як сукупність гармонічних осциляторів. Осцилятор (лат. *oscilio* – гойдаюся) – система, що здійснює гармонічні коливання, тобто показники якої періодично повторюються у часі. У одному молі таких осциляторів є $3N$ (де N – число Авогадро), тому з кожним атомом (молекулою) тіла можна зв'язати три незалежних осцилятори, які здійснюють вільні коливання вздовж трьох взаємно-перпендикулярних осей. За теоремою про рівнорозподіл енергії, на кожен такий осцилятор припадає енергія kT . На цій основі запропоновані більш точні залежності для теплоємності (де m – число атомів у молекулі):

$$\left. \begin{aligned} c_{\mu v} &= 3(m-1)R = (3m-3)R \\ c_{\mu p} &= (3m-2)R \end{aligned} \right\} \quad (3.20)$$

Для складних хімічних речовин, які знаходяться у твердому стані, справедливий закон Джоуля–Коппа: молярна теплоємність твердих сполук дорівнює сумі атомних теплоємностей, які входять до складу цих сполук $c_{\mu v} = 3R \cdot m$, де m – кількість атомів, які входять

в склад хімічної формули речовини. Закон уперше запропонований Дж. Джоулем у 1844 р., а остаточно сформульований і підтверджений експериментально Германом Коппом у 1864 р.

Постійні значення молярної теплоємності ідеальних газів для наближених розрахунків, за невисоких температур наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Теплоємності ідеальних газів за молекулярно-кінетичною теорією

Молекула	Характер зв'язку між атомами	Приклад газу	Число координат руху				i	Теплоємність, кДж/кмоль·град		k
			$f_{\text{пост.}}$	$f_{\text{оберт.}}$	$f_{\text{колив.}}$	$f_{\text{заг.}}$		$c_{\text{цр}}$	$c_{\text{мв}}$	
Одно-атомна	–	He, Ar, Hg	3	–	–	3	3	2,5R	1,5R	1,67
Двох-атомна	Жорсткий	H ₂ , O ₂ , HCl	3	2	–	5	5	3,5R	2,5R	1,40
	Пружний	Cl ₂	3	2	1	6	6	4,5R	> 2,5R	1,29
Трьох-атомна	Жорсткий	CO ₂ , CS ₂	3	3	–	6	6	4,5R		1,33
	Пружний	H ₂ O, D ₂ O	3	2	4	9	–	4,0R	3,0R	1,29
Багато-атомна, $N > 4$	Жорсткий	–	3	2	$3N - 5$	$3N$	–	4,0R	> 3,0R	–
	Пружний	Cl ₂ O	3	3	$3N - 6$					

Ці закони впливають із класичних поглядів на природу та будову речовини, і з певною точністю справедливі лише для деякого діапазону невеликих температур (приблизно від 15 до 100 °С). Використання їх за інших температур неможливе, оскільки вони, по-перше, суперечать третьому закону термодинаміки (теоремі Нернста), а по-друге, не відповідають реальним дослідним даним.

2. Модель Ейнштейна – це перше використання квантових законів до опису теплоємності (1907 р.). При розрахунку залежності теплоємності від температури, Ейнштейн запропонував враховувати квантову природу осциляторів, тобто можливість атомів (молекул) у певні проміжки часу випромінювати квант енергії. У цьому випадку середня енергія одного осцилятора становить:

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}, \quad (3.21)$$

де $\varepsilon_0 = \frac{\hbar \omega_\kappa}{2}$ – енергія нульових коливань квантового осцилятора за безмежно низької температури; $\varepsilon = \hbar \omega_\kappa$ – енергія кванта, що випромінюється чи поглинається внаслідок переходу між коливальними рівнями гармонічного осцилятора. Тут $\hbar = 1,05458 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, а ω_κ – гранична частота внутрішньомолекулярних коливань.

Для молярної теплоємності в межах цієї моделі отримують наступну залежність:

$$c_{\text{мв}} = \frac{3R \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{(e^{\varepsilon/k_B T} - 1)^2}. \quad (3.22)$$

За моделлю Ейнштейна молярна теплоємність наближається до величини $3R$, за умови, що температура прямує до безмежності, і слідує до нуля у випадку низьких температур ($c_{\text{мв}} \rightarrow 0$, якщо $T \rightarrow 0$). Однак ця модель не може пояснити, чому за низьких температур теплоємність не пропорційна кубу температури (T^3), як це впливає з експерименту.

3. Модель Дебая (1912 р.). Його ідея полягала в тому, що він замінив набір незалежних ейнштейнівських осциляторів, на такі самі, але вже пов'язані між собою. У цій моделі прийнято, що теплоємність твердого тіла – це параметр рівноважного стану термодинамічної системи. Тому хвилі, що збуджуються у ньому елементарними осциляторами, вже є не оптичні фотони, а переважно низькочастотні коливання кристалічної ґратки – акустичні фонони, які не можуть переносити енергію, тобто вони є стоячими хвилями. При цьому цією моделлю враховано квантову природу елементарних осциляторів (тобто, можливість існування осциляторів з дискретно змінними частотами) і використано вираз (3.21).

Таким чином, для молярної теплоємності твердого тіла Петер Дебай отримав наступну залежність:

$$c_{\mu\nu} = 9R \cdot \theta_D \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \cdot \int_0^{x_m} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \right], \quad (3.23)$$

де $\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B}$ – **температура Дебая** – характеристика для твердих тіл, що має

розмірність температури і наближено вказує температурну границю, при якій починають виявлятися квантові ефекти, її подальше зростання не приводить до появи нових коливань, а лише збільшує амплітуду існуючих. Наведемо ці температури для деяких робочих тіл: алюміній – 429 К, золото – 165 К, α -залізо – 420 К, цинк – 300 К, лід – 192 К, кухонна сіль (NaCl) – 280 К, алмаз – 1860 К;

$x = \hbar \omega / k_B T$ (або $x_m = \hbar \omega_m / k_B T$) – змінна величина, яка залежить від частоти коливання і характеризує швидкість поширення хвиль (або швидкості звуку), відповідно.

Легко перевірити, що за умови, коли температура прямує до безмежності, то теплоємність наближається до класичного значення $c_{\mu\nu} = 3R$, а за умови, коли температура прямує до нуля, то молярна теплоємність набуває значення (**закон кубів Дебая**):

$$c_{\mu\nu} = \frac{12R \cdot \pi^4}{5\theta_D^3} \cdot T^3 \sim T^3. \quad (3.24)$$

При температурах, набагато вищих за температуру Дебая ($T \gg \theta_D$), можна використовувати закон Дюлонга–Пті ($c_{\mu\nu} = 3R = 25$ Дж / моль · К).

Таким чином, теорія Дебая подає найбільш повний опис зміни та залежності теплоємності від температури і досить добре узгоджується з експериментальними даними.

Також необхідно відмітити, що для рідин та твердих тіл, внаслідок малої зміни їх об'єму при нагріванні, приймається, що $c_p \approx c_v$.

3.4. Залежність теплоємності від температури. Істинна та середня теплоємність

Молекулярно-кінетична теорія, а особливо її різні доповнення і уточнення (квантова теорія), в загальному визначають форму і вид залежності теплоємності від температури, хоча в багатьох випадках тільки якісно. У реальності існують деякі розбіжності між теоретичними та експериментальними даними, отриманими на основі спектрального аналізу. Кожна із розглянутих моделей має свою певну температурну ділянку, де вона найбільш повно узгоджується із експериментом, але вихід за її межі уже дає відхилення від реальних значень. Саме тому для різних видів речовин або різних агрегатних станів використовують найбільш прийнятну модель. Однак, враховуючи, що основними робочими

тілами у термодинаміці прийняті гази та пари, то розглянемо більш детально температурну залежність теплоємності для них.

Так, наприклад, за молекулярно-кінетичною теорією, для одноатомних газів дослідні значення $c_{\mu v}$ досить непогано збігаються з розрахунковими, визначеними за формулою:

$$c_{\mu v} = \frac{3}{2} R_{\mu} \quad (3.25)$$

і при цьому вони не залежать від температури. Однак уже для двохатомних газів молярна теплоємність не завжди відповідає теоретичним значенням, оскільки експерименти показують, що для них дослідна залежність $c_{\mu v}(T)$ має вигляд, який наведений на рис. 3.4.

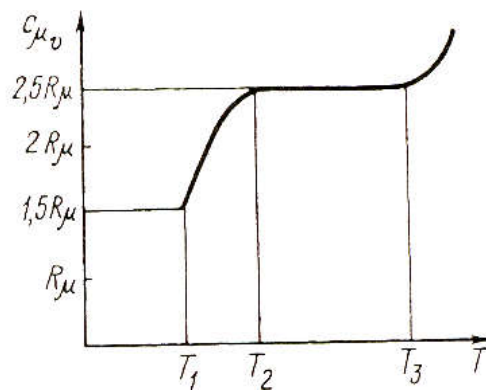


Рис. 3.4 – Залежність теплоємності газу від температури

Як видно, класичне значення $c_{\mu v} = 2,5R_{\mu}$ має місце тільки для певного інтервалу температур, що вказує на нерівномірний розподіл енергії за степенями вільності. При $T < T_1$ значення $c_{\mu v}$ близьке до величини $1,5R_{\mu}$, тобто молекули двохатомного газу поведуть себе так, як би для них властиві лише степені вільності поступального руху ($T_1 \leq 50$ К).

В інтервалі температур $T_1 \dots T_2$ відбувається як би “замороження” степенів вільностей коливального руху і теплоємність при цьому зростає. При $T > T_3$ уже появляются додаткові степені вільності коливального руху (виникають квантові ефекти та осциляція). Це реалізується за досить високих температур (для молекул газів N_2 , O_2 , H_2 тощо, ці температури становлять кілька тисяч градусів).

У випадку пружних молекул двохатомного газу необхідно врахувати степені вільності коливного руху, але максимальне теоретичне значення теплоємності $c_{\mu v} = 3,5R_{\mu}$ все одно не досягається, оскільки ще раніш цього настає дисоціація молекул газу на атоми.

В області кімнатних температур молярна теплоємність двохатомних газів пов’язана з поступальним та обертальним рухами молекул і досить близька до теоретичного значення $c_{\mu v} = 2,5R_{\mu}$. При зниженні температури теплоємність зменшується, наприклад, для H_2 та D_2 (дейтерій) вона становить $c_{\mu v} = 1,5R_{\mu}$. Для інших газів таке значення не досягається, оскільки вони ще до цього зріджуються. Водень при 60 К поводить себе як одноатомний газ, і його молярна теплоємність стає рівною теплоємності ідеального одноатомного газу через призупинення і обертального руху молекул, і коливного руху атомів всередині молекул. У 1906 році Нернст висловив припущення про те, що за подальшого зниження температури і наближення її до абсолютного нуля, повністю призупиняється і поступальний рух молекул, і тоді будь-який газ набуває властивостей твердого тіла.

Аналогічний характер залежності теплоємності від температури має переважна більшість речовин, хоча не завжди можливо встановити її цілісний характер із-за зміни агрегатного стану. Якщо узагальнити численні дані, то для багатьох елементів (у т.ч. для твердих тіл при кімнатній температурі) ця залежність може бути представлена наступною схемою (рис. 3.5). Як видно з рисунка та з врахуванням гіпотези Нернста, при прямуванні температури до $T = 0$ К, частинки речовини (молекули) перетворюються на жорстку систему, в якій повністю відсутній тепловий рух. Іншими словами, при такій температурі теплоємність тіл повинна дорівнювати нулю.

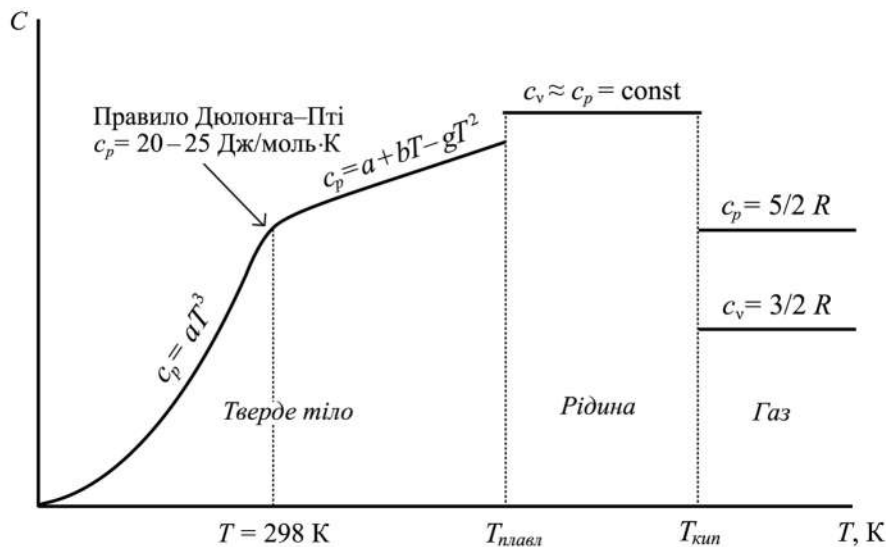


Рис. 3.5 – Узагальнений характер залежності теплоємності від температури
(a, b, g – індивідуальні константи речовини, які визначаються експериментально для конкретного інтервалу температур, їх наводять у термодинамічних довідниках)

Однак, фактично, в області низьких температур теплоємність змінюється за кубічним законом (рівняння Ейнштейна та Дебая). При кімнатних температурах теплоємність твердих речовин приблизно дорівнює 20–25 Дж/моль·град (правило Дюлонга–Пті). При зростанні температури до початку плавлення речовини, теплоємність збільшується за емпіричною залежністю, яка описується степеневим температурним рядом, причому залежно від бажаної точності використовують ряди із різним числом членів ряду.

Головний висновок полягає в тому, що теплоємність будь-яких тіл є монотонно зростаючою, додатною функцією температури, яка асимптотично прямує до кінцевої границі.

Теплоємність ідеального газу, як це впливає із квантової теорії, залежить від температури, а реального газу – ще додатково і від тиску, хоча остання залежність незначна і нею можна знехтувати у межах тих тисків, які зустрічаються у теплових машинах. Однак, враховуючи монотонне зростання теплоємності залежно від зміни температури, у технічній термодинаміці розрізняють *істинну* та *середню теплоємність*.

У загальному вигляді, на підставі значної кількості дослідних даних, запропонована залежність теплоємності від температури, яка описується степеневим поліномом вигляду:

$$c_t = f(t) = c_0 + at + bt^2 + gt^3 + \dots, \quad (3.26)$$

де c_t, c_0 – теплоємність газу при температурі t і 0 °С; a, b, g – постійні величини для заданого робочого тіла, які залежать від його природи і визначаються експериментально.

Ці постійні величини при t^2 , t^3 і т.д. є настільки малими, що їх з достатнім ступенем точності можна відкинути і прийняти залежність (3.26) як лінійну функцію. Тоді значення дійсної (істинної) теплоємності залежно від температури прийме вигляд:

$$c_x = a + bt = c_0 + bt. \quad (3.27)$$

Оскільки $c_x = dq/dt$, то для відрізка процесу 1–2 або для діапазону температур t_1 – t_2 будемо мати наступний вираз для визначення кількості підведеної теплоти:

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c_x \cdot dt = \int_{t_1}^{t_2} (a + bt) \cdot dt = \left[at + \frac{b}{2} t^2 \right]_{t_1}^{t_2}. \quad (3.28)$$

У технічних розрахунках, нелінійну залежність теплоємності від температури заміняють лінійною залежністю типу:

$$\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{a}{2}(t_1 + t_2). \quad (3.29)$$

Тоді кількість підведеної в цьому процесі теплоти можна розрахувати за формулою:

$$q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} (c_0 + at) dt = c_0(t_2 - t_1) + \frac{a}{2} \cdot (t_2^2 - t_1^2) = \left[c_0 + \frac{a}{2} \cdot (t_2 + t_1) \right] \cdot (t_2 - t_1). \quad (3.30)$$

У теплотехнічних розрахунках досить часто доводиться розраховувати кількість теплоти, що підведена при зміні температури не від нуля, а від t_1 до t_2 . Такі розрахунки зручно проводити через середню теплоємність $\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2}$ для цього інтервалу температур (рис. 3.6).

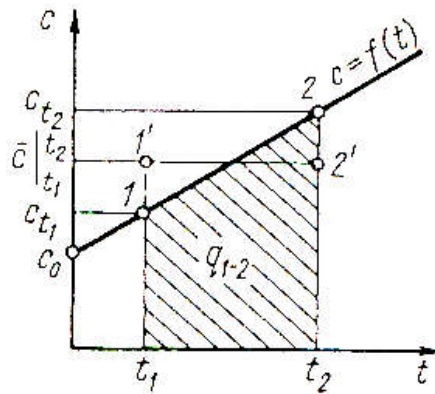


Рис. 3.6 – Схема визначення середньої теплоємності

Середня теплоємність дорівнює висоті прямокутника t_2 – t_1 – $1'$ – $2'$ – t_2 , площа якого дорівнює площі фігури t_1 – 1 – 2 – t_2 :

$$\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{a}{2}(t_1 + t_2). \quad (3.31)$$



Під середньою теплоємністю тіла в інтервалі температур $t_1 \dots t_2$ розуміють кількість теплоти, яку потрібно надати однорідному тілу, або відняти від нього, щоб змінити його температуру на один градус:

$$\bar{C}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{Q_{1-2}}{\delta t_{1-2}} = \frac{Q_{1-2}}{t_2 - t_1}, \quad (3.32)$$

де $\bar{C}\Big|_{t_1}^{t_2}$ – середня теплоємність тіла в інтервалі температур $t_1 \dots t_2$; Q_{1-2} – кількість теплоти, передана тілу в процесі $1-2$; t_1, t_2 – відповідно початкова і кінцева температури.

Границя, до якої прямує середня теплоємність тіла при $\delta t \rightarrow 0$, називається **істинною теплоємністю**:

$$C = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = \frac{\delta Q}{dt}, \text{ Дж/град.} \quad (3.33)$$

Ще раз відмітимо, що вираз (3.33) визначає теплоємність як функцію процесу, оскільки підведення теплоти можливо тільки у термодинамічному процесі. Але, оскільки границю можна сприймати як похідну, тому при цих умовах за наявного характеру системи (наприклад, постійні p або v) теплоємність наближено можна вважати функцією стану.

Виходячи з поняття істинної теплоємності можна отримати вирази для визначення елементарної кількості теплоти в процесі $\delta q_x = c_x dt$ або її загальної кількості (для 1 кг тіла):

$$q_x = \int_{t_1}^{t_2} c_x dt. \quad (3.34)$$

Тоді кількість теплоти, що підведена до термодинамічної системи в процесі $1-2$:

$$q_{1-2} = \bar{c}\Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1). \quad (3.35)$$

Підставивши у вираз (3.34) значення q_x з формули (3.35), отримаємо взаємозв'язок середньої та істинної теплоємності:

$$c_{xm}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dt}{\Delta t}. \quad (3.36)$$

У довідковій літературі, як правило, наводяться середні значення теплоємності від 0 до t °С, які розраховуються за формулою (лінійна залежність):

$$\bar{c}\Big|_0^t = c_0 + \frac{a}{2}t. \quad (3.37)$$

Якщо відбувається процес нагріву від температури t_1 до t_2 , тоді під позначенням t необхідно розуміти суму температур t_1 та t_2 .

Якщо прийняти нелінійну залежність, тоді середня теплоємність в інтервалі температури від t_1 до t_2 буде визначатися наступним виразом:

$$\bar{c}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\bar{c}\Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - \bar{c}\Big|_0^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}. \quad (3.38)$$

Існують і інші інтерполяційні формули для розрахунків середньої теплоємності газів для певних інтервалів температур. Подамо, наприклад, такі формули для визначення теплоємності повітря для лінійної залежності у діапазоні температур 0–1000 °С:

$$\begin{aligned} c_{\mu pm} \Big|_{t_{ex}}^{t_{eux}} &= 28,8270 + 0,0027080(t_{ex} + t_{eux}), \text{ кДж/кмоль}\cdot\text{град}; \\ c_{vm} \Big|_{t_{ex}}^{t_{eux}} &= 0,7084 + 0,00009349(t_{ex} + t_{eux}), \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}; \\ c_{pm} \Big|_{t_{ex}}^{t_{eux}} &= 0,9952 + 0,0027080(t_{ex} + t_{eux}), \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}; \\ c'_{vm} \Big|_{t_{ex}}^{t_{eux}} &= 0,9161 + 0,00012091(t_{ex} + t_{eux}), \text{ кДж/м}^3\cdot\text{град}; \\ c'_{pm} \Big|_{t_{ex}}^{t_{eux}} &= 1,287 + 0,0027080(t_{ex} + t_{eux}), \text{ кДж/м}^3\cdot\text{град}. \end{aligned}$$

Таким чином, якщо в деякому процесі ідеальний газ був нагрітий (охолоджений) від температури t_1 до температури t_2 , то кількість теплоти, підведеної (відведеної) до системи, залежно від прийнятих одиниць кількості речовини розраховується за виразом:

$$Q_{1-2} = q_{1-2}m = q_{1-2}V_n = m \left[\bar{c} \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - \bar{c} \Big|_0^{t_1} \cdot t_1 \right] = V_n \left[\bar{c}' \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - \bar{c}' \Big|_0^{t_1} \cdot t_1 \right]. \quad (3.39)$$

На завершення, подамо геометричну інтерпретацію понять середньої та істинної теплоємності. Для цього розглянемо деякий процес підведення до тіла теплоти і покажемо його в координатах $q-t$ (рис. 3.7). Очевидно, що із-за змінності теплоємності, лінія $q = f(t)$ не буде прямою. Проведемо січну між точками 1 та 2 лінії процесу та дотичну до будь-якої точки лінії процесу.

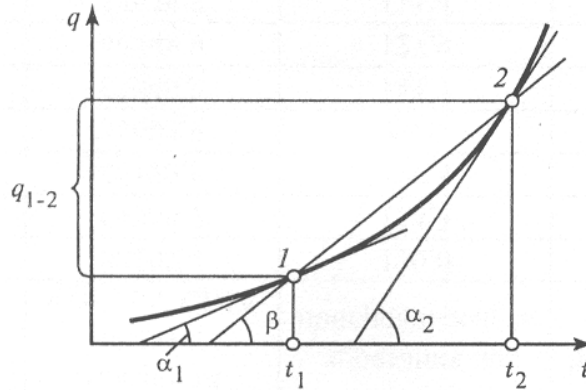


Рис. 3.7 – До геометричної інтерпретації середньої та істинної теплоємностей

У геометричному сенсі середня теплоємність відповідає тангенсу кута нахилу січної, що проходить через виділені кінцеві точки відрізка процесу 1–2, що розглядається:

$$\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1} = \text{tg } \beta,$$

а істинна теплоємність у геометричному представленні відповідає тангенсу кута нахилу дотичної в заданій точці кривої (на безмежно малій ділянці процесу):

$$c = \frac{\delta q}{dt} = \text{tg } \alpha,$$

і тоді істинна теплоємність в точці 1 – $\text{tg } \alpha_1$, а в точці 2 – $\text{tg } \alpha_2$.

Як узагальнення, у таблиці 3.3 наведена класифікація та позначення різних видів теплоємностей залежно від одиниць кількості речовини (масові, об'ємні, молярні), температури (істинні та середні) і виду процесу (ізохорні та ізобарні).

Таблиця 3.3 – Класифікація різних видів теплоємностей

Вид теплоємності	Масова, кДж/кг·град		Об'ємна, кДж/м ³ ·град		Молярна, кДж/кмоль·град	
	істинна	середня	істинна	середня	істинна	середня
Ізохорна	c_v	c_{vm}	c'_v	c'_{vm}	$c_{\mu v}$	$c_{\mu vm}$
Ізобарна	c_p	c_{pm}	c'_p	c'_{pm}	$c_{\mu p}$	$c_{\mu pm}$

3.5. Теплоємність суміші ідеальних газів

При розрахунках теплових установок приходить мати справу із газовими сумішами, а в таблицях подаються теплоємності тільки для окремих ідеальних газів, тому необхідно знати, як розраховується теплоємність газової суміші.

Теплоємність газової суміші обраховується за її складом і теплоємністю окремих газів, які входять в задану газову суміш. Суміш може бути задана масовим, об'ємним та молярним складом. Нехай вона задана масовим складом, тоді її маса:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i,$$

де m_i – маса i -го компонента, який входить в суміш.

Очевидно, що для збільшення температури газової суміші на Δt , необхідно збільшити температуру на таку саму величину кожного газу цієї суміші. При цьому на нагрівання кожного газу суміші необхідно затратити кількість теплоти:

$$q_i = m_i \cdot c_i \cdot \Delta t,$$

де c_i – середня масова теплоємність i -го газу суміші.

Теплоємність газової суміші визначається з рівняння теплового балансу:

$$m \cdot c_{\text{сум}} \cdot \Delta t = \sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i \cdot \Delta t = \sum_{i=1}^n q_i,$$

де $c_{\text{сум}}$ – теплоємність газової суміші.

Розділивши ліву та праву частину рівняння на $m \cdot \Delta t$, одержимо:

$$c_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n g_i \cdot c_i, \quad (3.40)$$

де g_i – масова частина i -го газу, який входить в суміш.

З цього виразу випливає, що теплоємність суміші газів, заданої масовими частинами (масова теплоємність суміші) дорівнює сумі добутків масових часток на масову теплоємність кожного газу.

За допомогою аналогічних міркувань, можна знайти подібні за структурою вирази для визначення об'ємної та мольної теплоємності газової суміші.

Запишемо ці залежності для ізобарної та ізохорної теплоємності, якщо суміш задана:

– масовими частками (g_i)

$$c_{v_{\text{сум}}} = \sum_{i=1}^n g_i c_{v_i}; \quad c_{p_{\text{сум}}} = \sum_{i=1}^n g_i c_{p_i};$$

– об'ємними частками (r_i)

$$c'_{v_{\text{сум}}} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu_i \cdot c_{v_i}; \quad c'_{p_{\text{сум}}} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu_i \cdot c_{p_i};$$

– молярними частками (μ_i)

$$c_{\mu_{v_{\text{сум}}}} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu_i \cdot c'_{v_i}; \quad c'_{\mu_{p_{\text{сум}}}} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu_i \cdot c'_{p_i}.$$

Наведені формули справедливі як для істинної, так і для середньої теплоємності у заданому інтервалі температур.

