



**Физико-технический
институт**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Лекция 4. Первый закон термодинамики

суббота, 17 марта 2018 г..



С помощью теплоемкости не всегда возможно рассчитать теплоту. Так, при фазовых переходах вещества температура тела не изменяется ($T = \text{const}$), но теплота фазового перехода не равна нулю ($q \neq 0$). Например, при постоянном атмосферном давлении плавление льда требует подвода теплоты, при этом температура жидкой и твердой фаз воды остается неизменной и равной 0°C . В этом случае воспользоваться выражением $\partial q = c dT$ для определения теплоты нельзя, т.к. $dT = 0$, а $c = \infty$.



Кроме того, *природа теплоты* та же, что и природа работы – *мера энергетического взаимодействия*. Следовательно, теплота может быть рассчитана по формуле обобщенной работы как произведение некоторой силы F_x на изменение некоторой координаты перемещения dx в направлении действия данной силы:

$$\partial A = F_x dx. \quad (4.1)$$



Сила и координата перемещения должны являться функциями состояния – параметрами аналогично P и v для работы изменения объема

$$\partial l = P dv. \quad (4.2)$$

При этом сила должна быть интенсивным параметром состояния, а координата перемещения – экстенсивным. Очевидно, что ни теплоемкость, ни изменение температуры в выражении этим условиям не соответствуют.



В 1865 г. Клаузиусом было предложено понятие энтропии (в переводе с греческого – превращение), соответствующее выражению

$$dS = \frac{\partial Q}{T}. \quad (4.3)$$

Используя понятие энтропии, можно получить расчетное выражение теплоты в виде

$$\partial Q = TdS. \quad (4.4)$$

Выражение (4.4) отвечает требованиям к расчетному выражению теплоты как работы.



При этом абсолютная температура T и энтропия S являются параметрами состояния: T – интенсивный параметр, S – экстенсивный. Абсолютная температура в выражении (4.4) выступает в роли силы, а энтропия в роли координаты перемещения под действием этой силы при совершении тепловой работы или теплоты.

Исходя из вышеизложенного, дадим определение энтропии применительно к технической термодинамике.



Энтропия – параметр состояния, соответствующий координате перемещения при действующей силе в виде абсолютной температуры, необходимый для расчета тепловой работы (теплоты).

В технической термодинамике понятие энтропии неразрывно связано с понятием теплоты: есть теплота – есть изменение энтропии, нет теплоты – нет изменения энтропии.

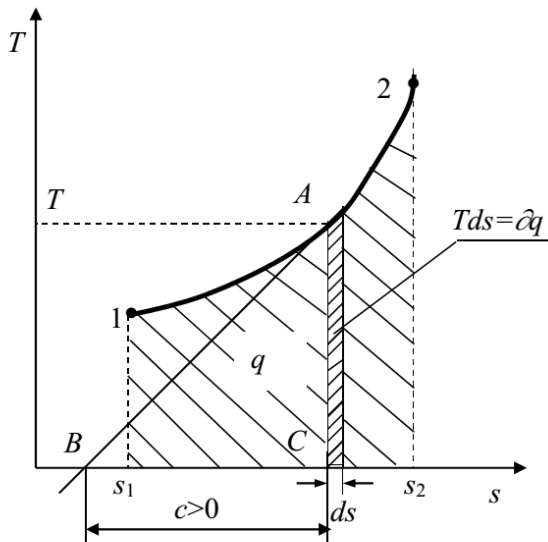


В статистической термодинамике энтропия выступает в другой роли – вероятностной оценки состояния термодинамической системы. В теории вероятности также пользуются понятием энтропии. Математики используют название энтропии для вероятностной оценки событий по аналогии со статистической термодинамикой, но в математике это понятие никакого отношения к теплоте не имеет.