Відмітимо у підсумку, що теплоємність тут ми розглядали як величину, отриману в ході експерименту або розрахунку. Якщо вона задана, то можна розрахувати кількість теплоти в процесі, однак більше нічого зробити неможливо. З цієї точки зору поняття теплоємності носить допоміжний характер та використовується у розрахунках, але за допомогою цього поняття не можуть пояснити характер механічних та теплових взаємодій у термодинамічній системі.

Контрольні питання

1. Що називається теплоємністю? Сформулюйте її фізичну суть. Що таке питома теплоємність?
2. Дайте визначення масової, об'ємної та молярної теплоємності.
3. Наведіть одиниці виміру масової, об'ємної та молярної теплоємності.
4. Фізична суть ізобарної та ізохорної масової, об'ємної та молярної теплоємності.
5. З'ясуйте співвідношення між масовою, об'ємною та молярною теплоємністю з аналізу розмірностей, беручи за основу розмірність теплоємності: а) масової; в) об'ємної; в) молярної.
6. Чим відрізняється середня теплоємність від істинної теплоємності?
7. Сформулюйте фізичну суть рівняння Майєра.
8. Використовуючи аналітичний вираз першого закону термодинаміки та рівняння Майєра, поясніть чому: а) для ідеальних газів – $c_p > c_v$; б) для реальних газів – $c_p \gg c_v$?
9. У чому різниця між теплоємністю ідеальних та реальних газів?
11. Запишіть рівняння кількості теплоти через середню теплоємність.
12. Поясніть якісну залежність теплоємності газів від температури.
13. Сформулюйте геометричну суть ізохорної і ізобарної теплоємності.
14. Як виразити показник адіабати через ізохорну теплоємність і універсальну газову постійну? Як виразити показник адіабати через калоричні параметри стану?
15. Запишіть рівняння масової, об'ємної та молярної теплоємності для газової суміші при ізобарному процесі. Чи може бути теплоємність термодинамічної системи від'ємною?
16. Який фізичний зміст газової постійної?
17. Як співвідносяться ізобарна та ізохорна теплоємності рідких і твердих тіл?
18. Класична теорія теплоємності кристалічних тіл. Теорія теплоємності Ейнштейна, її недоліки. Результати квантової теорії теплоємності Дебая. Температура Дебая.
19. Вкажіть зв'язок між об'ємною теплоємністю і числом степенів вільності для ідеального газу.

4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ У ЗАКРИТИХ СИСТЕМАХ

- Задачі та загальна схема дослідження термодинамічних процесів
- Термодинамічні оборотні процеси ідеального газу, схеми енергобалансу
- Політропні процеси: показник, рівняння, теплоємність, часткові випадки
- Зображення політропних процесів у p - v - та T - s -координатах. Схема енергобалансу
- Відмінності реального газу від ідеального

4.1. Задачі та загальна схема дослідження термодинамічних процесів

Під час взаємодії системи з навколишнім середовищем у ній відбуваються термодинамічні процеси. Метою вивчення та аналізу процесів є розробка методів визначення закономірностей зміни окремих параметрів та встановлення кількості теплоти q і роботи l , якими система обмінялася з навколишнім середовищем, у процесах ідеального газу за умови, що $x = \text{const}$, де x – один із термічних або калоричних параметрів стану.

При цьому будуть розглядатися тільки рівноважні процеси закритих систем за умови постійної теплоємності.

Для розв'язання цієї задачі використовуємо (записані для питомих величин):

$$\text{– узагальнене рівняння стану } \frac{p_1 v_1}{T} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \text{const}; \quad (4.1)$$

$$\text{– перший закон термодинаміки у вигляді } \delta q = du + \delta l = du + p dv; \quad (4.2)$$

$$\text{– означення ентальпії } h = u + pv = u(T) + RT; \quad (4.3)$$

$$\text{– означення ентропії } \Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q}{T}; \quad (4.4)$$

$$\text{– означення внутрішньої енергії } \Delta u_{1-2} = \int_1^2 du = u_2 - u_1 \quad (4.5)$$

$$\text{або } \left(\frac{du}{dT} \right)_p = \left(\frac{du}{dT} \right)_v = \frac{du}{dT} = c_v; \quad (4.6)$$

$$\text{– означення роботи } l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (4.7)$$

При дослідженні термодинамічних процесів виконують наступні операції:

- 1) на основі узагальненого рівняння стану виводять рівняння процесу;
- 2) для наочності процес графічно зображають у плоских p - v - та T - s -координатах.

Перше зображення дозволяє визначити питому роботу, а друге – питому кількість теплоти;

3) записують перший закон термодинаміки для цього процесу, щоб установити характер взаємоперетворення енергії;

4) на цій основі виводять формули для розрахунку кількості теплоти q_{1-2} і роботи процесу l_{1-2} ;

5) на основі першого закону термодинаміки визначають зміни трьох функцій стану Δu , Δh та Δs , які не залежать від характеру процесу, а залежать тільки від початкового та кінцевого стану системи і є загальними для всіх процесів.

Запропонована схема дослідження передбачає таку послідовність дій:

1. Визначаємо рівняння процесу:

$$f(p, v, T) = 0. \quad (4.8)$$

2. Встановлюємо залежність між основними параметрами в початковому і кінцевому станах:

$$f(p_1, v_1, T_1, p_2, v_2, T_2) = 0. \quad (4.9)$$

3. Встановлюємо чи визначаємо теплоємність процесу c_x .

4. Визначаємо зміну внутрішньої енергії в процесі:

$$\Delta u_{1-2} = u_2 - u_1 = \int_T^{T_2} c_x dT. \quad (4.10)$$

5. Визначаємо термічну роботу або роботу зміни об'єму робочого тіла:

$$l_{1-2} = \int_1^2 p dv. \quad (4.11)$$

6. Визначаємо питому кількість теплоти, що бере участь у процесі:

$$q_{1-2} = \int_1^2 c_x dT = c_x (T_2 - T_1). \quad (4.12)$$

7. Визначаємо питому зміну ентальпії:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (4.13)$$

8. Визначаємо питому зміну ентропії:

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (4.14)$$

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (4.15)$$

$$\Delta s = c_n \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.16)$$

9. Зображаємо процес у $p-v$ - та $T-s$ -координатах для побудови робочої та теплової діаграми і наводимо схему його енергобалансу.

4.2. Термодинамічні оборотні процеси ідеального газу, схеми енергобалансу

У термодинамічних процесах, у загальному випадку, тільки два будь-яких термічних параметри можуть змінюватися незалежно, третій набуває значення, яке відповідає рівнянню стану (4.1). Але для практичних випадків найбільший інтерес становить вивчення деяких часткових процесів, які відбуваються, коли постійним є лише один параметр і до яких належать:

- ізохорний, який проходить при $dv = 0$, тобто $v = \text{const}$;
- ізобарний –“– при $dp = 0$, тобто $p = \text{const}$;
- ізотермічний –“– при $dT = 0$, тобто $T = \text{const}$;
- адіабатний –“– при $\delta q = 0$, тобто $S = \text{const}$.

1. Ізохорний процес. Ізохорні процеси, зазвичай, пов'язані з підведенням теплоти до газу, який знаходиться у жорсткому замкнутому об'ємі, що не деформується. Здійснюються такі процеси у камерах згорання карбюраторних двигунів, в деяких газотурбінних установках тощо.

Рівняння процесу виведемо із **закону Шарля**:

$$\frac{p_1 v}{T_1} = \frac{p_2 v}{T_2} \rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.17)$$

Таким чином, в ізохорному процесі тиск газу пропорційний температурі. У p - v -координатах графік ізохори – це пряма лінія, паралельна осі ординат (рис. 4.1, а).

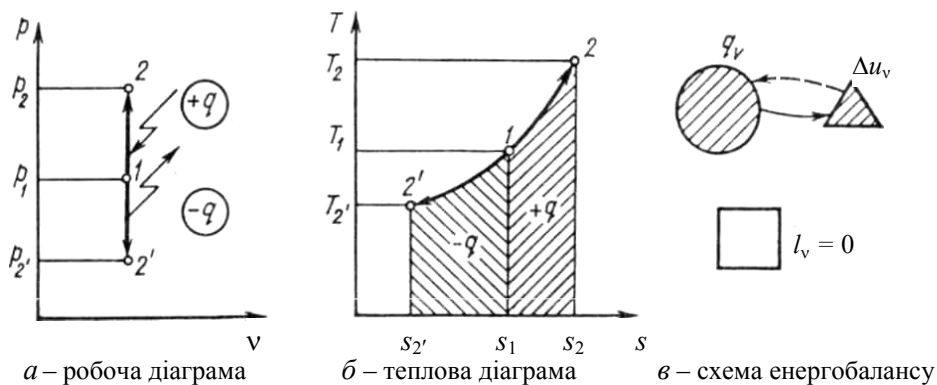


Рис. 4.1 – Графічне зображення ізохорного процесу

У разі підведення теплоти тиск і температура підвищуються, процес відбувається вздовж лінії 1–2. При відведенні теплоти від системи процес проходить вздовж лінії 1–2'.

Теплоємність процесу дорівнює c_v .

Оскільки в ізохорному процесі $dv = 0$, то перший закон термодинаміки (4.2) набуває вигляду:

$$\delta q = du = c_v dT. \quad (4.18)$$

Як бачимо, **вся підведена в ізохорному процесі теплота іде на збільшення внутрішньої енергії**. Якщо теплота відводиться, то внутрішня енергія зменшується. Внутрішню енергію і кількість теплоти процесу можна визначити через теплоємність і зміну температури. Оскільки прийнято, що $c_v = \text{const}$, то:

$$q_{1-2} = \int_1^2 du = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dT = c_v(T_2 - T_1) = c_v(t_2 - t_1). \quad (4.19)$$

Якщо в процесі бере участь m кг або V_n м³ газу, то загальна кількість теплоти або зміна внутрішньої енергії визначається за формулою:

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} = mc_v(t_2 - t_1) = V_n c'_v(t_2 - t_1), \quad (4.20)$$

де V_n – об'єм газу за нормальних умов.

Якщо враховувати залежність теплоємності від температури, то:

$$q_{1-2} = u_2 - u_1 = \bar{c}_v \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1) = \bar{c}_v \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - \bar{c}_v \Big|_0^{t_1} \cdot t_1. \quad (4.21)$$

Робота розширення в ізохорному процесі дорівнює нулю, оскільки $dv = 0$, то $p dv = 0$. Зміна ентропії визначається за формулою:

$$\Delta s_{1-2} = \int_1^2 ds = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{c_v dT}{T} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = c_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.22)$$

Як бачимо, зміна ентропії в процесі має логарифмічний характер (див. рис. 4.1, б). У випадку підведення теплоти – $\delta q > 0$ та $ds > 0$ (лінія 1–2), у випадку відведення – $\delta q < 0$ та $ds < 0$ (лінія 1–2'). Оскільки в ізохорному процесі $c_v dT = \delta q = T ds$, то крутість підйому ізохори у T – s -координатах визначається рівнянням:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dT}{ds} = \frac{T}{c_v}. \quad (4.23)$$

Площа під кривою процесу в T – s -координатах відповідає кількості підведеної (відведеної) теплоти. Оскільки зміна внутрішньої енергії ідеального газу є функцією стану і не залежить від характеру процесу, то площа під кривою в ізохорному процесі на T – s -координатах відповідає зміні внутрішньої енергії у цьому інтервалі температур.

Якщо відповідно до першого закону термодинаміки теплоту q зобразити колом, роботу l – прямокутником, а зміну внутрішньої енергії Δu – трикутником, то схема енергобалансу для ізохорного процесу буде мати вигляд, показаний на рис. 4.1, в.

2. Ізобарний процес. Ці процеси відбуваються у камерах згорання газотурбінних двигунів, у теплообмінниках, за постійного тиску здійснюється згорання палива у двигунах Дизеля (з підведенням або відведенням теплоти).

Рівняння процесу задається **законом Гей-Люссака**:

$$\frac{p v_1}{T_1} = \frac{p v_2}{T_2} \rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} = \dots = \text{const}. \quad (4.24)$$

Теплоємність процесу дорівнює c_p .

В ізобарному процесі об'єм пропорційний абсолютній температурі. В p – v -координатах ізобарний процес зображається лінією, паралельною осі абсцис (див. рис. 4.2, а). Якщо теплота підводиться до системи, то об'єм і температура зростають (лінія 1–2), а якщо відводиться, – то зменшуються (лінія 1–2'). Перше начало термодинаміки в цьому

процесі має вигляд, що відповідає формулі (4.2). Зміна внутрішньої енергії визначається, як і в ізохорному процесі, за формулами (4.19) чи (4.21).

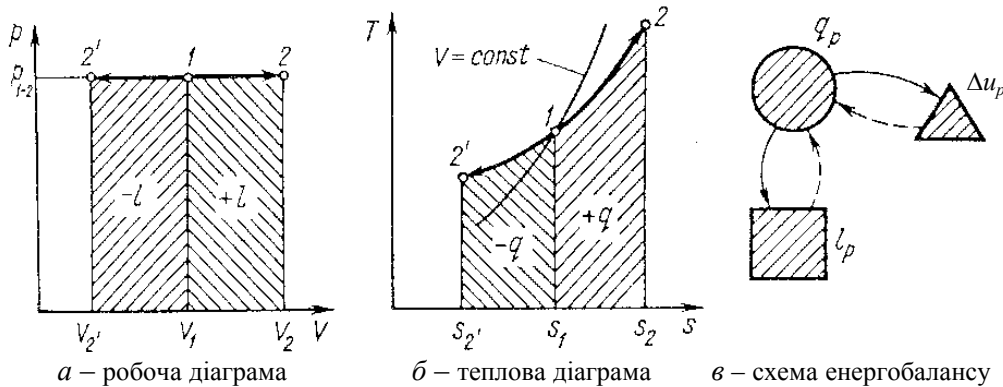


Рис. 4.2 – Графічне зображення ізобарного процесу

Питома робота розширення

$$l_{1-2} = \int_1^2 p dv = p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1). \quad (4.25)$$

Якщо в процесі бере участь m кг газу, то робота визначається за формулою:

$$L_{1-2} = mp(v_2 - v_1) = p(V_2 - V_1) \quad (4.26)$$

або

$$L_{1-2} = mR(T_2 - T_1). \quad (4.27)$$

Площа під кривою процесу в p - v -координатах відповідає виконаній роботі. При цьому знак роботи визначається знаками dv та dT . У випадку розширення і нагрівання системи робота буде додатною.

Із рівняння (4.27) випливає фізичний зміст газової постійної. Якщо в ізобарному процесі змінюється температура 1 кг газу на 1 К, то $l_p = R$, тобто газова постійна – це робота 1 кг газу в ізобарному процесі при зміні температура на 1 К.

Кількість теплоти, що підведена у процесі при $c_p = \text{const}$,

$$q_{1-2} = \int_1^2 c_p dT = c_p(T_2 - T_1) = \int_1^2 dh = h_2 - h_1. \quad (4.28)$$

Важливий висновок: в ізобарному процесі вся теплота витрачається на зміну ентальпії газу.

Отже, визначати теплоту в ізобарному процесі досить зручно за допомогою зміни ентальпії. Для m кг або V_n м³ газу:

$$Q_{1-2} = mc_p(t_2 - t_1) = V_n c'_p(t_2 - t_1). \quad (4.29)$$

У разі змінної теплоємності, кількість теплоти q_{1-2} розраховується за допомогою

середньої теплоємності $\bar{c}_p \Big|_{t_1}^{t_2}$:

$$q_{1-2} = \bar{c}_p \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1) = \bar{c}_p \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - \bar{c}_p \Big|_0^{t_1} \cdot t_1. \quad (4.30)$$

Оскільки в ізобарному процесі змінюється не тільки об'єм, а й температура, то теплота процесу витрачається як на зовнішню роботу, так і на зміну внутрішньої енергії. Виведемо співвідношення між частками теплоти, що витрачаються на здійснення роботи і зміну внутрішньої енергії у цьому процесі, для чого використаємо перший закон термодинаміки у вигляді $\delta q = du + \delta l$ або:

$$1 = \frac{du}{\delta q} + \frac{\delta l}{\delta q}. \quad (4.31)$$

Оскільки $du = c_v dT$, а $\delta q = c_p dT$, то, підставивши їх в (4.31), дістанемо:

$$1 = \frac{c_v dT}{c_p dT} + \frac{\delta l}{\delta q}.$$

Позначивши відношення $c_p / c_v = k$, отримаємо:

$$\frac{\delta l}{\delta q} = 1 - \frac{1}{k}. \quad (4.32)$$

Тоді частка теплоти (ця величина має назву **коефіцієнт розгалуження теплоти** ϕ і вона постійна для певного процесу), яка іде на зміну внутрішньої енергії, буде відповідати:

$$\phi = du/\delta q = 1/k. \quad (4.33)$$

Отже, в ізобарному процесі частки теплоти, що витрачаються на зміну внутрішньої енергії та виконання зовнішньої роботи, набувають певних значень і визначаються фізичними властивостями газу (k). Так для ідеальних газів:

Газ	k	$du/\delta q$	$\delta l/\delta q$
Одноатомний	1,67	0,599	0,401
Двохатомний	1,4	0,715	0,285
Трьох- та багатоатомний	1,33	0,751	0,249

Звідси видно, що із збільшенням атомності газів частка теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії, збільшується, а на виконання роботи – зменшується.

Зміна ентропії при постійній теплоємності ($c_p = \text{const}$) визначається так:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = c_p \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (4.34)$$

Як бачимо, залежність ентропії від температури в ізобарному процесі має логарифмічний характер (рис. 4.2, б). Під час нагрівання ($T_2 > T_1$) ентропія зростає ($ds > 0$), під час охолодження ($T_2 < T_1$) – зменшується ($ds < 0$).

Оскільки в ізобарному процесі $Tds = \delta q = c_p dT$, то крутість ізобари на T - s -координатах визначається рівнянням:

$$\text{tg} \alpha = \frac{dT}{ds} = \frac{T}{c_p}. \quad (4.35)$$

Враховуючи, що $c_p > c_v$, ізохора у T – s -координатах значно стрімкіша, ніж ізобара. Площа під кривою процесу еквівалентна кількості теплоти яка в цьому процесі дорівнює зміні ентальпії q_{1-2} . Оскільки ентальпія є функцією стану, то її зміна не залежить від характеру переходу системи з початкового стану в кінцевий і площа під кривою ізобарного процесу буде еквівалентна зміні ентальпії у будь-якому процесі в цьому інтервалі температур.

Схему енергобалансу процесу наведено на рис. 4.2, в.

3. Ізотермічний процес. В енергетичних установках, робоче тіло яких за властивостями близьке до ідеального газу, ізотермічні процеси практично відсутні. Однак, навіть наближена їх реалізація дозволяє значно підвищити ефективність багатьох енергомашин, тому розрахунок таких процесів представляє інтерес як оцінка гранично досяжних.

Теплоємність ізотермічного процесу $c_m = \delta q / dT = \pm \infty$ (знак “+” – відповідає підведенню теплоти до системи; знак “–” – відведенню теплоти від системи).

Цей процес проходить при $T = \text{const}$, тому рівняння стану буде:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const}; \quad p_2 / p_1 = v_2 / v_1 = \text{const}. \quad (4.36)$$

Співвідношення (4.36) є **законом Бойля–Маріотта**. Як бачимо, в ізотермічному процесі тиски і об’єми обернено пропорційні. В p – v -координатах ізотерма є рівнобічною гіперболою (рис. 4.3, а).

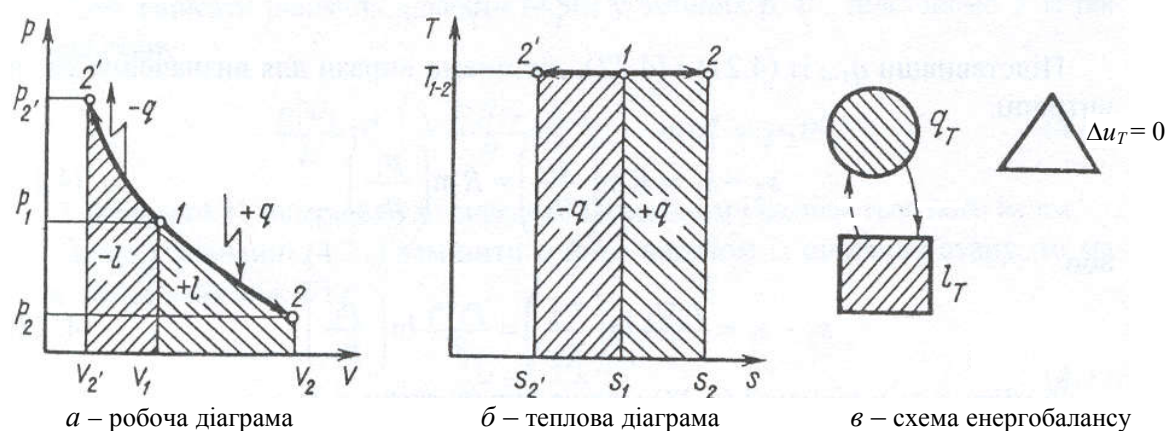


Рис. 4.3 – Графічне зображення ізотермічного процесу

Крутість ізотерми у p – v -координатах можна визначити із рівняння (4.36). Для цього диференціюємо його:

$$v dp + p dv = 0,$$

тоді

$$\text{tg} \alpha = \frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v}. \quad (4.37)$$

Рівняння першого закону термодинаміки для ізотермічного процесу:

$$\delta q = p dv; \quad q_{1-2} = \int_1^2 p dv. \quad (4.38)$$

У цьому процесі ($T = \text{const}$) зміна внутрішньої енергії $du = c_v dT = 0$ і ентальпії $dh = c_p dT = 0$, тобто процес відбувається одночасно при $u = \text{const}$ та $h = \text{const}$.

Вся підведена теплота у цьому процесі витрачається на виконання роботи.

Щодо виконання роботи, то ізотермічний процес є найбільш ефективним. З підведенням теплоти (процес 1–2) система розширюється і виконує додатну роботу. З відведенням теплоти система стискується і робота буде від’ємною. Виведемо вираз для обчислення роботи і кількості теплоти, використавши формулу (4.38):

$$q_{1-2} = l_{1-2} = \int_1^2 p dv = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.39)$$

Використовуючи рівняння Клапейрона, роботу і кількість теплоти можна знайти за формулою:

$$q_{1-2} = l_{1-2} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4.40)$$

або

$$q_{1-2} = l_{1-2} = p_2 v_2 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_2 v_2 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.41)$$

Через те, що теплоємність в ізотермічному процесі не має числового значення ($c_m = \pm\infty$), то неможливо визначити кількість теплоти за теплоємністю.

Роботу і кількість теплоти визначають також за ентропією:

$$q_{1-2} = \int_1^2 T ds = T(s_2 - s_1). \quad (4.42)$$

На T – s -координатах ізотерма зображається прямою, паралельною осі абсцис (див. рис. 4.3, б). З підведенням теплоти (лінія 1–2) $\delta q > 0$ і ентропія зростає ($ds > 0$), з відведенням – $\delta q < 0$ і ентропія зменшується ($ds < 0$).

Площа під кривою процесу відповідає кількості теплоти процесу. Зміну ентропії можна розрахувати наступним чином:

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{q_{1-2}}{T}. \quad (4.43)$$

Підставивши q_{1-2} із (4.38) та (4.39), дістанемо вирази для визначення зміни ентропії:

$$s_2 - s_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4.44)$$

або

$$s_2 - s_1 = \frac{p_1 v_1}{T} \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1 v_1}{T} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.45)$$

Замість $p_1 v_1$ у рівнянні (4.45) можна використати $p_2 v_2$.

Схему енергобалансу ізотермічного процесу показано на рис. 4.3, в.

4. Адіабатний процес. Цей процес відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем ($\delta q = 0$). На практиці “абсолютно адіабатних” процесів не спостерігається, але процеси достатньо близькі до таких, мають значне поширення. За реальних умов адіабатним можна вважати процес, який проходить в обладнанні з ідеальною теплоізоляцією

або коли процес відбувається досить швидко, і система не встигає обмінятися теплотою з навколишнім середовищем.

Зазначимо, що для здійснення адіабатного процесу необхідно одночасне виконання двох умов: $q = 0$ та $\delta q = 0$, причому перша умова є необхідною, а друга – і необхідною, і достатньою.

Перший закон термодинаміки у цьому випадку буде мати вигляд:

$$0 = du + \delta l, \quad du = -\delta l, \quad -du = \delta l, \quad (4.46)$$

тобто в адіабатному процесі система виконує роботу завдяки зменшенню внутрішньої енергії, а коли підводиться зовнішня робота, то внутрішня енергія системи збільшується.

Теплоємність адіабатного процесу: $c_q = \delta q / dT = 0$.

Складемо рівняння процесу. Для цього підставимо вирази для du та δl у рівняння (4.46) і дістанемо:

$$c_v dT + p dv = 0; \quad c_v dT + \frac{RT}{v} du = 0.$$

Розділивши змінні, інтегруємо цей вираз при постійній теплоємності c_v :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}; \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{c_p - c_v}{c_v} \ln \frac{v_2}{v_1} = -(k-1) \ln \frac{v_2}{v_1},$$

де $k = c_p / c_v$ – **показник адіабати**. Для більшості технічних газів у тій області, де вони попадають під дію рівняння Клапейрона–Менделєєва, теплоємності c_p та c_v помітно змінюються із температурою, але їх відношення від неї практично не залежить.

Після потенціювання дістанемо рівняння адіабати:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}; \quad T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}. \quad (4.47)$$

Щоб записати рівняння адіабати (4.47) у змінних p та v , підставимо T із рівняння стану:

$$\frac{p_1 v_1}{R} v_1^{k-1} = \frac{p_2 v_2}{R} v_2^{k-1}; \quad p_1 v_1^k = p_2 v_2^k = \text{const}. \quad (4.48)$$

Рівняння (4.48) вперше було виведено Пуассоном і називається його ім'ям.

Якщо в рівнянні (4.48) замінити об'єм його виразом із рівняння стану, то матимемо зв'язок між температурою та тиском:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (4.49)$$

У p – v -координатах рівняння адіабати зображається нерівнобічною гіперболою (див. рис. 4.4, а). Оскільки $k > 1$, то адіабата змінюється стрімкіше, ніж ізотерма. При адіабатному розширенні тиск падає швидше, ніж у випадку ізотермічного процесу.

Питому роботу розширення і зміну внутрішньої енергії можна визначити із (4.46):

$$l_{1-2} = -\Delta u_{2-1} = \Delta u_{1-2} = u_1 - u_2 = -c_v (T_2 - T_1) = c_v (T_1 - T_2). \quad (4.50)$$

З урахуванням залежності теплоємності від температури вираз (4.50) для визначення l_{1-2} та Δu_{1-2} запишеться наступним чином:

$$l_{1-2} = \Delta u_{1-2} = \bar{c}_v \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_1 - T_2). \quad (4.51)$$

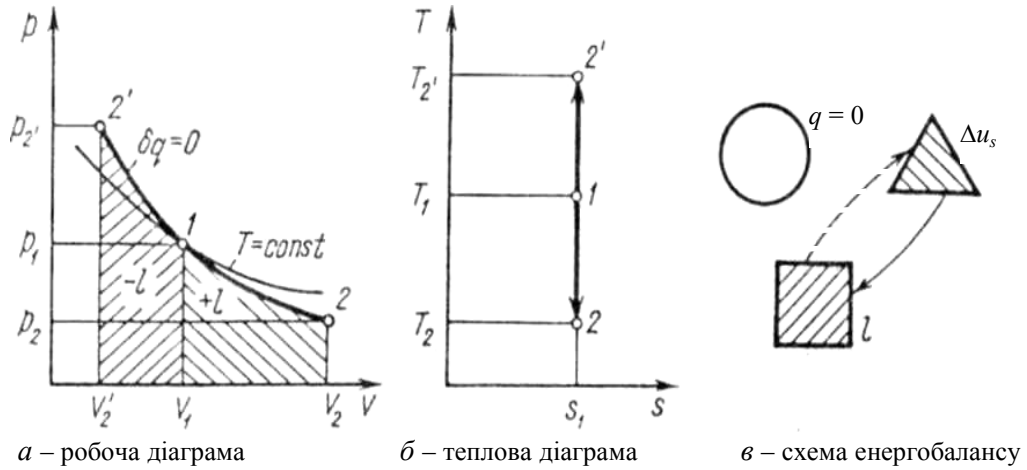


Рис. 4.4 – Графічне зображення адиабатного процесу

Для газу масою m , кг або об'ємом V_n , м³, вираз (4.50) матиме вигляд:

$$L_{1-2} = mc_v(T_1 - T_2) = V_n c'_v(T_1 - T_2). \quad (4.52)$$

Вираз (4.50) можна записати в змінних p та v . Для цього помножимо і розділимо його на $R = c_p - c_v$:

$$l_{1-2} = \frac{c_v R}{c_p - c_v} (T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1} (RT_1 - RT_2) = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left(1 - \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} \right) =$$

$$\frac{p_1 v_1}{k-1} \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \left[\frac{p_1}{p_2} \right]^{\frac{1}{k}} \right) = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left(1 - \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{k-1}{k}} \right) = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left(1 - \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^{k-1} \right). \quad (4.53)$$

Рівняння (4.53) для оцінки питомої роботи передбачає незалежність показника k від температури. Досвід показує, що при невисоких температурах k є постійною величиною і для двохатомних газів $k = 1,4$. Однак, з підвищенням температури показник k зменшується. Для двохатомних газів у межах 0 – 2000 °С показник адиабати можна визначити за емпіричною формулою:

$$k = 1,4 - 0,5 \cdot 10^{-4} t. \quad (4.54)$$

Для визначення роботи m , кг газу, в формулі (4.53) треба питомий об'єм v замінити загальним об'ємом:

$$L_{1-2} = \frac{1}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left(1 - \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{k-1}{k}} \right) = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left(1 - \left[\frac{V_1}{V_2} \right]^{k-1} \right). \quad (4.55)$$

Оскільки в адіабатному процесі $\delta q = 0$, то його теплоємність $c = \delta q/dt = 0$. Зміна ентропії $ds = 0$, то $s = \text{const}$, тому рівноважний адіабатний процес ще називають **ізо-ентронійним**.

При розширенні по ізотермі внутрішня енергія залишається постійною, а при розширенні по адіабаті зовнішня робота здійснюється за рахунок зменшення внутрішньої енергії, тому температура зменшується. Таким чином, якщо з однієї точки будуть виходити ізотерми та адіабати, то в p - v -координатах при розширенні адіабати будуть розташовуватись нижче ізотерми, а при стисненні – навпаки, адіабата буде розташовуватись вище ізотерми. На рис. 4.5, для порівняння, наведені в p - v - та T - s -координатах сумісне розташування графіків термодинамічних процесів, де лінія 1-2 – процеси розширення, 1-3 – процеси стиснення.

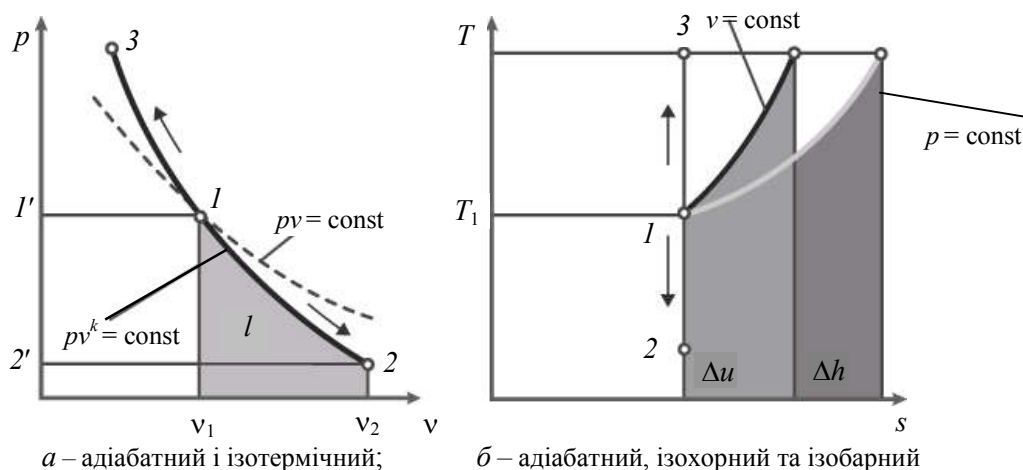


Рис. 4.5 – Сумісне розміщення графіків процесів у різних координатах

Для зручності подальшого аналізу процесів з ідеальним газом зведемо основні закономірності для часткових випадків політропних процесів у таблицю 4.1.

Таблиця 4.1 – Основні характеристики ізопроектів в ідеальних газах

Процес	Ізохорний	Ізобарний	Ізотермічний	Адіабатний
Умова протікання	$v = \text{const}$	$p = \text{const}$	$T = \text{const}$	$\delta Q = 0$
Зв'язок між параметрами стану	$\frac{p}{T} = \text{const}$	$\frac{v}{T} = \text{const}$	$pv = \text{const}$	$pv^k = \text{const}$
Робота	$\delta l = 0$	$\delta l = p dv$ $L = p(v_2 - v_1)$	$\delta l = p dv$ $L = mRT \ln \frac{v_2}{v_1}$	$\delta l = p dv = -du$ $L = -\delta U =$ $= mc_v(T_1 - T_2)$
Кількість теплоти	$\delta q = c_v dT$	$\delta q = c_p dT$	$\delta q = \delta l$	$\delta q = 0$
Зміна внутрішньої енергії	$du = \delta q$	$du = c_v dT$	$du = 0$	$du = -\delta l = c_v dT$
Зміна ентропії	$\Delta s = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta s = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta s = R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$	$\Delta s = 0$
Теплоємність	$c_v = \frac{R}{k-1}$	$c_p = \frac{k}{k-1} R$	$c_T = \infty$	$c_{ad} = 0$

4.3. Політропні процеси: показник, рівняння, теплоємність, часткові випадки

Раніш проаналізовані процеси, мають певні ознаки: ізохорний – постійний об'єм, ізобарний – постійний тиск, ізотермічний – постійну температуру, адіабатний – відсутність теплообміну між системою і навколишнім середовищем. Але разом з ними можна представити ще безмежну кількість процесів, у яких є інші постійні характеристики. Домовились дозволити термодинамічний процес ідеального газу, в якому теплоємність є постійна, називати політропним, а графік процесу – політропою. Ці процеси названі за поєднанням грецьких слів: πολυζ – багато, численний і τροπή – поворот, перетворення. Іншими словами, політропний – це багатотвірний, багатоваріантний процес, пов'язаний з перетворенням енергії і передачею її в різних формах роботи та теплоти. Усі розглянуті раніш процеси – часткові випадки політропних (якщо прийняти, що в них виконується умова $c_x = \text{const}$).

Розглянемо окремі особливості та проведемо аналіз політропного процесу.

1. Показник і рівняння політропного процесу. Рівняння політропного процесу можна отримати з рівняння першого закону термодинаміки для ідеального газу:

$$dq = du + pdv, \quad (4.56)$$

$$dq = dh - vdp. \quad (4.57)$$

Оскільки $du = c_v dT$, $dh = c_p dT$, $dq = c_n dT$, то отримуємо наступні вирази першого закону термодинаміки:

$$c_n dT = c_v dT + pdv \quad (\text{перша форма запису}); \quad (4.58)$$

$$c_n dT = c_p dT - vdp \quad (\text{друга форма запису}). \quad (4.59)$$

Перетворимо останні вирази таким чином:

$$(c_n - c_v)dT = pdv, \quad (4.60)$$

$$(c_n - c_p)dT = -vdp. \quad (4.61)$$

Розділимо другий вираз на перший:

$$\frac{c_n - c_p}{c_n - c_v} = -\frac{vdp}{pdv}. \quad (4.62)$$

Співвідношення $\frac{c_n - c_p}{c_n - c_v} = n$ носить назву **показник політропи**.

Таким чином, отримуємо:

$$n = -\frac{vdp}{pdv} \quad (4.63)$$

або **диференціальне рівняння політропи**:

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dv}{v} = 0. \quad (4.64)$$

Інтегруючи останній вираз, отримаємо:

$$\int \frac{dp}{p} + \int n \frac{dv}{v} = 0, \quad (4.65)$$

$$\ln p + n \ln v = \text{const}. \quad (4.66)$$

Виконаємо операцію потенціювання:

$$pv^n = \text{const} . \quad (4.67)$$

Це рівняння політропного процесу, яке у загальному випадку відрізняється від рівняння адіабати тільки показником степеня. Однак, слід зауважити, що показник адіабати k є величиною змінною, тоді як показник політропи є постійним для конкретного процесу і залежно від його характеру може змінюватись від $-\infty$ до $+\infty$. Політропний процес – це узагальнюючий процес. При $n = 0$ він перетворюється в ізобарний ($p = \text{const}$), $n = 1$ – ізотермічний ($pv = \text{const}$), $n = \pm \infty$ – ізохорний ($v = \text{const}$), $n = k$ – адіабатний процес ($pv^k = \text{const}$).

Із визначення політропного процесу випливає, що ізохорний, ізобарний і адіабатний процеси, якщо вони здійснюються при постійній теплоємності є частковими випадками політропного процесу.

2. Теплоємність політропного процесу. Кількість теплоти в термодинамічному процесі визначається із означення теплоємності і дорівнює $q_n = c_n(T_2 - T_1)$.

Вираз для теплоємності в політропному процесі отримаємо із співвідношення (4.62):

$$c_n = c_v \frac{n - k}{n - 1} = \frac{c_v}{\varphi} . \quad (4.68)$$

Якщо c_v , k та n постійні, то величина c_n також є постійною для конкретного процесу. Таким чином, можна дати ще одне визначення політропного процесу.



Політропний процес – це процес зміни стану термодинамічного робочого тіла, що протікає при постійній теплоємності.

Політропний процес, як уже зазначалося, має узагальнюючий характер і охоплює всю сукупність термодинамічних процесів. Дійсно, для ізохорного процесу $n = \pm \infty$. Підставивши n у (4.68), маємо $c_n = c_v$. Виконавши цю дію для ізобарного процесу при $n = 0$, отримаємо $c_n = c_p$; для ізотермічного – при $n = 1$ теплоємність $c_n = \infty$ і для адіабатного – при $n = k$, а $c_n = 0$.

Для наочності ці співвідношення наведені у табличній формі.

Процес	Показник політропи n	Теплоємність c	Коефіцієнт розгалуження теплоти, що іде на зміну:	
			внутрішньої енергії φ	виконання роботи $\psi = 1 - \varphi$
Ізохорний	$\pm \infty$	c_v	1	0
Ізобарний	0	c_p	$\frac{1}{k}$	$1 - \frac{1}{k}$
Ізотермічний	1	∞	0	1
Адіабатний	k	0	–	–
Політропний	n	$c_v \frac{n - k}{n - 1}$	$\frac{n - 1}{n - k}$	$\frac{1 - k}{n - k}$

Зобразимо залежність $c_n = f(n)$ графічно (див. рис. 4.6). Як бачимо, теплоємність газів залежить від показника політропи n і є характеристикою процесу взаємодії системи з навколишнім середовищем. Можна встановити три характерні зони зміни теплоємності:

- 1) $c_n > c_v$, при $n < 1$;
- 2) $c_n < 0$, при $1 < n < k$;
- 3) $0 < c_n < c_v$, при $n > k$.

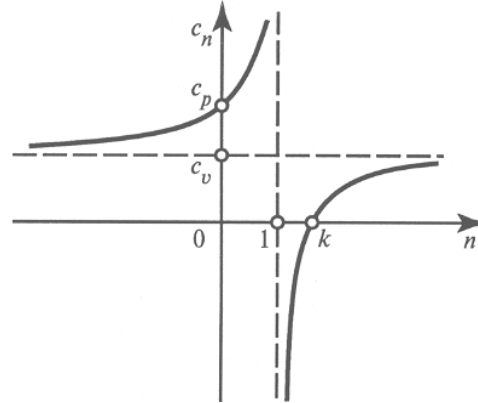


Рис. 4.6 – Залежність теплоємності політропного процесу від показника політропи

Для другої групи політропних процесів, які лежать між ізотермою і адіабатою, теплоємність є від'ємною величиною. Пояснюється це тим, що у цих процесах газ виконує роботу, яка перевищує кількість підведеної теплоти $l_{1-2} > q_{1-2}$, тобто на роботу також витрачається частина внутрішньої енергії і система охолоджується ($dT < 0$). Виходячи з поняття теплоємності $c = (dq/dT)_n$, бачимо, що чисельник і знаменник мають різні знаки, тобто теплоємність процесу є від'ємною величиною.

3. Дослідження політропного процесу

1. Записуємо рівняння політропного процесу $p v^n = \text{const}$.
2. Встановлюємо зв'язок між основними параметрами процесу в початковому і кінцевому станах:

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n, \quad (4.69)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^n. \quad (4.70)$$

Запишемо рівняння стану для початкової 1 та кінцевої 2 точок процесу:

$$p_1 v_1 = R T_1, \quad (4.71)$$

$$p_2 v_2 = R T_2. \quad (4.72)$$

Розділимо друге рівняння на перше:

$$\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} = \frac{R T_2}{R T_1} \quad (4.73)$$

і тоді отримаємо

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.74)$$

Замість p_1/p_2 підставимо $(v_2/v_1)^n$, отримаємо:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^n \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.75)$$

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-n} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.76)$$

Повернемося знову до рівняння $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}$.

У цьому рівнянні замість v_2/v_1 підставимо $(p_1/p_2)^{\frac{1}{n}}$. У результаті отримаємо:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{n}} = \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.77)$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{n}-1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.78)$$

Співвідношення (4.78) буде досить часто використовуватися у різних термодинамічних перетвореннях.

3. Визначаємо зміну внутрішньої енергії:

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1). \quad (4.79)$$

4. Визначаємо роботу процесу $l = \int_1^2 p dv$. Оскільки $p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$, то

$$\begin{aligned} l &= p_1 v_1^n \int_1^2 \frac{dv}{v^n} = \frac{p_1 v_1^n}{1-n} v^{1-n} \Big|_1^2 = \frac{p_1 v_1^n}{1-n} (v_2^{1-n} - v_1^{1-n}) = \\ &= \frac{p_1 v_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{v_1^{n-1}} - \frac{1}{v_2^{n-1}} \right) = \frac{1}{n-1} \left(\frac{p_1 v_1^n}{v_1^{n-1}} - \frac{p_2 v_2^n}{v_2^{n-1}} \right) = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \\ &= \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{RT}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \end{aligned} \quad (4.80)$$

5. Визначаємо теплоту процесу:

$$q = \Delta u + l = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2), \quad (4.81)$$

або

$$q = c_n(T_2 - T_1), \quad (4.82)$$

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (4.83)$$

$$\text{де } n = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\ln \frac{v_1}{v_2}}, \quad k = \frac{c_p}{c_v}.$$

З урахуванням виразів (4.83) та (4.62) можна отримати зв'язок коефіцієнта розподілу теплоти та показника політропного процесу $\psi = \frac{n-1}{n-k}$.

6. Визначаємо зміну ентальпії:

$$\Delta h = c_p (T_2 - T_1). \quad (4.84)$$

7. Визначаємо зміну ентропії:

$$\Delta s = c_n \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.85)$$

8. Зобразимо процес у p - v - та T - s -координатах і подамо схему енергобалансу.

4.4. Зображення політропних процесів у p - v - та T - s -координатах. Схема енергобалансу

Для аналізу розташування політропних процесів, за різних значень показника n у p - v - та T - s -координатах, на діаграмах наносять криві часткових процесів, за якими можна визначати відносно розташування політроп, а також знайти знаки для q та Δu .

Виберемо деяку довільну точку O і через неї проведемо всі розглянуті раніше, криві часткових випадків політропних процесів, як в бік розширення, так і в бік стиснення. Побудови виконаємо в p - v - та T - s -координатах.

Усі процеси розширення або стиснення, залежно від енергообміну з навколишнім середовищем, прийнято ділити на три групи:

$$\text{I} - -\infty < n < 1; \quad \text{II} - k > n > 1; \quad \text{III} - +\infty > n > k.$$

Розглянемо, як змінюється внутрішня енергія газу у політропних процесах (рис. 4.7).

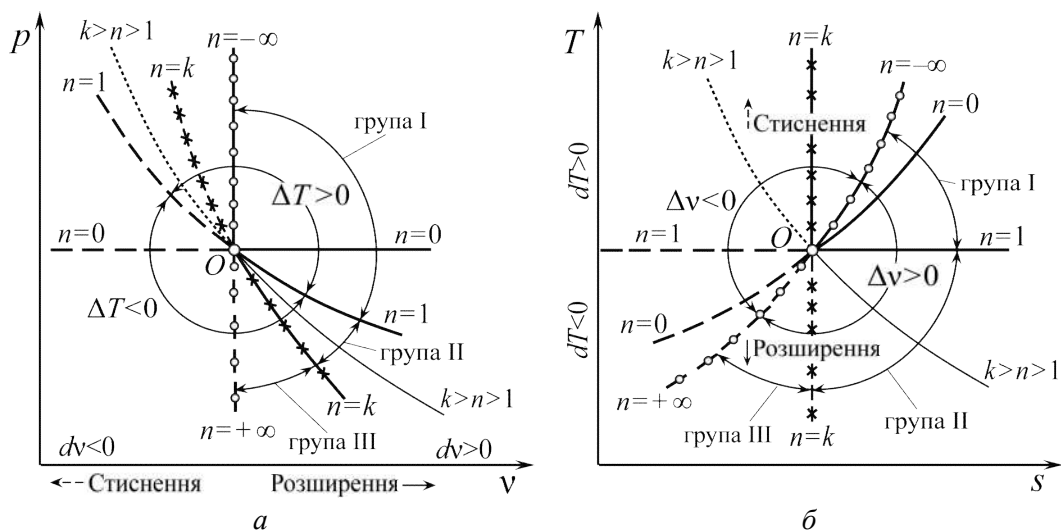


Рис. 4.7 – Зображення політропних процесів у p - v - та T - s -координатах

В ізотермічному процесі ($n = 1$) внутрішня енергія газу не змінюється ($u_1 = u_2$). В ізобарному процесі розширення ($n = 0$) внутрішня енергія збільшується. В ізохорному процесі з підведенням теплоти ($n = -\infty$) внутрішня енергія також зростає. Звідси можна зробити

висновок, що всі політропні процеси розширення, розташовані під ізотермою, для $n < 1$, а процеси стиснення для $n > 1$, відбуваються зі збільшенням внутрішньої енергії. Політропні процеси розширення, що розташовані під ізотермою при $n > 1$, а процеси стиснення при $n < 1$ навпаки відбуваються зі зменшенням внутрішньої енергії газу.

Розглянемо, як змінюється знак теплоти в політропних процесах (рис. 4.7, б). В адіабатному процесі теплота не підводиться і не відводиться. В ізотермічному ($n = 1$), ізобарному ($n = 0$) та ізохорному процесі ($n = -\infty$) теплота підводиться. Таким чином, всі політропні процеси розширення, що розташовані над адіабатою в межах $k > n > -\infty$, а процеси стиснення при $\infty > n > k$, проходять з підведенням теплоти. Процеси розширення при $\infty > n > k$, а процеси стиснення при $-\infty < n < k$ протікають з відведенням теплоти.

Процеси, розташовані між адіабатою і ізотермою, мають від'ємну теплоємність, оскільки знак δq та du в цих процесах різний. Оскільки $du = c_v dT$, то знак у du відповідає знаку у dT ($du > 0, dT > 0$ і $du < 0, dT < 0$). Тоді з виразу для теплоємності $c = \delta q/dT$ видно, що вона дійсно від'ємна. Практично це означає, що при підведенні теплоти в цих процесах температура зменшується, а при відведенні теплоти – збільшується.

У практиці теплотехнічних розрахунків показник політропи можна визначити у логарифмічних координатах. Якщо відомі координати двох будь-яких точок, то його можна визначити із рівняння політропи графічним методом. Логарифмуючи рівняння політропи $p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n$, отримаємо:

$$n = \frac{\lg(p_1/p_2)}{\lg(v_2/v_1)} = \frac{\lg p_1 - \lg p_2}{\lg v_2 - \lg v_1} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (4.86)$$

$$\lg p + n \lg v = \text{const.}$$

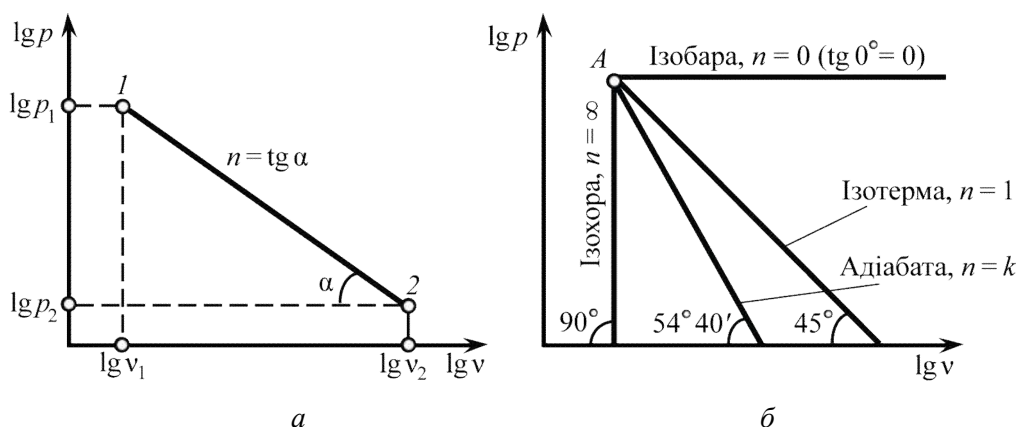


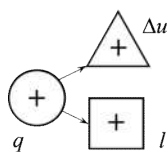
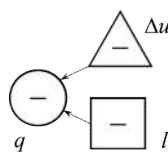
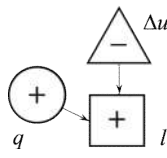
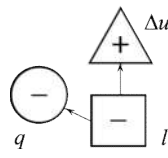
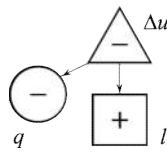
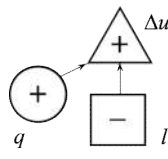
Рис. 4.8 – До визначення показника політропи у логарифмічних координатах

Якщо нанести криву процесу на логарифмічну p – v –діаграму (рис. 4.8, а), де ця крива спрямована, можна легко знайти величину показника n для неї (див. формулу (4.86)).

З цього рівняння дістанемо, що $n = \lg p / \lg v = \operatorname{tg} \alpha$, де α – кут нахилу в логарифмічних координатах. Таким чином, всі політропи в логарифмічній системі координат зображають прямим лініями: кут α визначає показник політропи n і навпаки. На рис. 4.8, б в такій системі нанесені ізобара ($\alpha = 0^\circ$), ізохора ($\alpha = 90^\circ$), ізотерма ($\alpha = 45^\circ$) і адіабата ($\alpha > 45^\circ$), які проходять через точку А.

Узагальнені результати дослідження політропних процесів для більш якісного унаочнення наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Особливості політропних процесів

Група	Діапазон зміни показника політропи	Зміна внутрішньої енергії		Теплота процесу		Теплоємність процесу	Схема енергобалансу для процесів	
		P*	C	P	C		Розширення	Стиснення
I	$-\infty < n < 1$	$\Delta u > 0$	$\Delta u < 0$	$q > 0$	$q < 0$	$c_n > 0$		
II	$k > n > 1$	$\Delta u < 0$	$\Delta u > 0$	$q > 0$	$q < 0$	$c_n < 0$		
III	$+\infty > n > k$	$\Delta u < 0$	$\Delta u > 0$	$q < 0$	$q > 0$	$c_n > 0$		

Примітка. *P – процеси розширення; C – процеси стиснення.

4.5. Відмінності реального газу від ідеального

Рівняння стану $pv = RT$, яке називають рівнянням Клапейрона, і яке отримане на основі теоретичних положень кінетичної теорії газів, справедливе тільки для **ідеальних газів**, тобто для таких газів, в яких відсутні молекулярні сили взаємодії, а об'єм, який займають молекули, гранично малий порівняно з об'ємом газу.



Ідеальним називається газ, у якого діаметр частинок (молекул) і потенціал міжмолекулярної взаємодії дорівнюють нулю.

У випадку невиконання хоча би однієї з цих умов, газ вважається **реальним**.

В природі ідеальних газів немає, тому закономірно, що всі реальні гази дають більші чи менші відхилення від рівняння стану ідеальних газів або законів Бойля–Маріотта та Гей-Люссака, поєднанням яких воно виступає.