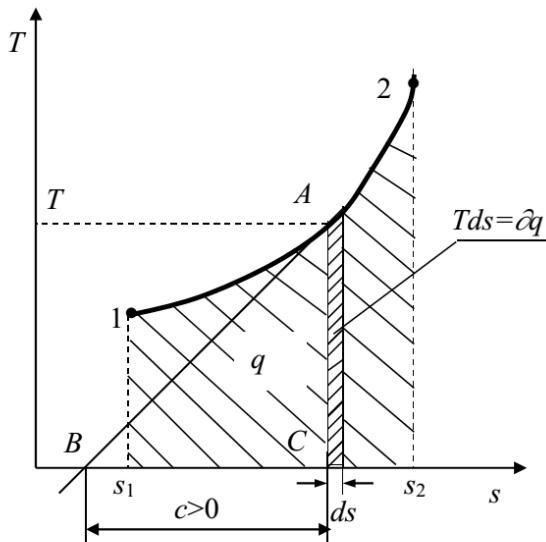
Необходимо отметить, что значение имеет только изменение энтропии, абсолютная величина энтропии никакой физической сути не имеет. Поскольку энтропия – параметр состояния, она может быть определена любой парой независимых параметров состояния. Энтропия подчиняется закону сложения. Энтропия в расчете на один килограмм вещества называется удельной энтропией:

$$ds = \frac{\partial Q}{mT} = \frac{\partial q}{T}. \quad (4.5)$$



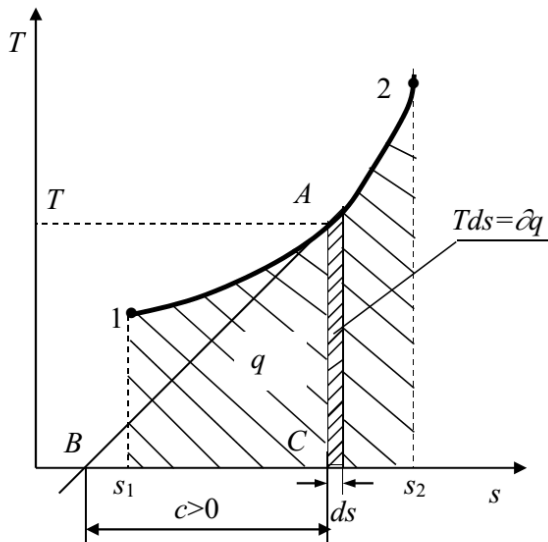
Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

Изменение энтропии однозначно определяет знак теплоты. При увеличении энтропии ($ds > 0$) теплота подводится к системе ($q > 0$), при уменьшении энтропии ($ds < 0$) теплота отводится ($q < 0$).



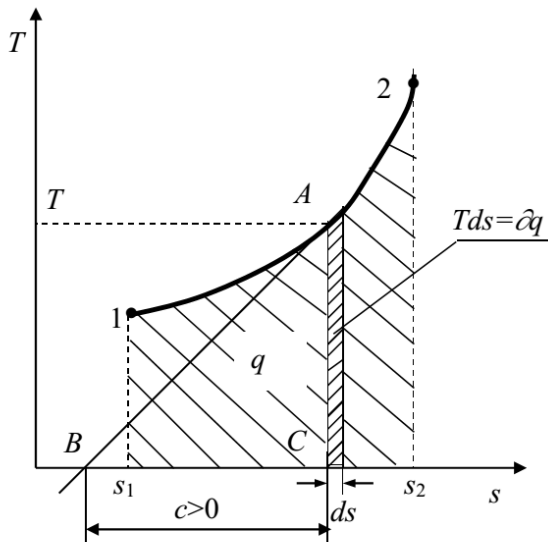
Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

Используя понятие энтропии, теплоту легко показать в T, s координатах. Начало отсчета оси энтропий s в этом случае соответствует фиксированному состоянию вещества (любая пара независимых параметров состояния).