Наведемо додатково також деякі коментарі щодо таких понять, як **частинка** та **потенціал міжмолекулярної взаємодії**.

Під терміном “частинка” у подальшому ми будемо розуміти атоми, іони, молекули, вільні електрони. Сили взаємодії між частинками можуть мати механічну, електричну, магнітну або гравітаційну природу. Зокрема, міжмолекулярні і міжатомні сили поділяють на:

- **кулонівські** – сили, що виникають між іонізованими молекулами;
- **магнітні** – що діють між феромагнітними, діамагнітними або парамагнітними молекулами, наприклад, між молекулами кисню;
- **короткодійні** (валентні) – що приводять до утворення нових хімічних сполук;

• **ван-дер-ваальсові** – що проявляються між нейтральними частинками у процесах конденсації, розчинення, в'язкості, утворення кластерів, при стисненні газів. Ван-дер-ваальсові сили додатково поділяють на чотири типи слабких електромагнітних взаємодій:

- **орієнтаційні** (між частинками, які мають постійний дипольний момент);
- **індукційні** (між дипольними чи нейтральними та зарядженими частинками);
- **дисперсійні** (сили між будь-якими частинками, що виникають під впливом миттєвого та наведеного електромагнітного випромінювання, з різною довжиною хвиль);
- **резонансні** (між частинками, які знаходяться в однаковому квантовому стані).

Для всіх цих перерахованих видів взаємодій, характерним є потенціальна енергія (потенціал міжмолекулярної взаємодії) та сили (притягання або відштовхування) між частинками, які залежать від відстані r між їх центрами і виступають градієнтом потенціалу.

Потенціал і сили взаємодії визначаються шляхом усереднення за всіма можливими взаємними розташуваннями частинок, з урахуванням їх теплового руху. Також потрібно врахувати, що в загальному випадку, навіть між двома окремими частинками можуть виникати декілька типів взаємодій, тому на практиці використовують спрощені залежності, серед яких найбільш часто вживаною є **потенціал взаємодії Леннарда-Джонса**:

$$U(r) = 4\epsilon_{\text{пот}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.89)$$

де $\epsilon_{\text{пот}}$ – максимальна енергія притягання ($-\epsilon_{\text{пот}}$ – глибина потенціальної ями); σ – відстань, на якій енергія взаємодії дорівнює нулю; r – відстань між центрами молекул.

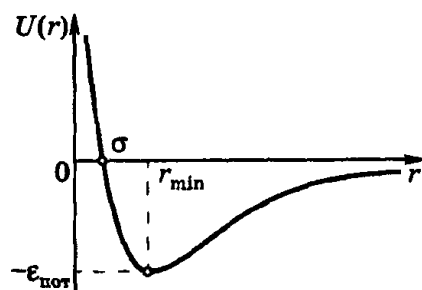


Рис. 4.9 – Характерний вигляд потенціалу Леннарда-Джонса

Ця модель достатньо реалістично передає фактичну взаємодію сферичних неполярних молекул і тому широко використовується у розрахунках.

Залежність (4.89) показує, що при великих відстанях між центрами частинок (у межах $\sim 10^{-9}$ м) діють сили притягання, які збувають із збільшенням відстані, а на малих ($\sim 10^{-10}$ м) – сили відштовхування, які зменшуються із збільшенням відстані, при чому значно швидше, ніж сили притягання (див. ліву частину графіка на рис. 4.9).

Чисельні значення цих параметрів для поширених у теплотехніці газів, наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Енергія притягання та діаметр молекул деяких реальних газів

Газ	He	H ₂	Ar	Повітря	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	NO
$\epsilon_{\text{пот}} \times 10^{-23}$, Дж	14,10	45,95	171,1	133,9	126,3	155,9	121,4	262,2	164,2
$\sigma \times 10^{-10}$, м	2,576	2,968	3,418	3,617	3,681	3,433	3,541	3,996	3,470

Найбільш проста модель взаємодії реалізується між частинками ідеального газу, у якого діаметр частинок і потенціал взаємодії рівні нулю, тобто міжмолекулярні сили відсутні, а взаємодія є результатом механічних співударів між абсолютно пружними кулями. Реальний газ за своїми властивостями тим ближче до ідеального, чим менша його густина. Відхилення реальних газів від властивостей ідеального газу, в цілому збільшуються з пониженням температури та зростанням тиску. Однак для параметрів якими оперує практична теплотехніка, відхиленнями від ідеальності можна знехтувати.

Як відомо із фізики, всі реальні гази шляхом охолодження нижче, так званої критичної температури $t_{\text{кр}}$, існування якої доказано Д.І. Менделєєвим, і одночасного стиснення,

можуть бути переведені в рідкий стан; іншими словами, реальні гази виступають перегрітою парою певних рідин. У рідинах молекулярні сили взаємодії досить значні, тому чим ближче газ до переходу в рідинний стан, тим більше його відхилення від властивостей ідеального газу і навпаки – відхід від рідинної фази наближає його до характеристик ідеального газу. Однак сам факт встановлення законів Бойля–Маріотта та Гей-Люссака чисто експериментальним шляхом свідчить про те, що в багатьох випадках реальні гази можуть бути близькі до ідеального стану. Так, наприклад, до них можна віднести усі двохатомні гази, а саме: водень, азот, кисень, повітря, окис вуглецю (CO), які в умовах їх практичного використання в теплотехніці зазвичай досить далекі від рідкої фази, оскільки їх критична температура значно нижча 0 °C (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Температура зрідження деяких реальних газів

Газ	H ₂	N ₂	CO	Повітря	O ₂
Критична температура, °C	–242	–147,1	–141	–140,6	–118,8

Для опису властивостей реальних газів використовуються різні рівняння, найбільш відомим серед яких є рівняння Ван-дер-Ваальса у різних модифікаціях і яке хронологічно було запропоновано одним із перших, рівняння Вукаловича–Новікова (1939 р.), рівняння Майєра–Боголюбова та багато інших. Складність теоретичного опису поведінки реальних газів привела вчених до думки надавати експериментальні дані у так званій віріальній формі, тобто без розкриття фізичної суті процесу. Загальне рівняння стану у формі віріального ряду вперше було запропоновано у 1901 р. Х. Камерлінг-Оннесом:

$$pv = A_0 + A_1/v + A_2/v^2 + A_3/v^3 + \dots, \quad (4.90)$$

де A_0, A_1, A_2, A_3 – віріальні коефіцієнти, що є функціями температури.

Контрольні питання

1. Дайте визначення термодинамічних процесів (ізохорного, ізобарного, ізотермічного, адіабатного, політропного).
2. Нанесіть зображення часткових термодинамічних процесів в p – v - та T – s -координатах.
3. Поясніть, чому температура газу збільшується при його розширенні в ізобарному процесі.
4. Як довести, що теплота в ізобарному процесі дорівнює зміні ентальпії?
5. Чому в адіабатному процесі при розширенні газу його температура зменшується?
6. При якій умові основні процеси ідеального газу будуть політропними?
7. Які значення приймає показник політропи для основних процесів?
8. У яких політропних процесах і чому теплоємність буде від'ємною? Що це значить?
9. У яких співвідношеннях теплота ізобарного процесу розподіляється на роботу і зміну внутрішньої енергії?
10. Що таке показник адіабати?
11. За якої умови основні процеси ідеального газу будуть політропними?
12. У яких політропних процесах внутрішня енергія зменшується і в яких збільшується? Покажіть це на p – v -діаграмі.
13. Наведіть графік залежності теплоємності політропних процесів від показника n та поясніть хід кривої.
14. Порівняйте ізотермічний та адіабатний процеси на p – v -діаграмі.
15. У чому полягають особливості ізохорного та ізобарного процесів? Порівняйте ці процеси на T – s -діаграмі.

5. ДРУГИЙ ТА ТРЕТІЙ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ

- Коловий процес (цикл), основні визначення та характеристики
- Сутність і формулювання другого закону термодинаміки
- Різновиди циклу Карно, їх ефективність. Середньоінтегральна термодинамічна температура
- Математичний вираз другого закону термодинаміки.
Зміна ентропії: термодинамічний і фізичний зміст
- Третій закон термодинаміки

5.1. Коловий процес (цикл), основні визначення та характеристики

При однократному розширенні, газ здійснює певну і незначну кількість роботи, оскільки через деякий час його температура та тиск зрівнюється з параметрами навколишнього середовища, і щоб повторно одержати роботу, газ стисненням, необхідно повернути у початковий стан. Отже, для безперервного отримання роботи, розімкнені термодинамічні процеси непридатні. Робоче тіло має здійснювати коловий процес, внаслідок якого всі його параметри і функції стану змінюються таким чином, щоб в кінці цього процесу набуті початкових значень. Такі процеси в p - v - та T - s -координатах зображають замкненими кривими (рис. 5.1, а, б) і вони мають назву **цикли**.

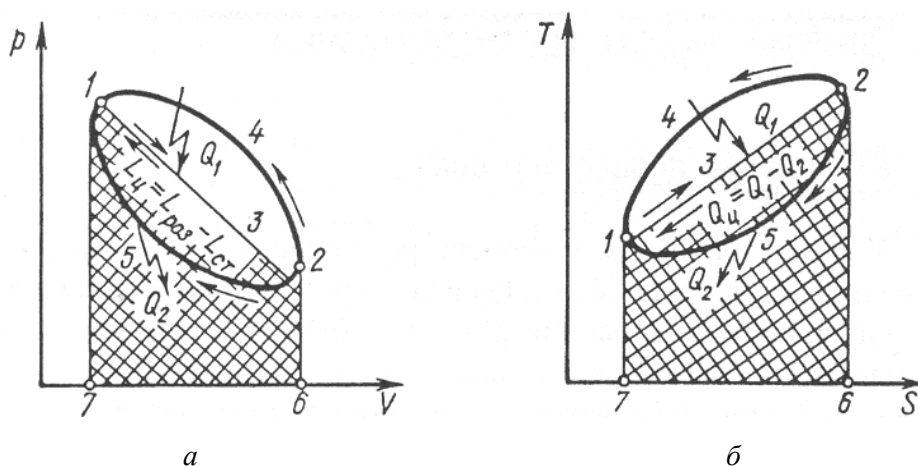


Рис. 5.1 – Графічне зображення колового процесу (циклу)

Припустимо, що з підведенням деякої кількості теплоти Q_1 робоче тіло розширюється вздовж лінії 1-3-2. При цьому виконується робота, яка еквівалентна площі 1-3-2-6-7-1 (рис. 5.1, а). Повернення системи в початковий стан можна забезпечити відведенням теплоти, яке можна здійснити трьома шляхами:

1. Крива стиснення 2–3–1 збігається з кривою розширення. У цьому випадку додатна робота розширення відповідає від’ємній роботі стиснення, а сумарна робота циклу дорівнює нулю.

2. Крива стиснення 2–4–1 розташована над кривою розширення. У цьому випадку робота стиснення дорівнює площі 2–4–1–7–6–2 і буде більшою за роботу розширення.

3. Крива стиснення 2–5–1 лежить під кривою розширення і тоді виграш у роботі буде дорівнювати площі 1–3–2–5–1.

Отже, процес розширення потрібно здійснювати вздовж шляху, який відрізняється від шляху стиснення, інакше додатна робота розширення буде відповідати від’ємній роботі стиснення (у розрахунку на 1 кг робочого тіла):

$$l_{роз} = \int_{v_1}^{v_2} p dv = l_{см} = \int_{v_2}^{v_1} p dv,$$

а сумарна робота циклу при цьому дорівнювати нулю. Таким чином, щоб одержати додатну сумарну роботу, процес розширення має проходити за більш високих тисків, ніж процес стиснення.

Кількість підведеної в процесі розширення теплоти еквівалентна площі 1–3–2–6–7–1 (рис. 5.1, б), а сам процес відбувається із збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$). Щоб повернути систему в початковий стан, потрібно відвести деяку кількість теплоти Q_2 , внаслідок чого ентропія системи зменшується ($\Delta S < 0$). Кількість теплоти, що перетворюється у циклі в роботу, дорівнює $Q_u = Q_1 - Q_2$. Кількість відведеної теплоти Q_2 також залежить від форми шляху, яким система повертається у початковий стан. Якщо система повертається за кривою 2–5–1, то $Q_2 < Q_1$, якщо за 2–3–1, то $Q_2 = Q_1$, а якщо за 2–4–1, то $Q_2 > Q_1$. У першому випадку в циклі одержують додатну роботу.

Проінтегруємо вираз першого закону термодинаміки для будь-якого циклу та для 1 кг робочого тіла (причому інтегрування буде здійснюватися по контуру циклу):

$$\oint \delta q = \oint du + \oint p dv. \quad (5.1)$$

Оскільки внутрішня енергія за визначенням є функцією стану, тоді $\oint du = 0$ і врахувавши, що $\oint dq = q_1 - |q_2| = q_u$, а $\oint p dv = l_{роз} - l_{см} = l_u$, то можна записати:

$$q_1 - |q_2| = l_u. \quad (5.2)$$

Як бачимо, в роботу перетворюється не вся теплота підведена ззовні до робочого тіла, а тільки різниця між підведеною і відведеною теплотою у навколишнє середовище.

Це рівняння, виражаючи перший закон термодинаміки кругового процесу, виступає тепловим балансом циклу. Із нього, зокрема, випливає, що робота циклу – це його площа як в p – v -, так і в T – s -координатах.

Залежно від призначення, розрізняють цикли **прямі** або **зворотні**. Прямими називаються цикли, які застосовують для одержання роботи за рахунок підведеної теплоти. Вони реалізуються у теплових машинах, із-за чого їх ще називають циклами двигунів або енергетичними. Зворотні цикли призначені для перенесення теплоти від холодних до гарячих тіл за рахунок виконання зовнішньої роботи (тобто робота зворотного циклу від’ємна, і для цих циклів лінія стиснення знаходиться вище лінії розширення). Їх ще називають холодильними, оскільки вони використовуються у холодильних машинах та теплових насосах.

Загальне зображення як прямих, так зворотних циклів у p – v - та в T – s -координатах наведено на рис. 5.2.

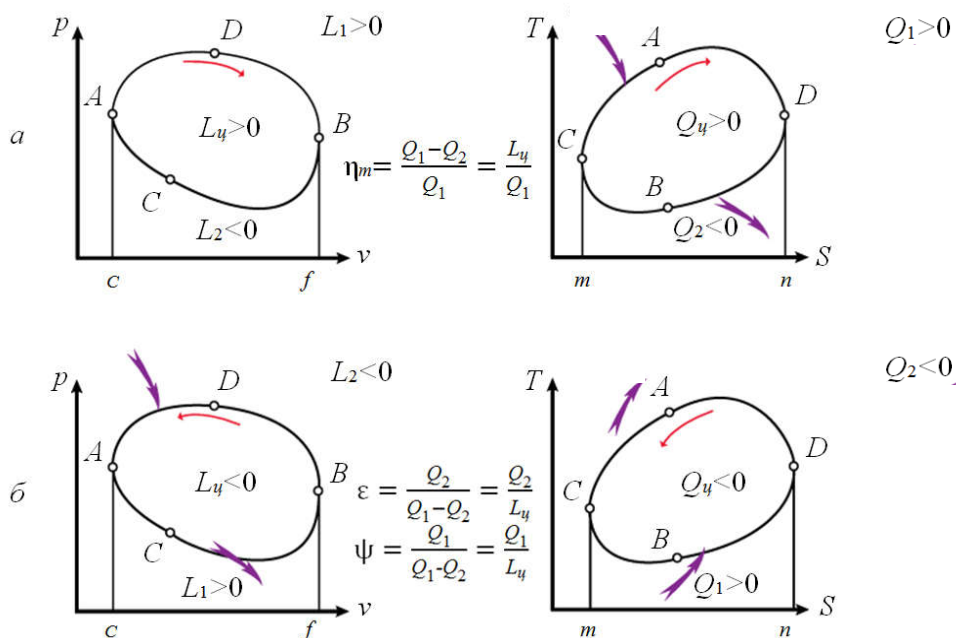


Рис. 5.2 – Загальне зображення прямих (а) і зворотних (б) термодинамічних циклів

Прямі цикли здійснюються за годинниковою стрілкою і для них $l_y > 0$. Для того, щоб це здійснити, треба мати джерело теплоти при високій температурі, яке передає робочому тілу теплоту q_1 та джерело з низькою температурою, куди відводиться теплота q_2 .

Система, від якої відводиться теплота q_1 , називається **тепловіддавачем** або **гарячим джерелом теплоти**, а якій віддається теплота q_2 – **теплоприймачем** або **холодним джерелом**. Гарячими джерелами є, як правило, хімічні реакції спалювання палива або внутрішньоядерні реакції, у якості холодного джерела досить часто використовується навколишнє середовище – атмосфера. Робочими тілами виступають газ або пара.

Як уже зазначалось, термодинамічні цикли знайшли практичне застосування у теплових машинах, оскільки вони дають можливість перетворювати теплоту в роботу (рис. 5.3, а, б) або переводити теплоту на більш високий потенціальний рівень.

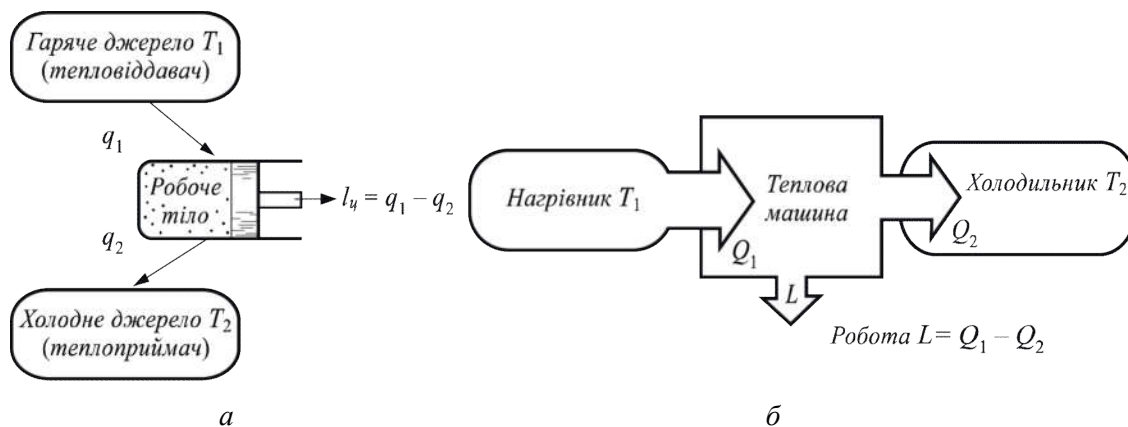


Рис. 5.3 – Термодинамічна схема теплової машини

Умови роботи теплової машини:

- вона повинна бути періодично-діючою, а зміна стану робочого тіла у ній має здійснюватись за круговим процесом;
- для здійснення кругового процесу необхідно мати верхні (гарячі) і нижні (холодні) джерела теплоти, які би мали різну температуру;
- щоб одержати максимальну роботу, треба здійснити оборотний цикл, де підведена теплота q_1 буде максимальна, а відведена q_2 – мінімальна. Для цього теплоту q_1 від тепловіддавача до робочого тіла слід передавати в оборотному процесі за нескінченно малою різницею температур (тобто в ізотермічному процесі). Віддачу теплоти q_2 від робочого тіла до теплоприймача слід здійснювати за таких самих умов;
- для того щоб забезпечити умови оборотності, процеси мають проходити з нескінченно малою швидкістю. Якщо температура робочого тіла змінюється в процесі теплообміну, то треба мати нескінченно велику кількість джерел теплоти з нескінченно малою різницею температур, а робоче тіло має послідовно контактувати з ними.

Як бачимо, серед них вказана така умова, як **оборотність** процесів. Якщо після прямого і зворотного процесів система повертається у вихідний стан і при цьому не відбувається енергетичних змін у навколишньому середовищі, то такі процеси називають **оборотними**. Якщо ж для повернення системи у вихідну точку необхідні додаткові затрати енергії, яка підводиться зовні, то процеси будуть **незворотними** або **необоротними**.

Виділяють внутрішню і зовнішню необоротність. Дію сил тертя, які зменшують роботу в процесах розширення і збільшують її при стисненні, пояснюють **внутрішньою необоротністю**. Передача теплоти від гарячих тіл до холодних, за кінцевої різниці температур, породжує **зовнішню необоротність**. При цьому в обох випадках ентропія системи збільшується. Незворотність завжди призводить до втрат енергії або до зниження працездатності термодинамічної системи. Тобто, дійсна робота буде менше ідеальної, коли процеси протікають обернено, але з іншого боку, без незворотності (або без нерівноважності початкового стану) система взагалі не зможе брати участь у передачі теплоти чи виконанні роботи – **працездатність рівноважної системи дорівнює нулю**. У цьому твердженні закладено глибокий фізичний зміст.

Розглянемо термодинамічні характеристики, що використовують для оцінки циклів.

1. Ефективність перетворення теплоти в роботу, або ступінь досконалості процесу теплової машини, характеризують **термічним коефіцієнтом корисної дії** (к.к.д.) η_m , під яким розуміють відношення кількості теплоти, що перетворилась у роботу, до кількості підведеної:

$$\eta_m = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{L_u}{Q_1} \quad (5.3)$$

або через питомі величини:

$$\eta_m = \frac{q_1 - |q_2|}{q_1} = 1 - \frac{|q_2|}{q_1} = \frac{l_u}{q_1} \quad (5.4)$$

Величина q_2 за абсолютним значенням завжди більша нуля, отже термічний коефіцієнт завжди менше одиниці. Чим більше значення η_m , тим досконаліший цикл, тим більше теплоти перетворюється у роботу. Однак, термічний коефіцієнт міг би дорівнювати одиниці лише за умови, що $q_1 = \infty$ або $q_2 = 0$, чого забезпечити неможливо. Слід зауважити, що назва η_m , як коефіцієнта корисної дії не є вдалою. Відведення теплоти q_2 до холодного джерела не є втратою, це плата за можливість повернути систему в початковий стан після здійснення роботи. Отже, термічний к.к.д. циклу характеризує тільки здатність теплоти

перетворюватися на роботу, тобто, є по суті коефіцієнтом перетворюваності теплоти у роботу в циклі.

2. У зворотному циклі (див. рис. 5.2, б), робота розширення робочого тіла відбувається за нижчих тисків і температур, ніж стиснення, а робота розширення менша роботи стиснення. Цикл можна здійснити, лише додатково виконавши зовнішню роботу.

У таких циклах змінюється напрям переходу теплоти. Так, теплота q_2 підводиться до робочого тіла від холодного джерела за низької температури. При цьому витрачається деяка зовнішня робота l_u , що перетворюється у внутрішню енергію робочого тіла і підвищує його температуру. Сумарна енергія робочого тіла віддається гарячому джерелу (навколишнє середовище) при більш високій температурі.

Отже, в циклі здійснюється передача теплоти q_2 від менш нагрітого до більш нагрітого тіла (змінюється енергетичний рівень). Із закону збереження енергії:

$$q_2 + l_u = q_1. \quad (5.5)$$

Як уже зазначалося, за такими циклами працюють холодильні установки. Ефективність циклу визначається **холодильним коефіцієнтом** ε , який чисельно дорівнює відношенню кількості теплоти, яка відбирається від холодного джерела q_2 , до витраченої роботи:

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l_u} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{1}{\eta_m} - 1. \quad (5.6)$$

Найбільш ефективним вважається такий зворотний цикл, коли за мінімальної витрати зовнішньої роботи відбирається найбільша кількість теплоти q_2 . Величина q_2 називається **питомою холодопродуктивністю**.

3. Установки, які працюють за зворотними циклами, ще за більш високих температур джерел теплоти, ніж у холодильних машинах, називають **тепловими насосами**. Вони застосовуються для підвищення потенціалу вторинних теплоносіїв, що потім використовують для опалення приміщень, у теплообмінних апаратах тощо. Економічність їх циклу характеризується коефіцієнтом перетворення теплоти або **опалювальним коефіцієнтом**:

$$\psi = \frac{q_1}{l_u} = \frac{q_2 - l_u}{l_u} = \varepsilon + 1. \quad (5.7)$$

5.2. Сутність і формулювання другого закону термодинаміки

Природним процесам властива направленість і незворотність. Розбити яйце і збити яєчно нескладно, але відновити сире яйце із яєчні неможливо. Запах з відкритого флакона одеколону наповнює кімнату, але назад у флакон його не збереш. І причина такої незворотності процесів криється у другому законі термодинаміки, який при всій його простоті є самим складним і досить часто неправильно трактованим законом класичної фізики.

Перший закон термодинаміки встановлює еквівалентність між різними видами енергії за умови їх взаємоперетворень у будь-якому процесі та кількісні співвідношення між ними. Однак закон нічого не говорить про особливості перетворення, які процеси можливі і в якому напрямку вони мали би проходити. Однак, як показує досвід, природні процеси є необоротними, нерівноважними і проходять завжди у певному напрямку – в бік досягнення більш стійкого рівноважного стану. Рівноважні стани імовірніші, тому всі природні процеси прямують до рівноваги, що характеризується рівністю температури і тиску системи з такими самими параметрами навколишнього середовища.

Другий закон термодинаміки – це закон про ентропію: функцію стану, яка в ізольованій системі залишається постійною, якщо відбуваються ідеальні процеси або зростає – при незворотних. Цей закон як би показує напрямок розвитку процесу. Так він “дозволяє” стрибок конденсації пари у відкритій адіабатній термодинамічній системі (у цьому випадку $ds > 0$) і “забороняє” стрибок випаровування рідини, оскільки при цьому $ds < 0$, тобто парова фаза може накопичуватись тільки поступово, а не стрибком.