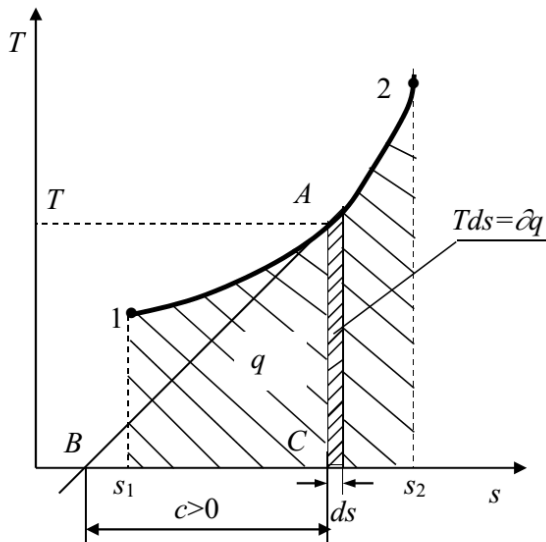
Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

Часто в качестве начала отсчета энтропии берется нормальное физическое состояние – 0°C и 760 мм рт.ст. При этом принимают, что $s_0 = 0$, тогда разность энтропий равна абсолютной величине энтропии ($s = s - s_0$).



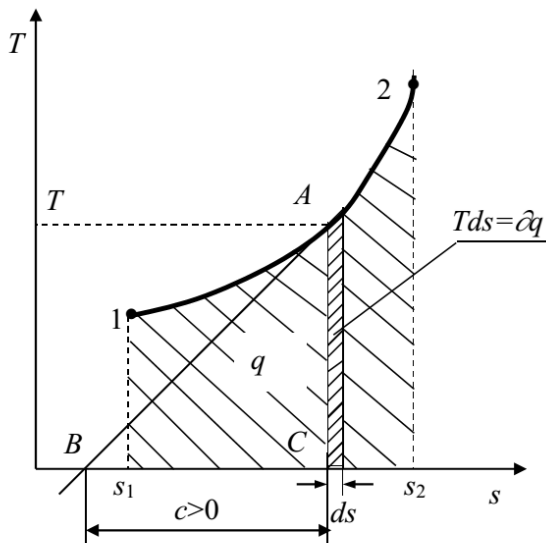
Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

Эту разность в свою очередь можно подсчитать путем интегрирования (4.5) от нулевого до данного состояния вещества. Причем путь интегрирования никакой роли не играет, поскольку энтропия есть параметр состояния.



Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

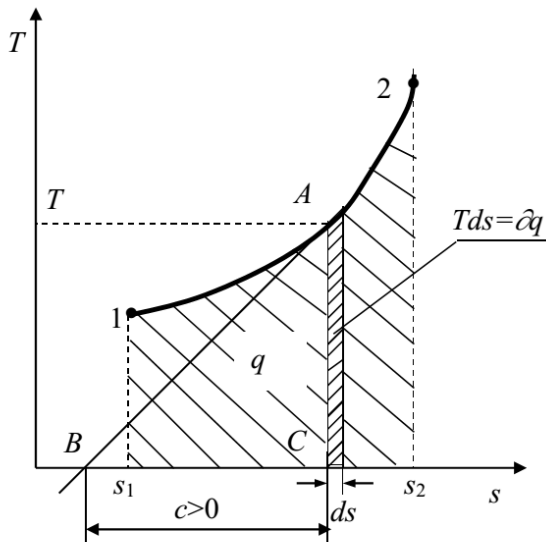
На рисунке линией 1-2 представлен процесс изменения состояния термодинамического тела. Заштрихованная площадка под элементарным участком процесса равна Tds и представляет собой элементарное количество теплоты ∂q .



Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T,s - диаграмме

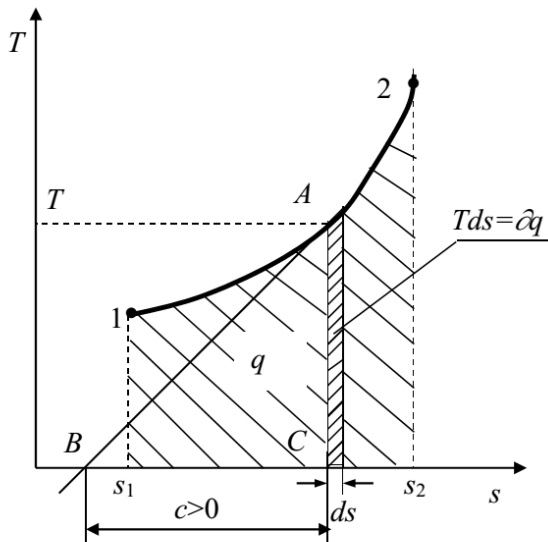
Интегральная сумма
таких площадок под
линией 1-2
представляет полное
количество теплоты,
получаемое телом в
процессе 1-2:

$$q = \int_1^2 T ds \quad (4.6)$$



Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

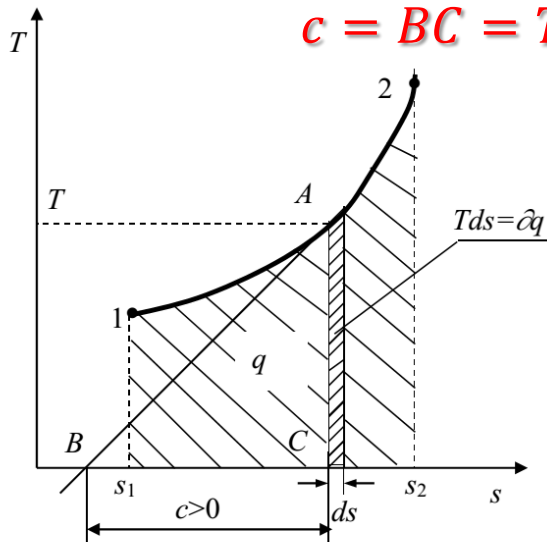
Так как площадь под кривой процесса в T, s диаграмме соответствует количеству теплоты, она получила название тепловой диаграммы аналогично P, v диаграмме, называемой рабочей.



Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

В T, s диаграмме можно графически показать теплоемкость в любой точке процесса.

Например, для точки A теплоемкость будет в виде отрезка BC , образованного касательной к точке A – AB и проекцией точки A на ось энтропий – AC :



Изображение теплоты и теплоемкости
процесса в T, s - диаграмме

$$c = BC = T \frac{BC}{AB} = T \frac{ds}{dT} = \frac{\partial q}{\partial T}. \quad (4.7)$$

Отрезок BC называется подкасательной. При этом теплоемкость положительна, если подкасательная расположена слева от точки A , и отрицательная, если справа.



Для получения расчетного выражения изменения энтропии идеальных газов воспользуемся первым законом термодинамики, в котором теплота определяется с использованием изменения энтальпии:

$$ds = \frac{\partial q}{T} = \frac{dh - vdp}{T} = \frac{dh}{T} - \frac{vdp}{T}. \quad (4.8)$$

Для идеального газа изменение энтальпии определяется как $dh = c_p dT$, а удельный объем $v = RT/p$.



Подставив данные выражения изменения энтальпии и удельного объема в уравнение (4.8), получим уравнение для изменения энтропии идеального газа:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{RT dp}{pT} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (4.9)$$

Разность энтропий идеального газа в конкретных точках можно получить интегрированием (4.59):

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - \int_1^2 R \frac{dp}{p} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.10)$$



Воспользовавшись формулой Майера $c_p = c_v + R$ и уравнением Менделеева – Клапейрона $Pv = RT$, выражение (4.10) можно записать и через две другие пары термических параметров состояния:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (4.11)$$

Для определения абсолютного значения энтропии идеального газа необходимо зафиксировать начало ее отсчета любой парой термических параметров состояния.



Например, приняв $s_0 = 0$ при T_0 и p_0 , воспользовавшись уравнением (4.10), получим

$$s = s - s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) свидетельствует о том, что *энтропия идеального газа есть параметр состояния*, поскольку ее можно определить через любую пару параметров состояния.



В свою очередь, поскольку энтропия сама является параметром состояния, используя ее в паре с любым независимым параметром состояния, можно определить любой другой параметр состояния газа.