Під час теплообміну теплота самочинно переходить від тіла з більшою температурою до тіла з меншою температурою, від більш високого потенціалу до більш низького, однак зворотний процес самочинно відбуватися не може. Для його здійснення потрібно виконати деяку роботу. Крім того, перетворення теплоти в роботу і навпаки мають свої специфічні особливості. Робота просто і повністю перетворюється в теплоту (завдяки силам тертя), і процес цей є необоротним. Щоб здійснити його, достатньо в навколишньому середовищі мати приймач теплоти. Однак, по-іншому відбувається перетворення теплоти в роботу. Її неможливо безпосередньо перетворювати у роботу лише охолодженням системи, для цього потрібно створити спеціальні умови. Перетворення теплоти в роботу в теплових машинах відбувається внаслідок передачі деякої кількості теплоти q_1 , від гарячого джерела робочому тілу, яке, розширюючись, виконує роботу. При цьому не вся теплота перетворюється в роботу. Крім цього, щоб повернути робоче тіло в початковий стан, необхідно від нього відвести деяку кількість теплоти q_2 . Узагальнюючи зазначене, сформулюємо такі твердження:

- самочинна передача енергії між двома системами у формі роботи відбувається за різних значень тиску і направлена від системи з більшим тиском до системи з меншим тиском;
- самочинна передача енергії між двома системами у формі теплоти відбувається за різних значень температури і направлена від системи з більшою температурою до системи з меншою температурою;
- при незворотній передачі енергії у формі роботи, певна частина її перетворюється у теплоту;
- при незворотній передачі енергії у формі теплоти, відбувається перетворення частини потенціально можливої роботи у теплоту;
- оскільки у незворотних процесах частина роботи перетворюється у теплоту, зміна ентропії у таких процесах завжди більша, ніж у зворотних.

Другий закон, так само, як і перший закон термодинаміки, є узагальненням практичного досвіду людства: критерієм достовірності цих законів є відсутність будь-яких процесів, в яких би вони порушувались. Ніяких інших доказів бути не може, це постулати, аксіоми, на яких побудована уся термодинаміка (але в цьому і їх слабкість та неоднозначність!).

Історично склалося так, що відправною точкою або базою для відкриття другого закону термодинаміки став аналіз конкретного несамодовільного явища, реалізація якого стала необхідністю для людини – перетворення теплоти в механічну роботу. Честь цього відкриття належить С. Карно, яке було встановлене ним при аналізі можливості створення ідеальної теплової машини.

На сьогодні існує значна кількість формулювань другого закону термодинаміки (більше 16-ти), які відображають різну ступінь узагальнення термодинамічних процесів, але найбільш відомими є формулювання таких вчених, як Саді Карно, Рудольфа Клаузіуса, Вільяма Томсона (Кельвін), Людвіга Больцмана, М. Смолуховського. Наведемо ці формулювання, які розташуємо у хронологічному порядку їх появи, відмітивши при цьому, що всі вони мають певний характер частковості.

1. Для отримання від теплоти роботи, необхідно мати різницю температур.

1а. Ніякий двигун не може перетворити теплоту в роботу зі стопроцентним ефектом.

(Саді Карно, 1824 р.)

2. Теплота не може самочинно переходити від менш нагрітих тіл до більш нагрітих або некомпенсований перехід теплоти від тіла з меншою температурою до тіла з більшою температурою неможливий.

2а. Неможлива передача теплоти від холодного тіла до теплого без компенсації.

(Рудольф Клаузіус, 1850 р.)

3. Теплоту будь-якого тіла неможливо перетворити в роботу, не виконуючи ніякої іншої дії, крім охолодження цього тіла.

(Вільям Томсон, лорд Кельвін, 1851 р.)

4. Неможливо створити вічний двигун (*perpetuum mobile*) другого роду.

(Уільям Освальд, 1888 р.)

Під вічним двигуном другого роду розуміють двигун, який міг би працювати з одним джерелом теплоти. Дійсно, якщо допустити, що двигун безперервної дії міг би працювати лише завдяки теплоті від охолодження тепловіддавача, то, використовуючи необмежені запаси теплоти в навколишньому середовищі (атмосфера, вода океанів), можна отримати практично необмежене джерело енергії, тобто вічний двигун.

Як показують розрахунки, енергії від охолодження води Світового океану лише на $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ достатньо на покриття потреб усіх країн Землі на 1700 років. З іншого боку, кількість теплоти, яку можна отримати від охолодження земної кулі на 1 K рівна $5 \cdot 10^{27}$ Дж. Для порівняння, у 2000 році світове споживання енергоресурсів склало $5 \cdot 10^{20}$ Дж, тобто воно було у 10 мільйонів раз менше. Однак все це є нездійсненим, оскільки за другим законом термодинаміки, для використання теплоти необмежених джерел потрібно мати теплоприймач з температурою, нижчою, ніж температура навколишнього середовища.

5. Всі процеси у навколишньому світі протікають від менш імовірного стану до більш імовірного стану.

5а. У замкнутій системі ентропія не може зменшуватись.

(Людвіг Больцман, 1872 р.)

Отже, виходячи з імовірності стану системи, другий закон термодинаміки можна сформулювати ще так: які б процеси не відбувалися у макроскопічній системі, вона не може самочинно переходити із більш імовірного у менш імовірний стан. Кінцевий стан завжди буде або більш імовірним (необоротні процеси), або, принаймні, залишиться таким самим (оборотні процеси). Таке формулювання другого закону є найбільш узагальненим.

Усі формулювання цього закону взаємозалежні: з одного формулювання можна одержати інше.

5.3. Різновиди циклу Карно, їх ефективність. Середньоінтегральна термодинамічна температура

Як було раніш показано, теплова машина може працювати тільки здійснюючи циклічні процеси. При цьому обов'язково має бути процес розширення, оскільки тільки у ньому робота додатна, а для того, щоб забезпечити безупинну роботу теплової машини, процес розширення повинен постійно повторюватись. Це можливо здійснити двома способами:

1) робоче тіло, здійснивши процес розширення, видаляється із машини і до неї вводиться нова порція робочого тіла в такій самій кількості і при тих самих параметрах, завдяки чому процес повторюється;

2) робоче тіло, виконавши процес розширення, повертається у початковий стан, а потім знову повторює процес розширення.

Щоб одержати максимальну роботу, цикл має бути оборотним, тобто складатися лише з оборотних термодинамічних процесів, бо тільки в цьому випадку не буде втрати

роботи і знецінення (деградації) теплоти. Кількість джерел теплоти може бути зменшена до двох, якщо теплоту підводити до робочого тіла і відводити від нього за ізотермічних умов. У цьому випадку джерела теплоти повинні мати нескінченно велику теплоємність, щоб з відведенням чи підведенням деякої кількості теплоти їх температура не змінювалась.

Розглянемо деякі варіанти цих колових процесів і проаналізуємо їх з точки зору другого закону термодинаміки.

1. Прямий цикл Карно. Цей цикл теоретичний, його вперше запропонував у 1824 р. Саді Карно. За наявності одного тепловіддавача і одного теплоприймача, відповідно при температурах T_1 та T_2 , незмінних з часом, цикл має наступний вигляд. Спочатку в ізотермічному процесі розширення $1-2$ від об'єму v_1 і тиску p_1 до об'єму v_2 і тиску p_2 теплота q_1 від тепловіддавача оборотно передається робочому тілу при температурі T_1 , яке при цьому виконує роботу, що визначається площею $1-2-v_2-v_1-1$ (рис. 5.4, а).

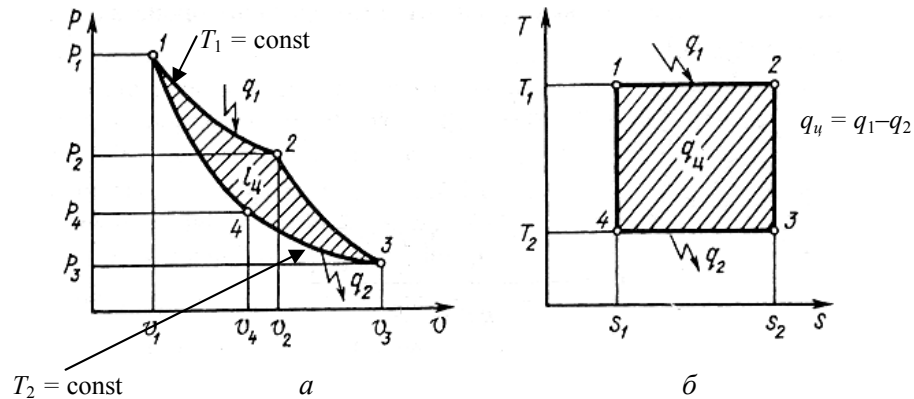


Рис. 5.4 – Прямий цикл Карно у p - v - та T - s -координатах

Зміна температури робочого тіла від температури T_1 до температури T_2 відбувається під час його розширення від v_2 до v_3 в адіабатному процесі $2-3$. При цьому виконується робота, еквівалентна площі $2-3-v_3-v_2-2$. Оскільки процес адіабатний ($\delta q = 0$), то робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи $l_{2-3} = \Delta u_{2-3} = c_v(T_1 - T_2)$.

Стиснення $3-4$ відбувається в ізотермічному процесі при температурі теплоприймача T_2 внаслідок відведення теплоти q_2 . Робота стиснення визначається площею $3-4-v_4-v_3-3$. Кінцеві параметри процесу p_4 , v_4 , T_4 мають бути такими, щоб при подальшому стисненні в процесі, адіабата $4-1$ пройшла через початкову точку 1 . Робота циклу дорівнює сумі робіт усіх процесів. Враховуючи знаки при кожній із цих робіт, сумарна робота циклу додатна і визначається площею фігури $1-2-3-4$.

На тепловій діаграмі T - s (рис. 5.4, б) цикл Карно зображується прямокутником $1-2-3-4$. Підведення теплоти q_1 в ізотермічному процесі відбувається при температурі T_1 . Кількість підведеної теплоти відповідає площі $1-2-s_2-s_1-1$, тобто $q_1 = (s_2 - s_1)T_1$. В адіабатному процесі $2-3$ температура тіла знижується до температури теплоприймача T_2 . Кількість теплоти, що віддає робоче тіло в ізотермічному процесі стиснення, еквівалентна площі $3-4-s_1-s_2-3$ і визначається формулою $q_2 = (s_1 - s_2)T_2 = -(s_2 - s_1)T_2$.

Робота, що витрачається на адіабатне стиснення $4-1$, збільшує внутрішню енергію робочого тіла і його температура підвищується до T_1 .

Різниця $q_1 - |q_2|$, що перетворилася в роботу, відповідає площі прямокутника $1-2-3-4$. Термічний к.к.д. циклу Карно, як і будь-якого енергетичного чи теплового циклу, можна визначити за такою формулою:

$$\eta_m = \frac{q_1 - |q_2|}{q_1}. \quad (5.8)$$

Підведена і відведена кількість теплоти в ізотермічних процесах буде дорівнювати:

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad q_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4},$$

тоді

$$\eta_m = \frac{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - \left| RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4} \right|}{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}. \quad (5.9)$$

Щоб цикл був замкнений, точки 1 та 4 мають розміщуватися на одній і тій самій адіабаті. Використовуючи рівняння адіабати, можна записати $T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$.

Подібне рівняння запишемо для станів 2 та 3: $T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$.

Поділивши це рівняння на попереднє, отримаємо умову замкненості циклу:

$$v_2 / v_1 = v_3 / v_4. \quad (5.10)$$

Підставивши вираз (5.10) у рівняння (5.9), отримаємо:

$$\eta_m = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.11)$$



Як бачимо, термічний коефіцієнт корисної дії залежить тільки від абсолютних температур теплоvidдавача і теплоприймача, і не залежить від інших властивостей термодинамічного робочого тіла.

Це положення дістало назву **теорема Карно**. Вираз справедливий для будь-якої теплової машини, що працює за оборотним циклом. Термічний коефіцієнт завжди менший одиниці. Якщо $T_2 = 0$ або $T_1 = \infty$, то $\eta_m = 1$, однак це неможливо, оскільки не існує джерел теплоти як з нескінченно високою температурою, так і з температурою, що дорівнює абсолютному нулю. Якщо $T_1 = T_2$, то $\eta_m = 0$.

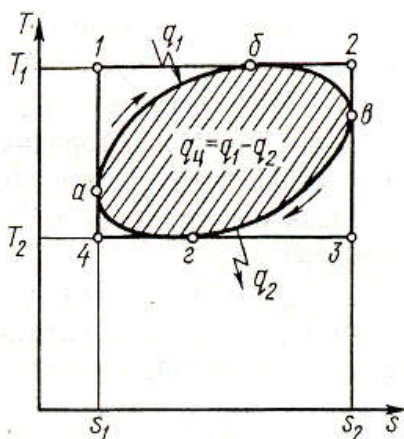


Рис. 5.5 – Схема доведення максимальної роботи циклу

К.к.д. циклу Карно має найбільше значення порівняно із значенням к.к.д. η_m будь-якого іншого циклу, що здійснюється в одному і тому ж інтервалі температур $T_1 \dots T_2$. Для доведення цього, зобразимо цикл Карно 1-2-3-4 та інший довільний цикл а-б-в-г, що здійснюється в тих самих межах температур (рис. 5.5), і визначимо їх к.к.д. Як відомо, для будь-якого циклу $\eta_t = 1 - q_2/q_1$. Із рисунка видно, що в циклі Карно кількість теплоти q_1^k дорівнює площі 1-2-3-4, а q_2^k – площі 4-3-2-1-4. Для довільного циклу теплота q_1^d відповідає площі а-б-в-г-а, а теплота q_2^d – площі а-г-в-с-2-1-а. Оскільки $q_1^k > q_1^d$, а $q_2^d > q_2^k$, то, як наслідок, $\eta_m^k > \eta_m^d$.

Отже, максимально можливе перетворення теплоти в роботу здійснюється в циклі Карно. Оскільки цикл складається із ідеальних оборотних процесів, то він дістав назву **ідеального циклу Карно**. Незважаючи на його недосяжність в силу цього він має велике практичне значення, оскільки порівняння к.к.д. реальних циклів та ідеального циклу Карно дає можливість зробити висновок про їх досконалість.

Проаналізуємо, як впливають зміни температур T_1 та T_2 на к.к.д. циклу Карно. Для цього візьмемо похідні від виразу (5.11):

$$\left(\frac{\partial \eta_m}{\partial T_1}\right)_{T_2} = -\frac{T_2}{T_1^2}; \quad \left(\frac{\partial \eta_m}{\partial T_2}\right)_{T_1} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2}. \quad (5.12)$$

Оскільки $T_1 > T_2$, то:

$$\left(\frac{\partial \eta_m}{\partial T_1}\right)_{T_2} < \left(\frac{\partial \eta_m}{\partial T_2}\right)_{T_1}.$$

Це свідчить про те, що швидкість зміни термічного к.к.д. циклу Карно меншою мірою залежить від температури тепловіддавача T_1 , ніж від температури теплоприймача T_2 .

Ефективність перетворення теплоти в роботу залежить від співвідношення температур T_2/T_1 . Чим більша T_1 і менша T_2 , тим вищий к.к.д. Нині максимальна температура t_1 , що реалізується в теплових двигунах, може досягати 2000 °С. Температура t_2 обумовлена температурою навколишнього середовища. Визначимо η_m , залежно від t_1 за умови, що $t_2 = 15$ °С (середньорічна розрахункова температура для України):

$t_1, ^\circ\text{C}$	200	400	600	800	1000	1300	1400	1600	1800
η_m	0,39	0,53	0,67	0,73	0,77	0,80	0,83	0,85	0,86

Для парових машин $t_{1\max} = 650$ °С (температура, при якій можуть працювати лопатки парових турбін) і $t_{2\min} = 30$ °С (температура пари в конденсаторі). Тоді $\eta_m = 67,7$ %. Для двигунів внутрішнього згорання $t_{1\max} = 2000$ °С і $t_{2\min} = 300$ °С. Тоді $\eta_m = 74$ %. Але реальні двигуни не працюють за циклом Карно і їх к.к.д. значно нижчий. Для парових установок він не перевищує 40 %, а для двигунів внутрішнього згорання – 42 %.

Як бачимо із розгляду циклу Карно, для максимального перетворення теплоти в роботу треба здійснити рівноважну передачу теплоти від тіла з температурою T_1 до тіла з температурою T_2 . Якби такий теплообмін здійснювався безпосередньо між тілами, то він обов'язково був би необоротним. Оборотно процес передачі теплоти можна здійснити лише за допомогою посередника (робочого тіла), що виконує роботу розширення.

Передача теплоти q_1 робочому тілу від тепловіддавача з температурою T_1 здійснюється в ізотермічному процесі. Тільки цей процес передачі теплоти є рівноважним (оборотним). Перехід системи з температурного рівня T_1 на рівень T_2 відбувається в адиабатному процесі. Передача теплоти q_2 від робочого тіла до теплоприймача здійснюється теж в оборотному (ізотермічному) процесі при температурі T_2 . При цьому кількість теплоти, що передається теплоприймачу, менша, ніж кількість теплоти, що віддає тепловіддавач, на величину виконаної роботи. Отже, лише наявність робочого тіла дає можливість оборотно здійснити передачу енергії між тілами з різною температурою. При цьому неможливо всю підведену до системи теплоту перетворити в роботу, як і оборотно безперервно перетворювати теплоту в роботу за наявності лише одного джерела енергії.

2. Зворотний цикл Карно. Як уже зазначалося, зворотні цикли застосовують для передачі теплоти від холодного до гарячого тіла. На рис. 5.6 наведено схему ідеального зворотного циклу Карно (позначення точок залишається таким, як і в прямому циклі).

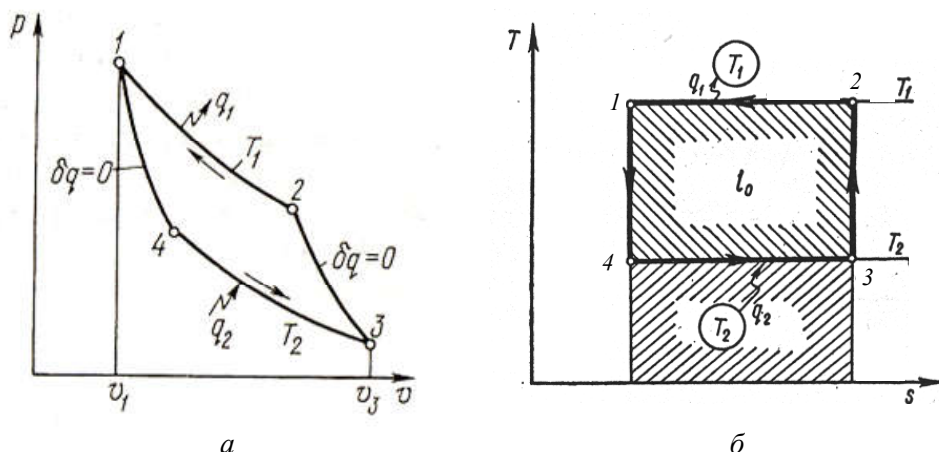


Рис. 5.6 – Зворотний цикл Карно у p - v - та T - s -координатах

Робоче тіло із стану 1 розширюється за адіабатою 1–4. Робота розширення виконується із-за зменшення внутрішньої енергії, і система охолоджується до температури T_2 . Потім робота розширення l_{4-3} виконується в ізотермічному процесі внаслідок підведення теплоти q_2 від холодного джерела. Стиснення системи відбувається за адіабатою 3–2. Робота стиснення йде на зростання внутрішньої енергії системи і температура її збільшується від T_2 до T_1 . Подальше стиснення 2–1 відбувається в ізотермічних умовах внаслідок передачі теплоти q_1 гарячому джерелу.

Робота розширення циклу дорівнює площі 1–4–3– v_1 – v_3 –1, а робота стиснення – площі 3–2–1– v_1 – v_3 –3. Як бачимо, робота стиснення більша, ніж робота розширення, тобто на здійснення циклу треба затратити зовнішню роботу, яка дорівнює різниці робіт розширення і стиснення; робота циклу l_u відповідає площі 1–4–3–2–1. Робота стиснення перетворюється в теплоту і разом з теплотою q_2 передається гарячому джерелу.

Отже, можна стверджувати, що для передачі теплоти з нижчого температурного рівня на вищий треба затратити деяку додаткову роботу (виконати компенсаційний процес). Ефективність зворотного циклу характеризують за допомогою холодильного коефіцієнта ε , під яким розуміють відношення відведеної теплоти q_2 до роботи циклу l_u , тобто він показує кількість теплоти, яка відбирається від холодного джерела при виконанні одиничної роботи:

$$\varepsilon = \frac{T_2(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1) - T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}. \quad (5.13)$$

Холодильний коефіцієнт не є к.к.д. холодильної машини, хоча і характеризує її ефективність. Його числове значення, залежно від співвідношення q_1 і q_2 , може бути як більшим, так і меншим за одиницю. Ефективність ідеальних зворотних циклів Карно так само, як і прямих, залежить лише від абсолютних температур тепловіддавача і теплоприймача. При цьому найбільше значення ε буде в оборотному циклі Карно, та за чим вищого значення T_2 .

3. Регенеративний цикл Карно. Максимальний термічний к.к.д. в інтервалі температур $T_1 \dots T_2$ має цикл Карно, який на практиці здійснити неможливо. Однак, бажання отримати максимальний к.к.д. привело до пропозиції здійснити цикл за наявності двох – гарячого і холодного джерел теплоти при постійних температурах, але з конфігурацією, що відрізняється від конфігурації циклу Карно. Так, якщо замість адіабат у циклі Карно використати будь-які оборотні процеси і якщо вони в T – s -координатах є еквідистантними (рівновіддаленими) кривими, то термічний к.к.д. такого циклу дорівнює к.к.д. циклу Карно, що здійснюється у тому самому інтервалі температур.

На рис. 5.7 зображено цикл Карно $1-2-3^k-4^k$ та цикл $1-2-3-4$, що складається з двох ізотерм і двох ізобар. Кількість підведеної теплоти в обох циклах є однаковою q_1 і дорівнює площі $1-2-s_2-s_1-1 = T_1(s_2-s_1)$. Перехід робочого тіла із температурного рівня T_1 на рівень T_2 відбувається за ізобарою $2-3$ внаслідок відведення теплоти q_{2-3} , яка відповідає площі $2-s_2-s_3-3$.

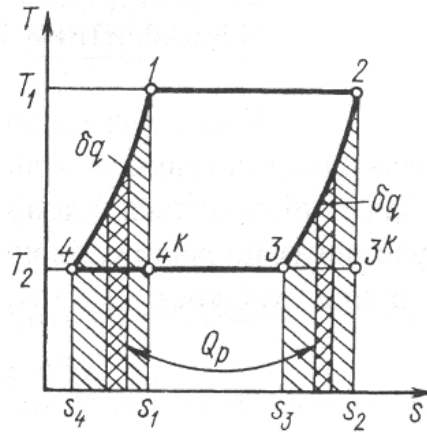


Рис. 5.7 – Узагальнений (регенеративний) цикл Карно

Для здійснення переходу системи від температури T_1 до T_2 треба мати в цьому інтервалі необмежену кількість теплоприймачів, температура яких би відрізнялась між собою на нескінченно малу величину. Тоді елементарна кількість теплоти δq_i передається точковому теплоприймачу при температурі T_i і можна стверджувати, що вся кількість

теплоти $q_{2-3} = \sum_{i=1}^n \delta q_i$ та відповідає площі $2-s_2-s_3-3$, і відводиться в оборотному процесі.

Далі теплота відбирається за ізотермічних умов при $T_2 = \text{const}$. Оскільки криві $2-3$ та $4-1$ є еквідистантними, то площа $3^k-s_2-s_1-4^k$ дорівнює площі $3-s_3-s_4-4 = q_2$, тобто кількість переданої теплоприймачу теплоти в обох циклах є однаковою.

При зворотному переході системи від T_2 до T_1 елементарні кількості теплоти δq мають оборотно передаватися за тих же температур. Тоді кількість теплоти, що передається робочому тілу в процесі $4-1$, $q_{4-1} = \sum_{i=1}^n \delta q_i$ та відповідає площі $1-s_1-s_4-4$. Проміжними

тепловіддавачами в процесі $4-1$ є такі самі теплоприймачі, що й у процесі $2-3$. Оскільки криві $2-3$ та $4-1$ еквідистантні, то зміна ентропії $s_2 - s_3 = s_1 - s_4$ і площа $2-s_2-s_3-3$ відповідає площі $1-s_1-s_2-4$, тобто $q_{2-3} = q_{4-1}$. Отже, в такому циклі вся теплота, що відбирається від робочого тіла внаслідок регенерації, повністю йому повертається. Тому можна стверджувати, що проміжні тепловіддавачі не виконують роботи в циклі. Робота циклу виконується завдяки зовнішнім джерелам теплоти. Дійсно, $l_u = q_1 - q_{2-3} - q_2 + q_{4-1} = q_1 - q_2$.

Термічний к.к.д. такого циклу:

$$\eta_m = \frac{l_u}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1(s_2 - s_1) - T_2(s_3 - s_4)}{T_1(s_2 - s_1)}. \quad (5.14)$$

Оскільки лінії процесів 2–1 та 4–1 рівновіддалені, то $s_2 - s_1 = s_3 - s_4$.

Підставивши цей вираз у (5.14), дістанемо

$$\eta_m = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.15)$$

Отже, термічний к.к.д. розглянутого оборотного циклу дорівнює к.к.д. циклу Карно.

Цикли, для здійснення яких використовують регенератори теплоти, називаються *регенеративними* або *узагальненими*. Розглянутий цикл, в якому $q_{2-3} = q_{4-1}$, де відбувається повна регенерація, називається *ідеально-регенеративним*. Цикли з частковою регенерацією теплоти для підігріву води або повітря широко застосовуються при роботі паросилових та газотурбінних установок, а також і в іншому обладнанні.

4. Еквівалентний цикл Карно. Середньоінтегральна термодинамічна температура.

Як уже відмічалось, вимірювання температури за допомогою термометрів залежить від фізичних властивостей термометричних тіл, що використовують в цих термометрах, і це не дозволяє однозначно визначити температуру в проміжках між реперними точками.

Незалежність термічного к.к.д. циклу Карно від фізичних властивостей робочого тіла, яке здійснює цикл, дозволяє ввести нову шкалу температур, що вперше запропонував В. Томсон (лорд Кельвін).

Для побудови цієї шкали використаємо вирази (5.4) та (5.11), звідки випливає, що

$$\eta_m = \frac{T_2}{T_1} = \frac{q_2}{q_1}. \quad (5.16)$$

Як видно, у цьому виразі замість відношення температур можна використати відношення питомої теплоти. Якщо вважати, що величини q_1 та q_2 можуть бути попередньо виміряні, то для визначення абсолютної температури треба одній з температур (T_1 чи T_2) надати певного значення, тобто вибрати реперну точку. На IX Генеральній конференції з мір та ваг (1948 р.) було прийнято рішення температурі потрібної точки води приписати значення 273,15 К (точно). Тоді, здійснюючи цикл Карно, в якому теплоприймач має температуру $T_2 = 273,15$ К, і знаючи відношення q_2/q_1 (або відношення робіт l_2/l_1 в ізо-термічних процесах T_2 і T_1), можна визначити температуру T_1 . Побудована на цій основі шкала дістала назву *термодинамічної температурної шкали* або *шкали Кельвіна*. Вибір значення температури в потрібній точці 273,15 К пов'язаний з бажанням зберегти стоградусну шкалу температур Цельсія.

Нижньою межею шкали Кельвіна є абсолютний нуль. Якщо здійснити цикл Карно в межах температур T_1 та $T_2 = 0$, то $q_2 = 0$, тобто за таких умов уся підведена теплота перетворилась би в роботу ($q_1 = l$), і к.к.д. такого циклу дорівнював би одиниці. Така температура приймається за абсолютний нуль.

Практична реалізація термодинамічної шкали викликає великі труднощі, тому була введена міжнародна практична шкала температур (МПШТ), яка є реалізацією термодинамічної шкали температур і будується на дванадцяти реперних точках, температура яких легко відтворюється в лабораторних умовах. Одна із цих точок задається самим визначенням градуса термодинамічної шкали (температура потрібної точки води 273,15 К). Інші

точки встановлюються на основі температур фазових переходів різних речовин – від потрійної точки гелію до температури плавлення золота (1064,43 °C). На основі цих точок і будується міжнародна практична шкала температур.

Для порівняння ефективності циклів і характеристики процесів використовують кількість теплоти, що підводиться до системи. Якщо теплота підводиться в довільному рівноважному процесі, то площа між кривою процесу і віссю s в координатах $T-s$ дорівнює кількості теплоти. Дійсно, із визначення ентропії:

$$q_{1-2} = \int_{s_1}^{s_2} T ds \text{ і дорівнює площі } 1-2-s_2-s_1. \quad (5.17)$$

Неізотермічні процеси теплообміну зручно описувати як ізотермічні, за допомогою поняття середньоінтегральної термодинамічної температури, під якою розуміють таку умовно постійну температуру еквівалентного ізотермічного процесу $\bar{T}_{1-2}$, в якому кількість підведеної теплоти q_{1-2} і зміна ентропії Δs_{1-2} дорівнюють показникам реального процесу. Тоді:

$$\bar{T}_{1-2} = \frac{q_{1-2}}{\Delta s_{1-2}} = \frac{\int_{s_1}^{s_2} T ds}{s_2 - s_1}. \quad (5.18)$$

У $T-s$ -координатах середньоінтегральна температура дорівнює висоті умовного прямокутника $s_1-3-4-s_2$, площа якого дорівнює площі $1-2-s_2-s_1$ (рис. 5.8).

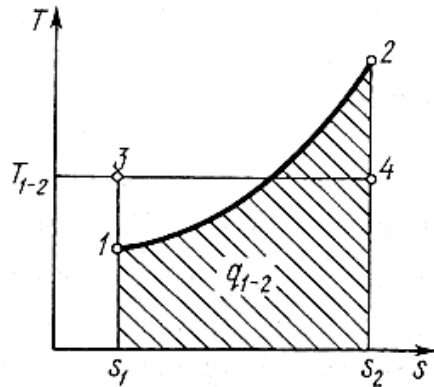


Рис. 5.8 – До визначення середньоінтегральної термодинамічної температури

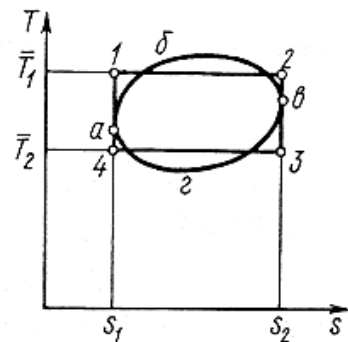


Рис. 5.9 – Еквівалентний цикл Карно

Користуючись поняттям середньоінтегральної температури, кількість теплоти умовного процесу визначають за виразом:

$$q_{1-2} = \bar{T}_{1-2} \cdot \Delta s_{1-2}. \quad (5.19)$$

Визначимо середньоінтегральну температуру для політропного процесу, теплоємність якого є постійною:

$$q_{1-2} = c_n (T_2 - T_1), \quad \Delta s_{1-2} = c_n \ln T_2 / T_1.$$

Тоді:

$$\bar{T}_{1-2} = \frac{c_n (T_2 - T_1)}{c_n \ln(T_2 / T_1)} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(T_2 / T_1)}. \quad (5.20)$$

Отже, середньоінтегральна температура залежить не від характеру процесу, а лише від температури на початку та в кінці процесу.

Розглянемо довільний цикл $a-b-c$ (див. рис. 5.9). Термічний к.к.д. циклу можна визначити за формулою $\eta_m = 1 - |q_2|/q_1$. Кількість підведеної і відведеної теплоти визначаються за формулою (5.19): $q_1 = \bar{T}_1 \cdot \Delta s_{a-b}$; $q_2 = \bar{T}_2 \cdot \Delta s_{c-a}$. Підставивши q_1 та q_2 у вираз для к.к.д., дістанемо:

$$\eta_m = 1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}. \quad (5.21)$$

Отже, довільний цикл можна замінити циклом $1-2-3-4$, який складається із двох ізотерм ($\bar{T}_2$ та $\bar{T}_1$) і двох адіабат, проведених через найменше і найбільше значення ентропії в довільному циклі. Такий цикл дістав назву **еквівалентного циклу Карно**. Робота і к.к.д. еквівалентного циклу дорівнюють таким самим показникам у довільному циклі.

5.4. Математичний вираз другого закону термодинаміки.

Зміна ентропії: термодинамічний і фізичний зміст

У техніці залежності завжди подають у кількісній формі, тобто у вигляді математичних співвідношень між фізичними величинами. Для першого закону це вдалося зробити завдяки введенню поняття внутрішньої енергії як параметра стану в поєднанні з характеристиками процесу – теплою і роботою. У другому законі це завдання виконується за допомогою введення Р. Клаузіусом параметра стану – ентропії.

1. Математичний вираз другого закону термодинаміки. Для виведення цього виразу використаємо вирази для к.к.д. теплових циклів.

Як показано раніше, термічний к.к.д. будь-якого прямого циклу визначається за формулою $\eta_m = 1 - q_2/q_1$. Для оборотного циклу Карно він має вигляд – $\eta_m = 1 - T_2/T_1$.

Порівняємо ці вирази: $1 - q_2/q_1 = 1 - T_2/T_1$ або $q_2/T_2 = q_1/T_1$.

Якщо під q_2 розуміти не абсолютне значення кількості теплоти, відведене робочим тілом холодильнику, з температурою T_2 , а його алгебраїчне значення, котре за змістом від'ємне, останній вираз набуде вигляду:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0. \quad (5.22)$$

Відношення кількості теплоти до абсолютної температури, при котрій ця теплота підводиться або відводиться q/T , називають **приведеною теплою**. Отриманий результат можна сформулювати так: алгебраїчна сума приведеної теплоти для оборотного циклу Карно дорівнює нулю. Цей висновок виступає характеристикою оборотного циклу, не залежить від властивостей тіл, які здійснюють цей цикл, і буде справедливим для будь-якого довільного циклу. Вираз ще називають **тепловою характеристикою оборотного циклу Карно**.

Розглянемо деякий довільний оборотний цикл (див. рис. 5.10). Розіб'ємо його на n елементарних циклів. Для цього проведемо ряд адіабат, а через точки їх перетину з контуром циклу проведемо ізотерми. Оскільки адіабати лежать на нескінченно малій відстані одна від одної, то одержані цикли можна розглядати як елементарні цикли Карно $a-b-c$, вписані всередині загального контуру. Температуру на ділянці $a-b$ (підведення теплоти) можна вважати постійною і рівною T_1 , а на ділянці $c-b$ (відведення теплоти) – T_2 .

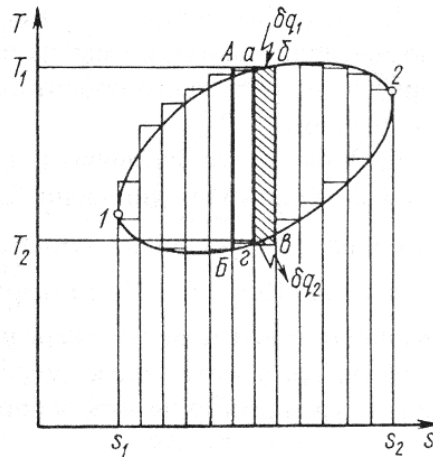


Рис. 5.10 – Довільний цикл у T - s -координатах

Для двох суміжних елементарних циклів Карно одна й та сама адіабата, наприклад $A-B$, є спільною, вздовж якої адіабатний процес проходить в одному циклі у напрямку від A до B , то відбувається процес розширення системи, а у суміжному – від B до A , відбувається стиснення системи. Внаслідок оборотності всі перетворення в адіабатних процесах повністю компенсуються і сума береться тільки по зовнішньому контуру основного циклу $1-2-1$. Тоді вираз (5.22) для елементарного циклу Карно запишеться так:

$$\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} = 0. \quad (5.23)$$

Враховуючи сукупність елементарних циклів Карно, вираз (5.23) для всього циклу:

$$\sum \frac{\delta q_1}{T_1} + \sum \frac{\delta q_2}{T_2} = 0. \quad (5.24)$$

Якщо кількість циклів нескінченно зростає, то суму у виразі (5.24) можна замінити інтегралами:

$$\int_1^2 \frac{\delta q_1}{T_1} + \int_2^1 \frac{\delta q_2}{T_2} = 0, \quad (5.25)$$

або для замкненого контуру циклу, не враховуючи знаків підведеної і відведеної теплоти:

$$\oint \frac{\delta q}{T} = 0. \quad (5.26)$$

Вираз (5.26), виведений на основі другого закону термодинаміки, є його математичним виразом і має назву **першого інтеграла Клаузіуса**. Він є характеристикою будь-якого оборотного циклу, який здійснюється будь-яким робочим тілом.

Слід пам'ятати, що вираз під знаком інтеграла буде дорівнювати нулю у випадку, коли одні члени $\delta q_2/T$ будуть додатні, а інші – від'ємні, тобто на одних ділянках циклу теплота підводиться ($\delta q_1 > 0$), а на інших – відводиться ($\delta q_2 < 0$). Цим підтверджується, що неможливо здійснити цикл за наявності тільки одного джерела енергії, який би тільки віддавав теплоту. Треба мати також джерело, якому необхідно віддавати частину теплоти.

2. Зміна ентропії в довільних оборотних і необоротних процесах. Підінтегральний вираз рівняння (5.26) за визначенням називається зміною ентропії системи: $ds = \delta q / T$.

Диференціал ентропії ds – повний диференціал, оскільки сама ентропія визначається тільки станом термодинамічної системи. Для ентропії справедливі й інші вимоги до функцій стану. Їх, крім виразу (5.26), виражають рівності:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp, \text{ а також } S = \sum_{i=1}^n S_i.$$

Значення S вважають відомим з точністю до постійної, оскільки до розрахунків входить різниця $\Delta s = s_2 - s_1$.

Все викладене споріднює ентропію з такими функціями стану, як внутрішня енергія та ентальпія, але її фізичний зміст є значно складнішим та глибшим.

Оскільки ентропія є функцією стану, то, інтегруючи цей вираз за будь-яким оборотним циклом, дістанемо:

$$\oint \frac{\delta q}{T} = \oint ds = 0. \quad (5.27)$$

Цей математичний вираз є виразом другого закону термодинаміки для оборотних процесів або принципом (законом) існування ентропії. Ентропія є тепловою координатою стану, а її зміна відбувається тільки внаслідок передачі (віддачі) теплоти системі. Одиниця виміру ентропії – Дж/кг·град.

Тепер розглянемо особливості нерівноважних процесів. Як уже зазначалося, такі процеси проходять у певному напрямку і передача енергії у них відбувається з більш високого рівня температури або тиску на нижчі. Так, механічна енергія передається тільки тоді, коли між системами існує різниця тисків, спрямована в бік системи з меншим тиском і ніколи навпаки. Подібним чином і тепла енергія передається системі з меншою температурою.

Розглянемо зміну ентропії в необоротних процесах. Система здійснює цикл, який складається із необоротного 1–3–2 і оборотного 2–4–1 процесів (рис. 5.11). Оскільки необоротний процес графічно зобразити неможливо, то умовно позначимо його штриховою лінією, тоді весь цикл буде необоротним. У зв'язку з необоротністю процесу 1–3–2 додатна робота розширення буде менша, ніж в оборотному процесі, і вираз (5.26) запишеться так:

$$\int_{1-2-3} \frac{\delta q}{T} + \int_{2-4-1} \frac{\delta q}{T} < 0. \quad (5.28)$$

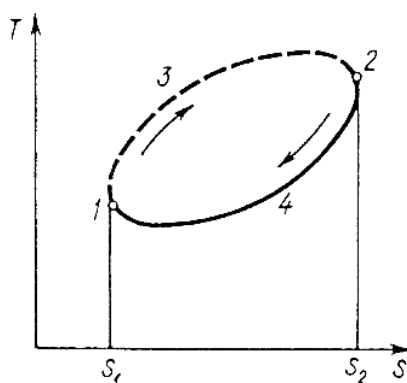


Рис. 5.11 – Характер зміни ентропії в необоротних процесах

Оскільки другий інтеграл береться для оборотного процесу, то він дорівнює зміні ентропії процесу s_1-s_2 . Тоді вираз (5.28) набуде вигляду:

$$\int_{1-2-3} \frac{\delta q}{T} + (s_1 - s_2) < 0$$

або

$$\int_{1-2-3} \frac{\delta q}{T} < s_2 - s_1. \quad (5.29)$$

Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна при переході системи із стану 1 у стан 2 не залежить від того, був процес оборотним чи необоротним ($\Delta s_{1-3-2} = \Delta s_{1-4-2}$). Це свідчить про те, що підінтегральна функція $\delta q/T$ у необоротних процесах не є параметром стану. Для елементарного процесу вираз (5.29) запишеться так:

$$ds > \frac{\delta q}{T}. \quad (5.30)$$

Ця нерівність є математичним виразом другого закону термодинаміки для нерівноважних процесів і має назву принципу (закону) зростання ентропії. Отже, другий закон термодинаміки об'єднує два факти – принцип існування ентропії ($ds = 0$), що описує рівноважні процеси, і принцип її зростання ($ds > 0$), що описує нерівноважні процеси. Зростання ентропії з фізичного погляду пояснюється тим, що в необоротних (реальних) процесах частина роботи завдяки силам тертя обов'язково перетворюється в теплоту, тобто з'являється внутрішня теплота, яка і збільшує ентропію. Враховуючи оборотність і необоротність процесів, вираз (5.30) перепишеться так:

$$ds \geq \frac{\delta q}{T}, \quad (5.31)$$

а для будь-якого циклу рівняння (5.29) буде:

$$\oint ds \geq \oint \frac{\delta q}{T}. \quad (5.32)$$

Цей вираз є математичним записом другого закону термодинаміки для оборотних (знак рівності) і необоротних (нерівність) колових процесів. Зауважимо, що у виразі (5.29) величина T є температурою тепловіддавача і теплоприймача, а не робочого тіла. Якщо теплота передається робочому тілу, то δq буде додатною, а коли відводиться – від'ємною.

Якщо тепер для кругового необоротного процесу викласти міркування, аналогічні при розгляді інтегралу Клаузіуса для оборотного циклу, то можна отримати вираз, який носить назву *другого інтегралу Клаузіуса*:

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0.$$

Сумісний вираз для оборотного і необоротного кругових процесів закритих термодинамічних систем носить назву *об'єднаного інтегралу Клаузіуса*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Тепер розглянемо ізолювану систему, яка не перебуває в тепловій взаємодії з навколишнім середовищем ($\delta q = 0$), тоді рівняння (5.31) перепишеться так:

$$ds \geq 0. \quad (5.33)$$

Отже, якщо в адіабатичній системі проходять оборотні (ідеальні) процеси, то ентропія не змінюється, залишається постійною величиною. Якщо в системі відбуваються необоротні реальні процеси, то ентропія системи завжди збільшується. Зменшуватися ентропія ізолюваної системи не може.

3. Фізичний зміст ентропії. Розглянемо процес механічної взаємодії системи з навколишнім середовищем. Хай відбувається процес адіабатного стиснення ідеального газу з одного й того ж початкового стану 1 (рис. 5.12) в оборотному 1–2 і необоротному 1–2' процесах. Газ стискається до одного й того ж питомого об'єму v_2 . Вважаючи, що через деякий час система після необоротного процесу прийде в стан рівноваги, кінцевий стан системи 2' є цілком визначеним.

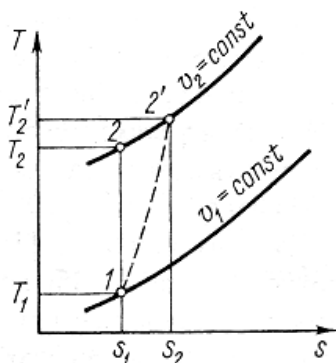


Рис. 5.12 – Оборотне і необоротне адіабатне стиснення ідеального газу

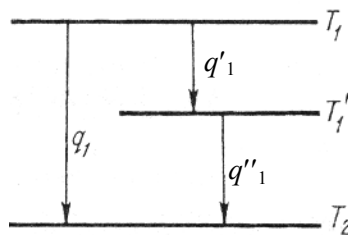


Рис. 5.13 – До визначення втрати працездатності системи

Внаслідок необоротного стиснення температура $T_2' > T_2$, і внутрішня енергія $u_2' > u_2$. Із першого закону термодинаміки робота стиснення оборотного процесу $|l_{об}| = u_2 - u_1$, а необоротного – $|l_{необ}| = u_2' - u_1$. В необоротному процесі $l_{необ} > l_{об}$, оскільки частина енергії витрачається на подолання тертя.

Для оборотного процесу 1–2 ентропія не змінюється ($s_1 = s_2$), а в необоротному $s_2 > s_1$ тобто ентропія зростає. Отже, хоча необоротний процес відбувається без теплообміну ($\delta q = 0$), ентропія системи зростає. Це свідчить про те, що в необоротних процесах ентропія змінюється не тільки внаслідок підведення (відведення) теплоти, як і в оборотних процесах ($ds = \delta q/T$), а й за рахунок теплоти тертя.

Збільшення ентропії адіабатної системи внаслідок механічної взаємодії ніяким механічним шляхом не можна привести до початкового стану. Повернення ентропії системи до початкового стану можливе лише за умови зняття ізоляції і відведенням деякої кількості теплоти. У цьому відношенні теплота і робота еквівалентні одне одному (перший закон термодинаміки). Однак вони і суттєво різняться. Так, тільки завдяки тепловіддачі можна зменшити ентропію, а збільшити її можна як за рахунок підведення теплоти, так і внаслідок будь-якого необоротного процесу, для якого завжди $ds > \delta q/T$.

Якщо термодинамічну систему, що не перебуває в стані рівноваги з навколишнім середовищем, ізолювати, то через деякий час під дією внутрішніх градієнтів переносу,

система самочинно прийде в стан рівноваги. Відбудеться згасання механічних коливань, вирівнювання температури, густини тощо.

Усі процеси, що приводять ізольовану систему в рівноважний стан, є нерівноважними і самочинно збільшують ентропію системи. Отже, перехід системи із нерівноважного, тобто нестійкого в термодинамічному понятті стану, в рівноважний супроводжується зростанням ентропії. У рівноважному стані система набуває найбільшого значення ентропії.

Стан системи з максимальною ентропією є найстійкішим.

Тепер розглянемо, як впливають необоротні процеси на перетворення теплоти в роботу. Для прикладу визначимо втрату працездатності системи за наявності необоротної передачі теплоти при різних температурах. Для цього розглянемо два ідеальних цикли Карно, в яких робочим тілом передається однакова кількість теплоти q_1 (див. рис 5.13). Перший цикл здійснюється в інтервалі температур $T_1 \dots T_2$. У другому випадку теплота q_1 спочатку передається проміжному джерелу, що має температуру $T_1' < T_1$ а потім – робочому тілу машини. Температура теплоприймача в обох випадках однакова (T_2).

Розглянемо зміну працездатності цієї системи. Оскільки в останньому випадку теплота передається при більш низькій температурі, то додатна робота розширення l' буде менша, ніж у циклі Карно l^k .

Втрата працездатності системи із-за появи необоротного процесу передачі теплоти може бути розрахована таким виразом:

$$\delta l = l^k - l' = q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1'} \right) = q_1 \left(\frac{T_2}{T_1'} - \frac{T_2}{T_1} \right) = T_2 \left(\frac{q_1}{T_1'} - \frac{q_1}{T_1} \right) = T_2 \delta s. \quad (5.34)$$

Це рівняння дістало назву **рівняння Гюї–Стодоли**. Луї Жорж Гюї (1854–1926) – французький фізик, отримав рівняння (5.34) у 1889 році, Аурел Стодола (1859–1942) – словацький теплотехнік, який вперше використав його для теплотехнічних розрахунків.

Зменшення працездатності системи пов'язане з наявністю необоротних процесів і дорівнює добутку зміни ентропії на температуру теплоприймача. Втрата працездатності пов'язана з втратами теплоти в навколишнє середовище. Всі необоротні процеси відбуваються за умови розсіювання енергії, її знецінення, деградації, оскільки система переходить на більш низький енергетичний рівень.

Із цього випливає фізичний зміст ентропії як міри необоротності процесу. Збільшення ентропії закритої системи є кількісною мірою втрати працездатності системи при проходженні в ній необоротних процесів. Всі природні процеси необоротні, отже, вони проходять тільки в одному напрямку.

Оборотні процеси необхідно розглядати як граничний випадок необоротних процесів. У природі вони не трапляються. Оборотні процеси є найбільш енергетично досконалими, оскільки в роботу перетворюється найбільша частина запасу внутрішньої енергії.

4. Статистичний зміст другого закону термодинаміки. Другий закон термодинаміки для необоротних процесів в ізольованих системах дає тлумачення ентропії як міри необоротності процесів з макроскопічних позицій. З іншого боку, закон дає змогу зробити висновки про напрям проходження нерівноважних процесів, до яких належать процеси перенесення у (вирівнювання) – теплообмін, масообмін, дифузія тощо.

Закон зростання ентропії в ізольованій системі для випадку необоротних процесів відіграє надзвичайно важливу роль. Він фактично забороняє процеси, пов'язані із зменшенням ентропії. Кінцевим результатом необоротних процесів переносу є рівноважний стан, для якого ентропія досягає максимального значення.

Але, як було показано в роботах Л. Больцмана, Дж.К. Максвелла, Дж.У. Гіббса, М. Смолуховського, другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи. Важливим є питання про межі застосування другого закону термодинаміки. При цьому, звичайно, говорять про верхню і нижню межі. Нижня межа зумовлена тим, що цей закон є справедливим для макросистем і не може застосовуватись для мікросистем. Під мікросистемами розуміють системи, лінійні розміри яких є одного порядку з розмірами молекул (при цьому тепловий рух, що зумовлений великою кількістю частинок, втрачає сенс). Верхня межа закону зумовлена поняттям термодинамічної системи. Для галактичних і тим паче метagalactic систем значення енергії взаємодії між макроскопічними системами стають приблизно однаковими із значеннями їх внутрішньої енергії і система перестає бути термодинамічною. Тому некритичне перенесення закономірностей переносу в макросистемах Землі на Всесвіт привело Р. Клаузіуса до хибних висновків про так звану “теплову смерть Всесвіту”. Клаузіус стверджував: “Всесвіт з часом прийде в стан термодинамічної рівноваги, що відповідатиме максимуму ентропії. При цьому температури в усіх місцях Всесвіту вирівнюються, зникнуть всі причини, що зумовлюють появу будь-яких макроскопічних процесів, і, отже, неможливим стане життя”.

Важливими у цьому напрямі були праці Людвіга Больцмана (1844–1906), який на основі законів статистичної фізики і теорії імовірностей дав тлумачення другого закону термодинаміки. Коротко розглянемо суть теорії Больцмана.

Як зазначалося раніше, всі природні процеси самочинно проходять від менш імовірних до більш імовірних станів. При цьому ентропія системи зростає. Отже, між ентропією системи S та термодинамічною імовірністю її макростану w існує функціональна залежність:

$$S = f(w). \quad (5.35)$$

Вигляд функції $f(w)$ можна визначити, виходячи із адитивності ентропії та з того, що імовірність такого стану системи за теоремою множення імовірностей дорівнює добутку імовірностей відповідних станів частин системи, якщо їх можна вважати взаємозалежними.

Під термодинамічною імовірністю макростану w розуміють кількість мікростанів, за допомогою яких реалізується макростан системи, або іншими словами – величина w визначається кількістю мікророзподілів, якими здійснюється цей макростан. Термодинамічна імовірність суттєво відрізняється від імовірності математичної. Наприклад, нехай макростан системи визначається двома параметрами – v та u . Внутрішня енергія системи дорівнює сумі енергій всіх частинок, що її утворюють. Енергія окремих частинок може бути різною, але сума має залишатись постійною. Отже, даний макростан системи може бути реалізований багатьма різними мікростанами. Інший приклад: нехай 1 кг газу в деякому стані має температуру 700 К. Відомо, що температура – статистична характеристика, пропорційна середньоквадратичній швидкості молекул газу. Середню температуру 700 К можна підтримати, якщо половина частинок має швидкість, яка відповідає температурі 800 К, а половина – швидкість, яка відповідає 600 К (перший макростан) або одна третина частинок має швидкість, що відповідає 600 К, друга третина – 700 К і ще одна третина – 800 К (другий макростан). Зрозуміло, що таких макростанів існує безліч.

Самочинний перехід макросистеми із одного стану в інший пов’язаний із збільшенням кількості мікростанів, за допомогою яких реалізується останній. Це свідчить про те, що необоротні процеси проходять за умови зростання ентропії і термодинамічної імовірності системи.

На відміну від математичної імовірності, що завжди менша за одиницю, термодинамічна імовірність виражається великими числами. Для прикладу знайдемо зв’язок між

величинами S та w . Для цього розглянемо систему, що складається із двох частин: відповідно з ентропіями S_1 та S_2 і термодинамічними імовірностями w_1 та w_2 . Ентропія загальної системи буде S , а термодинамічна імовірність w і можна записати, що $S_1 = f(w_1)$; $S_2 = f(w_2)$; $S = f(w)$.

Ентропія всієї системи як адитивна величина $S = S_1 + S_2$, а термодинамічна імовірність $w = w_1 \cdot w_2$. Тоді:

$$S = f(w_1, w_2) = f(w_1) + f(w_2). \quad (5.36)$$

Після математичних перетворень вираз (5.36) набуває логарифмічного характеру:

$$S = k_B \cdot \ln w, \quad (5.37)$$

де $k_B = R_\mu/N$ – стала Больцмана; R_μ – універсальна газова стала; N – число Авогадро.

Вираз (5.37) показує, що ентропія системи в певному стані пропорційна натуральному логарифму імовірності системи в цьому стані. Принцип Больцмана є одним із найважливіших формулювань другого закону термодинаміки, що характеризує його статистичний характер.

Одночасно рівняння Больцмана глибше розкриває фізичний зміст ентропії як міри невідповідності системи, характеристики імовірності її стану як міри наближення ізольованої системи до рівноважного стану. Статистичний характер цього закону свідчить, що в принципі, в ізольованій системі можуть відбуватися процеси, які зумовлюють не зростання, а навпаки – зменшення ентропії. Але імовірність таких процесів у земних умовах є дуже малою.

Наші знання про природу та процеси, що в ній відбуваються, є ще досить обмеженими. Немає сумнівів у тому, що наука відкриє процеси, яку супроводжуються зменшенням ентропії, тобто встановить, яким чином теплота може перетворитися в іншу форму руху, за якою вона зможе знову сконцентруватися і почати заново функціонувати.

Прикладом відхилення від другого закону термодинаміки є так звані флуктуації (випадкові відхилення спостережуваних фізичних величин від їх середніх значень) густини енергії та інших фізичних величин. Згідно з “флуктуаційною гіпотезою” Больцмана, рівноважний стан системи є найбільш імовірним. У рівноважній макросистемі Всесвіту можуть самочинно створюватися які завгодно великі флуктуації. Всяка флуктуація має зникати, але одночасно в інших місцях Всесвіту мають створюватися нові флуктуації. Отже, за Больцманом, одні світи мають гинути, а інші – виникати. Проти флуктуаційної гіпотези Л. Больцмана було висунуто низку заперечень. Одним із них є надзвичайно мале значення імовірності великих флуктуацій.

Зауважимо, що ні концепція “теплової смерті” Р. Клаузіуса, ні “флуктуаційна гіпотеза” Больцмана не враховували специфіки Всесвіту як гравітаційної системи, в еволюції якої значну роль відіграють далекодіючі гравітаційні сили взаємодії.

Згідно із сучасними даними, метagalactica є системою, що розширюється. Галактики рухаються одна відносно одної. Отже, зважаючи на нестационарний характер Всесвіту, некоректно екстраполювати другий закон термодинаміки на астрофізичні системи.

Врахування гравітаційних сил притягання в теорії А. Ейнштейна приводить до висновку, згідно з яким для Всесвіту не існує стану максимальної ентропії. Базуючись на сучасних даних астрофізики, можна стверджувати, що Всесвіт є системою, що постійно оновлюється. Одні зірки зникають, інші – виникають. Астрофізик В. Амбарцумян у 1947 р. відкрив новий тип зоряних систем – групи молодих зірок (зоряні асоціації) віком декілька мільйонів років (Земля існує близько 5 млрд років). Тобто було показано, що процес утворення зірок у Всесвіті продовжується.

Отже, на основі викладеного можна стверджувати, що неможливо поширювати дію другого закону термодинаміки на Всесвіт, де діють інші закономірності, ніж у межах Землі.

5.5. Третій закон термодинаміки

Третій закон термодинаміки був встановлений Вальтером Нернстом у 1906 р. (лауреат Нобелівської премії з хімії 1920 р.) на основі узагальнення експериментальних досліджень різних речовин за дуже низьких температур. Він відомий як теплова теорема або принцип Нернста:



У будь-якому рівноважному ізотермічному процесі, виконаному при абсолютному нулі температури, зміна ентропії системи дорівнює нулю.

Таким чином, коли $T \rightarrow 0$, то ізотермічний процес відбувається без зміни ентропії, а сама ця функція перестає бути функцією стану, тобто:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \rightarrow 0.$$

Принцип Нернста був розвинутий М. Планком у 1911 р., який припустив, що при температурі абсолютного нуля, ентропія всіх однорідних кристалічних (конденсованих) речовин у стані рівноваги перетворюється в нуль, тобто $S_{T=0} = 0$. Відповідно до цього ізотерма-ізоентропа в T - s -координатах перетворюється в точку (початок координат). У результаті цього замкнутий круговий процес, що складається наприклад, з двох ізотерм і двох адіабат (цикл Карно), у випадку тепловідведення при $T \rightarrow 0$ зобразився би в T - s -координатах відрізком прямої на осі T , тобто його площа дорівнює нулю. В зв'язку з цим, третій закон термодинаміки деколи формулюють як принцип неможливості існування вічного двигуна третього роду – двигуна, в якому міг би здійснюватися замкнутий круговий процес з відведенням теплоти від робочого тіла при абсолютному нулі температури (хоча це в принципі допускає другий закон термодинаміки).

Важливі висновки, які випливають з третього закону термодинаміки:

- при $T \rightarrow 0$ всі речовини втрачають пружність і можливість до термічного розширення:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \right)_v = 0;$$

- при $T \rightarrow 0$ поведінка парамагнітних тіл відрізняється від закону Кюрі (при зміні температури і постійному зовнішньому магнітному полі ступінь намагніченості обернено пропорційний температурі):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M_K} = 0;$$

- теплоємність при постійному тиску і постійному об'ємі у будь-яких процесах при температурі, близькій до абсолютного нуля, прямує до нуля, причому:

$$\frac{c_p - c_n}{c_p} \rightarrow 0;$$

- неможливе досягнення абсолютного нуля температури за якийсь, наперед визначений, час. Але це твердження, взагалі, не забороняє наближуватись до нього дуже близько.

Справедливість третього закону термодинаміки деякий період часу підлягала сумніву. Однак пізніше було з'ясовано, що всі виникаючі протиріччя (ненульові значення

ентропії при $T = 0 \text{ K}$) пов'язані з метастабільним станом речовин, який не можна вважати термодинамічно рівноважним. Досить часто третій закон термодинаміки порушується у модельних системах. Так при $T \rightarrow 0$ ентропія класичного ідеального газу прямує до мінус безмежності. Це означає, що при низьких температурах рівняння Менделєєва–Клапейрона неадекватно описує поведінку реальних газів.

Таким чином, закон вказує на недоліки класичної термодинаміки і є макроскопічним проявом квантових властивостей реальних систем. Однак, тим не менше, в окремих моделях квантової механіки третій закон термодинаміки також може порушуватися. Такими моделями є всі випадки, коли використовується розподіл Гіббса, і основний стан є виродженим (суттю розподілу Гіббса є твердження, що всі доступні мікростани системи рівномірні, рівновазі відповідає найбільш вірогідний розподіл підсистеми, а вірогідність знаходження підсистеми у визначеному стані визначається тільки енергією стану).

Завершуючи виклад трьох законів термодинаміки, можна навести ще одне оригінальне їх тлумачення. Один фізик, з почуттям гумору, дав свої жартівливі формулювання цих законів:

- перший – “Вам не виграти!”;
- другий – “Вам не зіграти у нічию!”;
- третій – “Вам навіть зіграти не дадуть!”.

Контрольні питання

1. Що називають коловим (або циклічним) термодинамічним процесом?
2. Що в термодинаміці розуміють під поняттям “робоче тіло”?
3. Який термодинамічний процес називають зворотним? Яка його практична цінність?
4. Що в термодинаміці розуміють під коефіцієнтом корисної дії?
5. Що таке холодильний коефіцієнт? Чи може він бути більшим за одиницю?
6. Сформулюйте другий закон термодинаміки. У чому полягає його основний зміст?
7. Що таке цикл Карно? Перерахуйте послідовність ізопроцесів, які складають цикл Карно.
8. Що розуміють під поняттям “приведена кількість теплоти”?
9. Як визначають ступінь досконалості прямих і зворотних циклів?
10. Як впливають зміни температур T_1 і T_2 на к.к.д. циклів?
11. Сформулюйте теорему Карно.
12. Що таке еквівалентний цикл Карно? З яких ізопроцесів він складається?
13. Чому дорівнює сума зведеної теплоти для циклу Карно?
14. Який математичний вираз називають інтегралом Клаузіуса?
15. Що таке середньоінтегральна температура?
16. Чи має другий закон термодинаміки абсолютний характер?
17. Виведіть формулу Больцмана для розрахунку ентропії системи.
18. Наведіть формулювання першого, другого та об'єднаного інтегралу Клаузіуса.
19. Проаналізуйте, яким чином і до якої межі може перетворитися робота, теплота та внутрішня енергія в інші форми енергії для оборотних та необоротних процесів.
20. Що таке працездатність і функція працездатності енергії? Чим відрізняється працездатність теплоти від працездатності внутрішньої енергії?
21. Основний зміст третього закону термодинаміки.
22. Чи можна досягнути температуру абсолютного нуля? Доведіть це.

6. ОБ'ЄДНАНИЙ ВИРАЗ ПЕРШОГО ТА ДРУГОГО ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ

- Форми запису об'єднаних рівнянь
- Характеристичні функції та диференціальні співвідношення у термодинаміці
- Диференціальні рівняння внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії
- Диференціальні рівняння стану
- Ексергія та енергія теплоти і внутрішньої енергії

На основі об'єданого виразу першого та другого законів термодинаміки розроблено систему диференціальних рівнянь термодинаміки, які широко використовують при обчисленні окремих термодинамічних властивостей робочих тіл (ентальпії, ентропії, теплоємності, внутрішньої енергії, швидкості звука тощо) і складання термодинамічних таблиць. Крім того, маючи експериментальні дані фізичних властивостей робочого тіла, за допомогою диференціальних рівнянь можна знайти рівняння стану.

Диференціальні рівняння термодинаміки представляють робочий математичний апарат термодинаміки, так як дають можливість ув'язати між собою термічні та калоричні властивості речовин. Розв'язування диференціальних рівнянь виконується графоаналітичними або аналітичними методами з використанням ЕОМ.

6.1. Форми запису об'єднаних рівнянь

Другий закон термодинаміки може бути використаний для розв'язування різних конкретних задач, однак він є найбільш плідним при аналітичному методі досліджень, який ґрунтується на розгляді основних функцій стану, що носять назву характеристичних.

Аналітично другий закон термодинаміки записується у формі співвідношення:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

де знак рівності відповідає оборотним, а знак нерівності – необоротним процесам.

Це співвідношення може бути трансформовано наступним чином:

$$TdS \geq \delta Q, \quad (6.1)$$

і, відповідно, для одиниці маси речовини: $Tds \geq \delta q$.

Нагадаємо, що відповідно до рівняння першого закону термодинаміки, маємо:

$$\delta Q = dU + \delta L, \quad (6.2)$$

і для одиниці маси речовини:

$$\delta q = du + \delta l$$

або, що те саме:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta L^*,$$

$$\delta q = du + pdv + \delta l^*,$$

де δL^* – інші види робіт, які може здійснювати тіло за виключенням роботи розширення (робота збільшення поверхні тіла, переміщення у полі тяжіння, робота в електричному чи магнітному полях і т.д.); δl^* – те саме, але для питомих величин.

Підставляючи значення δQ та δq із цих рівнянь, відповідно в (6.1) та (6.2), отримуємо такі залежності:

$$TdS \geq dU + \delta L;$$

$$Tds \geq du + \delta l,$$

а також:

$$TdS \geq dU + pdu + \delta L^*; \quad (6.3)$$

$$Tds \geq du + pdu + \delta l^*. \quad (6.4)$$

Ці співвідношення називають **об'єднаним рівнянням першого та другого законів термодинаміки**. Необхідно відмітити, що якщо єдиним видом роботи, яку здійснює система, є робота розширення, то в залежностях (6.3) та (6.4) складові δL^* та δl^* відсутні.

Досить часто, особливо під час здійснення хімічних процесів, перший закон термодинаміки записується відносно внутрішньої енергії, зміна якої розподіляється на вільно виділену теплоту (теплота реакції) та різні роботи. Тоді для закритих систем будемо мати:

$$dU \leq TdS - pdV - \delta L^*, \quad (6.5)$$

$$dH \leq TdS + Vdp - \delta l^*. \quad (6.6)$$

Використаємо наступні величини, які знадобляться нам у подальшому:

$$F = U - TS, \quad (6.7)$$

$$G = H - TS, \quad (6.8)$$

де F – вільна енергія Гельмгольца; G – вільна енергія Гіббса; TS – зв'язана енергія – частина внутрішньої енергії системи, що не може бути перетворена в роботу.

Наведені величини є функціями стану. Диференціюючи (6.7) та (6.8), отримаємо:

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (6.9)$$

$$dG = dH - TdS - SdT, \quad (6.10)$$

а підставивши сюди dU та dH з виразів (6.5) та (6.6), отримаємо:

$$dF \leq -SdT - pdV - \delta L^*, \quad (6.11)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp - \delta l^*. \quad (6.12)$$

Вирази (6.5), (6.6), (6.11) та (6.12) є різними формами об'єданого виразу для першого та другого законів термодинаміки. При цьому знак нерівності відповідає необоротним процесам, а знак рівності – оборотним.

Нехай серед інших робіт є лише одна, тоді, за аналогією із записами для роботи об'ємної деформації $\delta L = pdV$, роботи проштовхування $\delta L = Vdp$ чи роботи тертя $\delta L_{\text{тр}} = F_{\text{тр}}dx$, для роботи немеханічного характеру можна записати:

$$\delta L^* = Ad\xi, \quad (6.13)$$

де A – робота системи на одиниці довжини шляху, що отримала назву **термодинамічної спорідненості**; ξ – шлях процесу, який часто називають **пробігом**.

Фактично, величина A відповідає узагальненій силі всередині системи, ξ – узагальненій координаті. Спорідненість є інтенсивним параметром стану. Вибір одиниці пробігу залежить від характеру задачі, яку розв'язують. Прикладом процесів, де використовують величини A та ξ є хімічні реакції, при цьому величина A називається **хімічною спорідненістю**, а ξ – **пробігом хімічної реакції**.

Величина A вводиться співвідношенням:

$$A = \frac{\delta Q'}{d\xi}, \quad (6.14)$$

де $\delta Q'$ – некомпенсована теплота, тобто кількість роботи, яка розсіялася (дисипіювала) в енергію теплового руху частинок на довжині процесу, всередині термодинамічної системи (ТС).

Якщо $A = 0$, то процес оборотний, а якщо $A > 0$, то – необоротний.

Розглянемо рівняння (6.5), (6.6), (6.11) та (6.12) для оборотних процесів з хімічними реакціями та, замінивши у них δL^* на A і $d\xi$ за виразом (6.13), отримаємо:

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi; \quad (6.15)$$

$$dH = TdS + Vdp - Ad\xi; \quad (6.16)$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi; \quad (6.17)$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi. \quad (6.18)$$

При фіксації двох параметрів для термодинамічної спорідненості отримуємо:

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \quad (6.19)$$

Як і раніше, нижні символи показують, які параметри прийняті сталими.

Звідси можна визначити енергетичні величини для процесів з фіксацією двох параметрів. Зокрема, для процесів при $S = \text{const}$ та $V = \text{const}$:

$$dU_{S,V} = -Ad\xi. \quad (6.20)$$

В аналітичній механіці функцію, диференціал якої з оберненим знаком дорівнює елементарній роботі, прийнято називати **потенціалом**.

За аналогією, в термодинаміці вводять поняття енергетичних потенціалів:

- **ізохорно-ізоентропного** – U при $S, V = \text{const}$;
- **ізобарно-ізоентропного** – H при $S, p = \text{const}$;
- **ізохорно-ізотермічного** – F при $T, V = \text{const}$;
- **ізобарно-ізотермічного** – G при $T, p = \text{const}$.

В інших поєднаннях фіксації параметрів, перераховані функції не є потенціалами, оскільки в цих випадках неможливо отримати співвідношення у вигляді (6.15)–(6.18). Наприклад, U не є потенціалом у процесі при $S, p = \text{const}$.

Варто зазначити, що в реальних умовах здійснювати процеси при $S, V = \text{const}$ або $S, p = \text{const}$ складно, оскільки не існує приладу, який би заміряв ентропію. Більш зручні у цьому відношенні ізохорно-ізотермічний F та ізобарно-ізотермічний G потенціали. Ці потенціали (F та G) у літературі іноді коротко називають – ізохорний потенціал чи енергія Гельмгольца та ізобарний потенціал або енергія Гіббса.

Для відкритої системи перший закон термодинаміки записується у вигляді:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta L^* - \sum_i h_i \delta n_i \quad (6.21)$$

або

$$\delta Q = dH - Vdp + \delta L^* - \sum_i h_i \delta n_i, \quad (6.22)$$

де δn_i – кількість різних речовин у молях, які вносяться у таку систему.

Зміна ентропії у цьому випадку буде пов'язана із зміною трьох складових:

$$dS = dS_e + dS_{\text{ін}} + dS_{\text{м}}, \quad (6.23)$$

де $dS_e = \delta Q/T$ – зміна ентропії, пов'язана із зовнішнім підведенням теплоти; $dS_{\text{ін}}$ – зміна ентропії всередині системи, за рахунок необоротних процесів; $dS_{\text{м}}$ – зміна ентропії, пов'язана із зовнішнім підведенням маси у випадку подачі різних речовин, яка записується у вигляді:

$$dS_{\text{м}} = \sum_i s_i \delta m_i = \sum_i s_i \delta n_i. \quad (6.24)$$

Зважаючи на те, що $\delta Q = TdS_e$, замінімо його у виразі (6.23), а, враховуючи, що $dS_{\text{ін}} \geq 0$, перепишемо залежність (6.21) відносно dU :

$$dU \leq TdS - TdS_{\text{м}} - pdV - \delta A + \sum_i h_i \delta n_i. \quad (6.25)$$

Використовуючи заміну за формулою (6.24) та об'єднуючи потенціали, що містять зміни кількості речовини, отримаємо:

$$dU \leq TdS - pdV - \delta A + \sum_i (h_i - Ts_i) \delta n_i$$

або, з урахуванням виразу (6.8), остаточно отримаємо:

$$dU \leq TdS - pdV - \delta L^* + \sum_i G_i \delta n_i. \quad (6.26)$$

Аналогічні вирази можна отримати для зміни ентальпії, вільної енергії Гельмгольца і вільної енергії Гіббса:

$$dH \leq TdS + Vdp - \delta A + \sum_i G_i \delta n_i; \quad (6.27)$$

$$dF \leq -SdT - pdV - \delta A + \sum_i G_i \delta n_i; \quad (6.28)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp - \delta A + \sum_i G_i \delta n_i. \quad (6.29)$$

Нагадаємо, що $\sum_i G \delta n_i$ – це енергія, що надходить в систему із навколишнього середовища завдяки масообміну.

Перерозподіл кількості речовини спостерігається також у результаті перебігу хімічних реакцій та у фазових переходах, оскільки, зрештою, процеси хімічного чи фазового перетворення полягають у перерозподілі маси між фазами та речовинами, з яких складається система, а сумарна маса речовин при цьому зберігається незмінною.

Системи з такими процесами отримали назву **неоднорідних систем**, а формули (6.26)–(6.29) є об'єднаними рівняннями першого та другого законів термодинаміки для цих систем.

6.2. Характеристичні функції та диференціальні співвідношення у термодинаміці

Необхідність введення характеристичних функцій у термодинаміку була теоретично обґрунтована Франсуа Массьє (1832–1890), який вперше став використовувати ці поняття, запропонувавши до використання дві з них: внутрішню енергію та ентропію. Однак, найбільш повно аналітичний метод досліджень станів термодинамічних систем розробив американський фізик та математик Джозая Віллард Гіббс (1839–1903). В основі його методу покладений розгляд особливих, характеристичних функцій, які він називав фундаментальними. Гіббс ввів чотири такі функції: внутрішню енергію U , ентальпію H , вільну енергію Гельмгольца F та вільну енергію Гіббса G , які вважаються класичними, а побудова термодинамічного аналізу на особливих властивостях цих функцій є основою методу. **Через характеристичні функції та їх похідні, можна виразити усі термодинамічні властивості системи.** Кількість використовуваних характеристичних функцій на сьогодні складає декілька десятків.

Характеристичні функції є похідними від внутрішньої енергії і тому, так само як і внутрішня енергія, представляють собою функції стану термодинамічної системи. Проте всі вони володіють властивостями характеристичних функцій тільки за певних умов взаємодії (спряження) термодинамічної системи з навколишнім середовищем.

Однак, якщо відомі аналітичні вирази цих функцій, через незалежні параметри системи можна в явній формі отримати всі основні параметри, що характеризують задану термодинамічну систему. Характеристичні функції адитивні, значення їх для складної системи дорівнює сумі значень функцій для окремих її частин, диференціали функцій є повними диференціалами.

Метод Гіббса базується на застосуванні об'єднаного виразу першого та другого законів термодинаміки для оборотних процесів.

Для простих та закритих систем об'єднані вирази (6.15)–(6.18) у цьому випадку запишуться у вигляді:

$$dU = TdS - pdV, \quad (6.30)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (6.31)$$

$$dF = SdT - pdV, \quad (6.32)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (6.33)$$

Кожне з цих рівнянь пов'язує між собою п'ять змінних величин, які залежать лише від стану системи і не залежать від шляху процесу. З п'яти параметрів можна скласти

десять різних парних комбінацій на зразок:

$$U - T; U - S; U - p; U - V; T - S; T - V; T - p; S - p; S - V; p - V.$$

З цих комбінацій, для термодинамічних досліджень, велике значення мають наступні:

$$U = U(S, V), \quad (6.34)$$

$$H = H(S, p), \quad (6.35)$$

$$F = F(T, V), \quad (6.36)$$

$$G = G(p, T), \quad (6.37)$$

кожен з цих виразів є функцією двох змінних, повні диференціали яких:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV, \quad (6.38)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp, \quad (6.39)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV, \quad (6.40)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (6.41)$$

Послідовно зіставляючи отримані рівняння з рівняннями (6.30)–(6.33), отримаємо вирази для невідомих параметрів за допомогою частинних похідних:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S; \\ T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S; \\ S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \\ S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \end{array} \right. \quad (6.42)$$

Кожен з наведених виразів дозволяє визначити невідомі термодинамічні параметри через перші похідні відповідних енергетичних величин і розкрити фізичну суть кожного термодинамічного параметра стану. Так, наприклад, з першого співвідношення системи рівнянь (6.42) випливає, що температура представляє собою міру зростання внутрішньої енергії термодинамічної системи зі зміною ентропії в ізохорному процесі; другий вираз у наведеній системі показує, що тиск є мірою зменшення внутрішньої енергії системи при зміні об'єму за $S = \text{const}$.

Відповідно до властивостей повного диференціалу, друга змішана похідна від функції не залежить від порядку диференціювання.

Стосовно внутрішньої енергії, рівняння (6.34) можна записати у вигляді:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left[\frac{\partial(\partial U / \partial S)_V}{\partial V} \right]_S = \left[\frac{\partial(\partial U / \partial V)_S}{\partial S} \right]_V. \quad (6.43)$$

У математиці заміна подібного виду отримала назву **теореми про рівність перехресного взяття похідних**.

Замінивши частинні похідні $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ та $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ у виразі (6.43), через термодинамічні параметри із системи рівнянь (6.42), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (6.44)$$

Виконавши аналогічні перетворення для виразів (6.35)–(6.37), отримаємо:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left[\frac{\partial(\partial H / \partial S)_p}{\partial p} \right]_S = \left[\frac{\partial(\partial H / \partial p)_S}{\partial S} \right]_p, \quad (6.45)$$

або

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \quad (6.46)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left[\frac{\partial(\partial F / \partial T)_V}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial(\partial F / \partial V)_T}{\partial T} \right]_V, \quad (6.47)$$

або

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (6.48)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left[\frac{\partial(\partial G / \partial T)_p}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial(\partial G / \partial p)_T}{\partial T} \right]_p, \quad (6.49)$$

або

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (6.50)$$

Співвідношення (6.44), (6.46), (6.48) та (6.50) отримали назву **диференціальних співвідношень взаємності** або **співвідношень** чи **рівнянь Максвелла**.

Наведені залежності широко застосовують у термодинамічних перетвореннях, зокрема для знаходження зв'язку між теплоємностями реальних газів та при визначенні місцевої швидкості звуку. За їх допомогою можна виразити одні макроскопічні властивості системи через інші, а також використати експериментальні дослідження одних властивостей для визначення інших, тобто, можна замінити дослідження одного процесу дослідженням іншого, за відповідних умов, та забезпечити отримання одного й того ж результату.

Необхідно зауважити, що відома достатньо велика кількість термодинамічних функцій, однак серед них можна виділити основні, через які найпростіше виражаються термодинамічні параметри.

Нехай є функція $U = U(S, V)$. Задаючи S та V , розраховуємо U за рівнянням (6.30). За допомогою диференціальних співвідношень (6.42) знаходимо T та p . Тепер нам відомо п'ять параметрів (U, S, V, T, p). Використовуючи відомі вирази термодинамічних потенціалів $H = U + pV$; $F = U - TS$; $G = H - TS$ знаходимо й інші термодинамічні параметри системи.

Як бачимо, функція U при визначених умовах взаємодії термодинамічної системи з навколишнім середовищем (заданих S та V) повністю характеризує стан системи, і саме тому вона називається **характеристичною**.

Аналогічна ситуація виникає і при заданні функцій H, F, G (6.35)–(6.37).

Відповідно до цього, можна сформулювати наступне визначення:



Характеристичними називаються термодинамічні функції, які самі собою, а також їх частинні похідні, в явному ступені виражають термодинамічні властивості системи.

Можна також подати і більш строгі визначення:



Характеристична функція – це функція стану термодинамічної системи, яка при відповідному виборі незалежних змінних (за певних умов поєднання з навколишнім середовищем) дозволяє, найпростіше і в явному вигляді, виражати через свої похідні термодинамічні параметри, що характеризують властивості системи.

Необхідно ще раз зауважити, що функції чи потенціали (6.34)–(6.37) є характеристичними лише за вказаними для кожної з них аргументами. За інших аргументів ці функції не є характеристичними.

Як бачимо, одні й ті самі функції U, H, F, G можуть виступати як у ролі термодинамічних потенціалів, так і в ролі характеристичних функцій. У першому випадку вони використовуються у процесах зі складними системами, при дії однієї сили та фіксованих незалежних параметрах, у другому – для простих систем при визначеному наборі незалежних параметрів.

6.3. Диференціальні рівняння внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії

Диференціальні рівняння термодинаміки встановлюють зв'язок між різними фізичними властивостями речовин, які впливають з першого та другого законів термодинаміки. У випадку, коли частина параметрів виявляється відомою, інші параметри можуть бути визначені інтегруванням відповідних диференціальних рівнянь. Вони дозволяють, зокрема, виразити величини du, dh, ds , які входять у рівняння першого закону термодинаміки, через основні термодинамічні характеристики речовини і використовувати основне рівняння термодинаміки для термодинамічного аналізу та практичних розрахунків.

Особливо важливим є визначення частинних похідних від внутрішньої енергії, в силу того, що усі подальші рівняння та формули отримують як прямі наслідки частинних похідних внутрішньої енергії. Враховуючи, що значення внутрішньої енергії характеризується рухом частинок і зв'язками між ними, найважливішими параметрами, які визначають внутрішню енергію, буде будь-яка пара параметрів – $v, T; p, T; p, v$.

Якщо ми вибираємо у якості незалежних параметрів v та T , то можна записати, що:

$$u = u(v, T), \quad (6.51)$$

а повний диференціал питомої внутрішньої енергії визначиться як:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (6.52)$$

Частинні похідні, що входять у ці співвідношення, можна знайти через термодинамічні параметри та їх похідні.

За визначенням, питома ізохорна теплоємність:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V. \quad (6.53)$$

Об'єднаний вираз першого та другого законів термодинаміки для простої системи та оборотних процесів (6.30) за умови, що $T = \text{const}$, стосовно питомих величин має вигляд:

$$du_T = Tds_T - pdv_T, \quad (6.54)$$

звідси:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p, \quad (6.55)$$

або, з урахуванням співвідношення Максвелла (6.48):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (6.56)$$

У наведеному виразі явно показана залежність питомої внутрішньої енергії від властивостей речовини, при цьому варто пам'ятати, що співвідношення $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ характеризує термічну пружність речовини. Остаточний вираз (6.52) запишеться у вигляді:

$$du = c_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dv. \quad (6.57)$$

Це рівняння є **калоричним рівнянням** або **диференціальним рівнянням внутрішньої енергії**. Воно справедливе для будь-якої речовини і виражає закон Джоуля.

Якщо розглядається ідеальний газ, для якого справедлива залежність $pv = RT$, то для процесу при $v = \text{const}$ можна записати, що $p = \text{const} \cdot T$. При цьому:

$$\text{const} = \frac{p}{T} = \frac{R}{v}.$$

Відповідно, для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial(\text{const} T)}{\partial T} \right)_V = \text{const}. \quad (6.58)$$

Підставляючи значення цієї частинної похідної у залежність (6.57), встановлюємо, що вираз у квадратних дужках дорівнює нулю, і тоді:

$$du = c_V dT. \quad (6.59)$$

З формули (6.59) випливає, що внутрішня енергія ідеального газу є лише функцією температури, а, отже, якщо різні процеси відбуваються в одному і тому ж температурному інтервалі, то внутрішня енергія для них буде однаковою.

Якщо розкрити дужки у виразі (6.57), то отримаємо наступну залежність:

$$du = c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot dv - p dv. \quad (6.60)$$

Прирівнюючи праву частину цього виразу до правої частини об'єднаного виразу першого та другого законів термодинаміки:

$$du = T ds - p dv, \quad (6.61)$$

отримаємо:

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dv. \quad (6.62)$$

Ця залежність представляє собою **диференціальне рівняння ентропії**.

Стосовно ідеального газу, для якого справедливо:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v}, \quad (6.63)$$

будемо мати:

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad (6.64)$$

а для певної обмеженої ділянки 1–2 термодинамічного процесу:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (6.65)$$

Ця формула може бути використана для визначення зміни ентропії у будь-якому термодинамічному процесі з ідеальним газом.

Для виведення диференціального рівняння ентальпії приймаємо, що $h = h(p, T)$.

Повний диференціал питомої ентальпії має наступний вигляд:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (6.66)$$

За визначенням, залежність

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p \quad (6.67)$$

представляє собою питому ізобарну теплоємність.

Частинна похідна $\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$ визначається із об'єднаного виразу першого та другого

законів термодинаміки (6.31) при $T = \text{const}$:

$$dh_T = T ds_T + v dp_T, \quad (6.68)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v, \quad (6.69)$$

яке з урахуванням співвідношення Максвелла (6.50) може бути переписано у вигляді:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v. \quad (6.70)$$

При цьому у залежності (6.70) складовий вираз $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ характеризує термічне (об'ємне) розширення. Остаточно вираз (6.66) запишеться у вигляді:

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp. \quad (6.71)$$

Стосовно ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} = \frac{R}{p}, \quad (6.72)$$

оскільки для процесу, при якому $p = \text{const}$, $v = \text{const} \cdot T$, а зміна питомої ентальпії буде визначатися вже відомою формулою:

$$dh = c_p dT. \quad (6.73)$$

Зіставляючи диференціальне рівняння для ентальпії (6.71) з об'єднаним виразом першого та другого законів термодинаміки у записі через питому ентальпію (6.31), можна отримати ще один варіант запису диференціального рівняння ентропії:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (6.74)$$

Стосовно ідеального газу, з урахуванням виразу (6.72) отримаємо рівняння:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}, \quad (6.75)$$

яке для виділеної ділянки 1–2 термодинамічного процесу, запишеться у вигляді:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.76)$$

Відповідно до викладеного можна сформулювати наступний висновок:



Диференціальне рівняння в незалежних змінних v та T – це рівняння внутрішньої енергії; у змінних p та T – рівняння ентальпії; у змінних v та p – рівняння ентропії.

Отримані диференціальні рівняння ув'язують між собою величини, які характеризують термічні та калоричні властивості речовин. Крім того, шляхом інтегрування цих рівнянь за додатковими параметрами, які визначені експериментально, можна отримати і інші невідомі термодинамічні параметри.

6.4. Диференціальні рівняння стану

Для різних робочих тіл – ідеального чи реального газу, рідини чи твердого тіла – існує функціональний зв'язок між їх параметрами стану вигляду $p = f(T, V)$. Термодинаміка не дає конкретного вигляду цього рівняння, але, виходячи із загальних фізичних уявлень, дозволяє виявити умови, яким повинно воно задовольняти. Так, наприклад, виконавши диференціювання наведеного виразу, отримаємо:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV. \quad (6.77)$$

Якщо прийняти умову ізобарного процесу $p = \text{const}$, що також є справедливим для нерухомого робочого та твердого тіла, то співвідношення (6.77) набуде вигляду:

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV. \quad (6.78)$$

Звідси випливає для $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (6.79)$$

або, розділивши це рівняння на $(\partial p / \partial T)_V$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1. \quad (6.80)$$

Рівняння (6.80) носить назву **диференціального рівняння стану**, а частинні похідні, що входять до нього – **термодинамічні характеристики робочого тіла**.

Загальний вигляд рівняння (6.80) легко запам'ятати, якщо звернути увагу на те, яким чином воно побудовано. Варто зважати на чергування термодинамічних параметрів “функція – аргумент – фіксований параметр”, тобто:

$$V \rightarrow T \rightarrow p; \quad p \rightarrow V \rightarrow T; \quad T \rightarrow p \rightarrow V.$$

Зв'язки частинних похідних термодинамічних параметрів справедливі за певних умов взаємодії термодинамічної системи з навколишнім середовищем. При цьому в якості перевірки можна впевнитися, що всі три змінні наявні і жодного разу не повторюються ні в чисельнику, ні в знаменнику, ні в підрядковому індексі кожного множника.

Кожна термодинамічна характеристика, що входить у рівняння (6.80), має свій фізичний зміст, наприклад, частинна похідна $(\partial p / \partial V)_T$ характеризує здатність тіла до стиснення, однак при розрахунках більш зручно використовувати відносні величини, які отримані діленням кожної цієї характеристики на V_0 або p_0 , а саме:

– **коефіцієнт термічного (об'ємного) розширення**, що характеризує здатність тіла до розширення

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (6.81)$$

де α – функція температури та об'єму, і під якою розуміють відносну зміну об'єму при зміні температури на 1 град. Може бути як додатною, так і від'ємною, і нульовою;

– **коефіцієнт термічної пружності**, який визначає інтенсивність зміни тиску при нагріванні тіла за постійного об'єму

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (6.82)$$

де β – функція температури та об'єму, і під якою розглядають відносну зміну тиску при зміні температури на 1 град. Може бути як додатною, так і від'ємною, і нульовою;

– **коефіцієнт ізотермічної стисливості**

$$\mu_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (6.83)$$

де μ_T – функція температури і тиску, але її зміна при зміні p та T є слабкою. Під цим коефіцієнтом розуміють відносну зміну об'єму при зміні тиску на 1 Па.

Знак “мінус” у виразі (6.83) вводиться для того, щоб забезпечити додатне значення μ_T , тому що при стисненні зміна об'єму завжди від'ємна ($dV < 0$).

Підстановка виразів (6.81)–(6.83) у рівняння (6.80) показує, що всі ці коефіцієнти пов'язані між собою співвідношенням:

$$\alpha = \beta \cdot \mu_T \cdot p_0. \quad (6.84)$$

Коефіцієнти α та β мають розмірність $[\text{град}]^{-1}$. Для ідеального газу маємо $\alpha = \beta = 1/T$, при $t = 0^\circ\text{C}$, $\alpha_0 = \beta_0 = 1/273,15$.

Також $\mu_T = 1/p$, звідки можна зробити висновок, що чим більше зростає тиск, тим менше газ стискається.

За аналогією з виразом (6.83) існує поняття **коефіцієнта адіабатної стисливості**, що справедливе для оборотного адіабатного (ізоентропного) процесу стиснення:

$$\mu_S = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (6.85)$$

Зв'язок між адіабатною та ізотермічною стисливістю можна знайти наступним шляхом. Оскільки:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{(\partial S / \partial p)_V}{(\partial S / \partial V)_p}, \text{ то } \mu_S = -\frac{1}{V_0} \frac{(\partial S / \partial p)_V}{(\partial S / \partial V)_p}. \quad (6.86)$$

Знайдемо кожен із цих частинних похідних. Якщо S є функція від T та V , тобто $S(T, V) = S[T(p, V), V]$, то:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (6.87)$$

Якщо S є функція від T та p , тобто $S(T, p) = S[T(p, V), p]$, то:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (6.88)$$

Враховуючи, що $\frac{(\partial T / \partial p)_V}{(\partial T / \partial V)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, знаходимо:

$$\mu_S = -\frac{1}{V_0} \cdot \frac{c_V}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{c_V}{c_p} \cdot \mu_T. \quad (6.89)$$

Оскільки $c_p/c_V = k$, де k – показник адіабати, то:

$$\mu_S = \frac{\mu_T}{k}. \quad (6.90)$$

Значення адіабатного коефіцієнта стисливості широко використовується для визначення рівноважної швидкості звуку за формулою Лапласа: $a = \sqrt{k \cdot R \cdot T}$.

Для практичних розрахунків зручніше використовувати похідні від логарифмічних параметрів. З математичного аналізу відомо, що для будь-якої величини є справедливими співвідношення:

$$\frac{1}{x} dx = d(\ln x) \quad \text{та} \quad dx = x d(\ln x). \quad (6.91)$$

Переписавши (6.81)–(6.83) у вигляді:

$$\alpha = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_p, \quad (6.92)$$

$$\beta = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_V, \quad (6.93)$$

$$\mu_T = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln p} \right)_T, \quad (6.94)$$

отримаємо також:

$$\alpha \cdot T = \mu_T \cdot p \cdot \beta \cdot T. \quad (6.95)$$

Це співвідношення зручне тим, що парні добутки $\alpha \cdot T$; $\mu_T \cdot p$; $\beta \cdot T$ – безрозмірні.

Використовуючи співвідношення (6.86), можна отримати диференціальну форму запису рівняння стану:

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p} \right)_V = -1. \quad (6.96)$$

Варто відмітити, що в рівняннях (6.91) та (6.96) замість трьох введених параметрів стану p , V , T , можна використовувати набір із трьох будь-яких термодинамічних параметрів стану.

6.5. Ексергія та анергія теплоти і внутрішньої енергії

Термодинамічний аналіз фізичних явищ ґрунтується на використанні законів термодинаміки, а їх застосування для розв'язків фізичних задач здійснюється двома способами.

Відповідно до цього розрізняють два методи термодинаміки: метод термодинамічних потенціалів (характеристичних функцій) та метод циклів. Використання першого методу було описано раніше, а для аналізу методу циклів розглянемо один, досить цікавий, ексергетичний спосіб аналізу стосовно ефективності теплових установок.

Як відомо, перший закон термодинаміки не накладає ніяких обмежень на перетворення однієї форми енергії в іншу, крім збереження її загальної кількості. Другий закон термодинаміки вказує на можливість того чи іншого перетворення і дає кількісні співвідношення між ними. Так, робота розширення завжди і повністю перетворюється у теплоту. Зовсім по-іншому поводить себе теплота, яка перетворюється в роботу часткову і за певних умов.

Максимальна ефективність перетворення роботи в ідеальних умовах теоретично може досягти одиниці, однак в реальних умовах, внаслідок сил тертя, відбувається розсіювання (дисипація) енергії, через що ефективність перетворення знижується. Ефективність перетворення теплоти залежить від виду циклу і характеризується термічним к.к.д. Однак знання термічного к.к.д. недостатнє для термодинамічного аналізу теплового устаткування, оскільки цей коефіцієнт придатний тільки для оборотних процесів.

Внутрішню енергію, так само як і теплоту, неможливо у будь-якій кількості перетворювати у роботу. І хоча за першим законом термодинаміки для адіабатного процесу $l_{1-2} = u_1 - u_2$, другий закон уже накладає певні межі для такого перетворення, за якою ентропія у кінцевому стані має бути $s_2 \geq s_1$. Наприклад, кінцеві тиск p_2 і температура T_2 не можуть бути нижчими за параметри навколишнього середовища, тобто внутрішню енергію також можна перетворити у роботу лише до певного стану.

Як впливає з цих прикладів, існують два нерівноцінних напрями перетворення енергії. Робота (розширення, механічна, електрична) без обмежень перетворюється у теплоту та внутрішню енергію, тоді як теплота та внутрішня енергія лише частково перетворюються у роботу. При цьому, кількість теплоти, яка перетворюється у роботу, залежить не тільки від початкового стану системи, а й кінцевого, який визначає стан навколишнього середовища. Саме він обмежує можливості перетворення енергії, а навколишнє середовище розглядають як термодинамічну систему з необмежено великою теплоємністю, параметри якої не змінюються під час прийняття або відведення енергії.



Максимально можливу роботу, яку може здійснити система при оборотному переході із заданого стану в рівноважний стан з навколишнім середовищем, називають ексергією. Тобто, форми енергії, що повністю перетворюються у інші види, складаються тільки із ексергії, і для таких перетворень поняття енергії та ексергії рівнозначні.

Ексергія характеризує міру технічної цінності енергії. На потреби багатьох галузей промисловості необхідно витрачати не просто енергію, а саме ексергію. Отже задачею енергетиків є забезпечення економіки ексергією, яку отримують з природних джерел енергії.

Теплота складається із двох частин енергії: одна із них перетворюється в роботу і буде по суті ексергією, а інша – не перетворюється. Та частина теплоти, що не перетворюється у роботу, дістала назву **анергія**. Таким чином, теплота як форма існування енергії складається із ексергії та анергії, які є функціями процесу. На основі цих понять можна запропонувати таке формулювання другого закону термодинаміки: **вся енергія складається із ексергії та анергії, кожна із яких може дорівнювати нулю** (див. рис. 6.1).

Характер зміни ексергії та анергії в оборотних та необоротних процесах показує, що:

- у необоротних процесах ексергія перетворюється в анергію;
- в оборотних процесах ексергія залишається постійною величиною;
- анергію неможливо перетворити в енергію без виконання роботи.

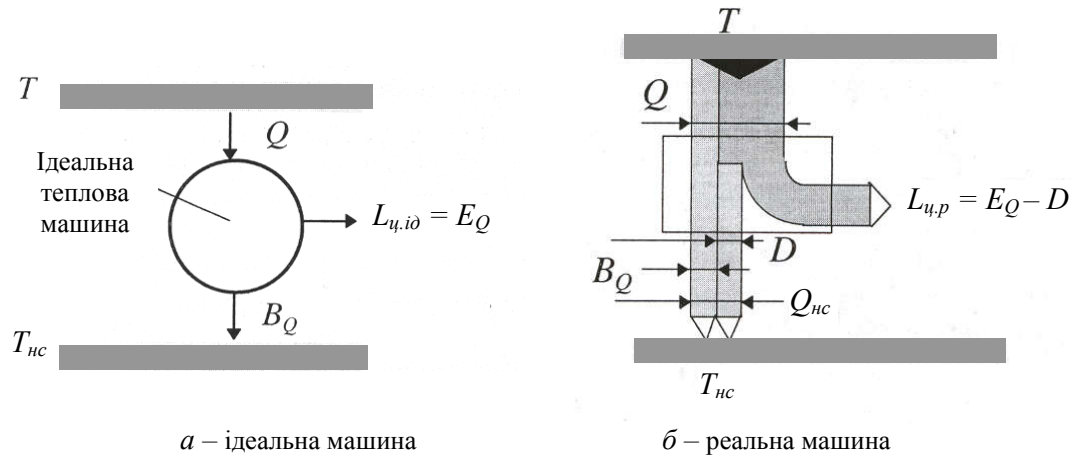


Рис. 6.1 – Схема перетворення енергії у тепловій машині
 (Q – теплота; E_Q – ексергія; B_Q – анергія; $L_{ц,ід}$ – робота ідеального циклу;
 $L_{ц,р}$ – робота реального циклу; D – величина втрат ексергії у реальному циклі;
 T – температура гарячого джерела; T_{nc} – температура навколишнього середовища)

Здатність енергії виконувати роботу отримала назву **працездатності**, а співвідношення, за допомогою яких визначають максимальну роботу, – **функціями працездатності**.

Оцінимо величини цих функцій для теплоти та внутрішньої енергії нерухомого тіла.

Для ідеальної теплової машини, яка працює в інтервалі температур $T \dots T_{nc}$ при оборотних процесах, зміна ентропії системи (гарячого та холодного джерел теплоти) дорівнює нулю: $dS_c = dS + dS_{nc} = 0$. Однак $dS = dQ/T$ і тоді, підставивши, отримаємо:

$$\frac{dQ}{T} + \frac{dQ_{nc}}{T_{nc}} = 0, \quad (6.97)$$

звідки

$$dQ_{nc} = \frac{T_{nc}}{T} dQ = dB_Q. \quad (6.98)$$

Оскільки $dQ = dE_Q + dB_Q$, то, підставляючи у це рівняння вираз (6.98), отримаємо:

$$dE_Q = \left(1 - \frac{T_{nc}}{T}\right) dQ. \quad (6.99)$$

В інтегральній формі вирази (6.98) та (6.99), наприклад, для ізобарного процесу ($p = \text{const}$) будуть мати вигляд:

$$B_{Q_{1-2}} = T_{nc} \int_1^2 \frac{dQ}{T} = Gc_p T_{nc} \ln \frac{T_2}{T_1} = T_{nc} (S_2 - S_1). \quad (6.100)$$

$$E_{Q_{1-2}} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_{nc}}{T}\right) dQ = Gc_p \left[(T_1 - T_2) - T_{nc} \ln \frac{T_2}{T_1} \right] = Q_{1-2} - B_{Q_{1-2}}. \quad (6.101)$$

Для питомих величин, формула ексергії теплоти набуде вигляду:

$$e_{Q_{1-2}} = q - T_{nc} \int_1^2 \frac{dq}{T} = q - T_{nc} \delta s. \quad (6.102)$$

У реальній машині, де мають місце незворотні процеси, частина ексергії перетворюється в енергію, і теплота, що відводиться Q_{nc} , додатково збільшується на величину втрат ексергії, тобто $Q_{nc} = B_Q + D$.

Якісну сторону перетворення ексергії теплоти у роботу циклу характеризує так званий **ексергетичний к.к.д.**:

$$\eta_{ек} = \frac{\text{Відведена ексергія}}{\text{Підведена ексергія}} = \frac{L_{ч.р}}{E_Q} = \frac{E_Q - D}{E_Q} = 1 - \frac{D}{E_Q}, \quad (0 < \eta_{ек} \leq 1). \quad (6.103)$$

Для ідеальної машини, коли втрати ексергії $D = 0$, то $\eta_{ек} = 1$.

Для оцінки працездатності внутрішньої енергії розглянемо ізольовану систему, що складається з навколишнього середовища і робочого тіла, масою 1 кг. Початкові параметри для тіла: $p_1, v_1, T_1, u_1, h_1, s_1$. Для одержання максимальної роботи робоче тіло має оборотним шляхом перейти у стан рівноваги з навколишнім середовищем (рис. 6.2).

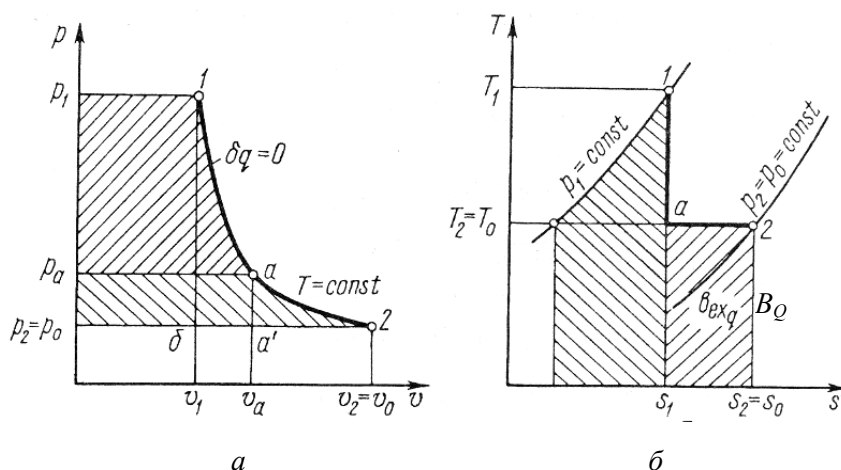


Рис. 6.2 – До визначення функції працездатності внутрішньої енергії

Це можливо здійснити, якщо в адіабатному процесі (1–а) перевести робоче тіло в теплову, а потім в ізотермічному процесі (а–2), внаслідок теплообміну, привести у механічну рівновагу з навколишнім середовищем. При оборотному переході з початкового стану 1 у кінцевий рівноважний стан 2, система виконає роботу за рахунок зміни внутрішньої енергії системи від U_{c1} до U_{c2} . Тоді за першим законом термодинаміки та, опускаючи проміжні перетворення, можна записати для системи і для робочого тіла:

$$(U_{c1} - U_{c2}) + (u_1 + u_2) = L_{1-2}. \quad (6.104)$$

З іншого боку,

$$U_{c1} - U_{c2} = -T_2(s_1 - s_2) + p_2(v_2 - v_1). \quad (6.105)$$

Підставляючи вираз (6.105) у рівняння (6.104) і, враховуючи, що $L_{1-2} = l_{1-2}$, отримаємо:

$$l_{1-2} = u_1 - u_2 - T_2(s_1 - s_2) - p_2(v_1 - v_2). \quad (6.106)$$

Для повного використання працездатності внутрішньої енергії системи необхідно, щоб тиск p_2 і температура T_2 дорівнювали тиску p_0 і температурі T_0 . Кінцеві параметри

робочого тіла у рівновазі з навколишнім середовищем позначимо через u_0 , h_1 , s_0 , v_0 . Оскільки максимальна робота $l_{\max}$ за визначенням, є ексергією E_Q , то рівняння (6.106) запишемо таким чином:

$$l_{\max} = E_Q = (u_1 - u_0) - T_0(s_1 - s_0) - p_0(v_1 - v_0). \quad (6.107)$$

Отже, для розрахунку ексергії внутрішньої енергії закритої адіабатної системи, необхідно від зміни внутрішньої енергії відняти втрати ексергії, внаслідок переходу енергії на більш низький температурний рівень $T_1 \rightarrow T_0$, та втрати ексергії на виштовхування об'єму навколишнього середовища.

Втрата ексергії при переході на більш низький температурний рівень враховується рівнянням Гюї–Стодоли: $T_0(s_1 - s_2) = T_0 \cdot \delta s = B_Q$. На рис. 6.2, б ця втрата виражається площею $a-2-s_2-s_1-a$. Втрата ексергії на роботу виштовхування враховується виразом $p_0(v_1 - v_0)$, що рівнозначно площі $2-v_0-v_a-a'-2$ (рис. 6.2, а). Робота виштовхування не може бути корисною, тому ексергія системи рівнозначна площі $1-2-b-1$.

Опустимо індекси початкового стану робочого тіла, оскільки він може бути довільним, і тоді рівняння (6.107) набуде вигляду:

$$E_Q = (u - u_0) + T_0(s - s_0) - p(v - v_0). \quad (6.108)$$

Параметри навколишнього середовища є постійними, тому зміна ексергії не залежить від процесу переходу із початкового стану у рівноважний з навколишнім середовищем і таким чином, є функцією стану закритої системи.

Анергія як частина енергії, що не може перетворитися у корисну роботу, визначається рівнянням:

$$B_Q = u_0 + T_0(s - s_0) + p(v - v_0). \quad (6.109)$$

Контрольні питання

1. Чим цікаве об'єднання рівняння першого та другого законів термодинаміки?
2. Дайте визначення і наведіть відомі вам характеристичні функції.
3. Назвіть основні властивості термодинамічних характеристичних функцій. Які із цих функцій вважаються основними? Чому їх ще називають термодинамічними потенціалами?
4. Що таке ізохорно-ізотермічний потенціал (вільна енергія)? Що таке ізобарно-ізотермічний потенціал (вільна ентропія)?
5. Що розуміють в термодинаміці під терміном “потенціал”? Що таке зв'язана енергія? Що таке хімічна спорідненість?
6. Дайте визначення термічних коефіцієнтів та запишіть вирази для них. Вкажіть зв'язок між ними.
7. Доведіть, що коефіцієнт ізотермічної стисливості для всіх тіл буде додатним.
8. Наведіть аналіз диференціальних рівнянь внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії. Яким чином побудоване диференціальне рівняння стану?
9. Виведіть формулу для визначення місцевої швидкості звуку з використанням адіабатного коефіцієнта стисливості.