ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 125 1964

ОБОСНОВАНИЕ И ИЗЛОЖЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА В КУРСЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Г. И. ФУКС

I.

Классические обоснования второго закона термодинамики (Клаузиус, Томсон, Планк и позднее Шиллер и Каратеодори) вызывают ряд возражений с методических позиций. Так, по методике Клаузиуса фундаментальное выражение для к. п. д. цикла Карно выводится на основе свойств гипотетического рабочего тела—идеального газа с постоянными теплоемкостями c_p и c_v. Введение понятия энтропии происходит со значительным сдвигом от начала рассмотрения вопроса.

Представляется целесообразным методически раздельное обоснование принципов существования и возрастания энтропии. В качестве исходных положений для этого следует выбирать такие положения, которые являются обобщением опыта и наиболее быстро и просто ведут к получению конечных результатов.

Принцип существования энтропии может быть обоснован, если в качестве исходного положения принять:

Равенство температур двух тел является необходимым и достаточным их теплового равновесия, т. е. отсутствия перехода тепла между ними.

Сначала рассматривается система из двух простых тел, состояние которых определяется двумя параметрами. Эти тела находятся в адиабатной оболочке, не допускающей теплового воздействия извне. Тела системы отделены друг от друга хорошо проводящей тепло перегородкой (рис. 1). В этой системе возможен только прямой теплообмен между телами № 1 и № 2. Закон воздействия на поршни можно выбрать произвольно, осуществляя таким образом разнообразные процессы. Будем проводить в этой системе исключительно обратимые процессы, для чего изменение положений поршней должно производиться достаточно медленно (бесконечно медленно). Наличие теплопроводной перего-

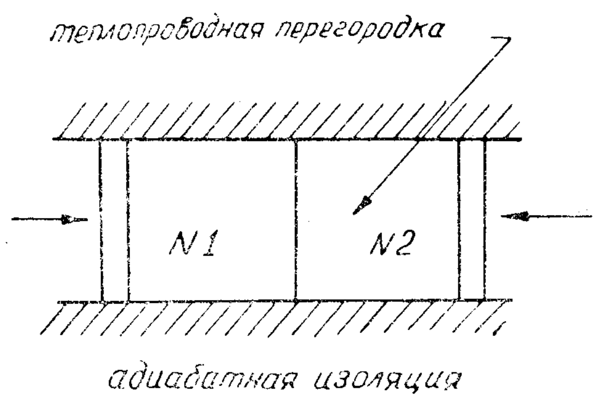

Рис. 1.

родки обеспечивает равенство температур тел системы, хотя по абсолютной величине температура может изменяться. При любом элементарном процессе количество тепла, воспринимаемое телом №1 (dQ_1), равно количеству тепла, отдаваемого другим телом ($-dQ_2$), т. е.

$$dQ_1 = -dQ_2. \tag{1}$$

Математическое выражение первого закона для элементарного процесса тела №1 как простого имеет вид

$$dQ_1 = dU_1 + p_1 dV_1, \tag{2}$$

где $U_1 = U_1(t_1 V_1)$—внутренняя энергия тела №1, (3)

$p_1 = p_1(t_1 V_1)$ — давление тела №1. (4)

Используя выражение (3) и (4), приводим соотношение (2) к виду

$$dQ_1 = M(t_1 V_1)\,dt + N(t_1 V_1)dV_1. \tag{5}$$

Выражения (2) или (5) не являются полными дифференциалами. Но при двух независимых переменных имеется для (5) интегрирующий делитель (множитель) в виде некоторой функции

$$\tau' = \tau'(t_1 V_1). \tag{6}$$

Тогда

$$\frac{dQ_1}{\tau'(t_1 V_1)} = dZ_1(t_1 V_1), \tag{7}$$

где dZ_1 — полный дифференциал независимых переменных.

$$Z_1 = Z_1(t, V_1). \tag{8}$$

Примем теперь в качестве независимых переменных величины t и Z_1. Из (8) имеем

$$V_1 = V_1(t_1 Z_1). \tag{9}$$

Подстановка в (6) дает

$$\tau' = \tau'[t_1 V_1(t_1 Z_1)]; \quad \tau_x' = \tau_x'(t_1 Z_1). \tag{10}$$

Тогда (7) перепишется так:

$$\frac{dQ_1}{\tau_x'(t_1 Z_1)} = dZ_1.$$

или

$$dQ_1 = \tau_x'(t_1 Z_1)\,dZ_1, \tag{11}$$

где t и Z_1 являются независимыми переменными.

Аналогичный вывод для dQ_2 дает

$$-dQ_2 = \tau_x''(t_1 Z_2)\,dZ_2.$$

Учитывая (1), имеем

$$\tau'_x(t_1 Z_1)\,dZ_1 = \tau_x''(t, Z_2)\,dZ_2,$$

$$\frac{\tau_x'(t_1 Z_1)}{\tau_x''(t, Z_2)} = \frac{dZ_2}{dZ_1}. \tag{12}$$

Так как t, Z_1 и Z_2 являются независимыми переменными, то правая часть от t не зависит. Следовательно, и левая часть от t не зависит. Для этого имеются 2 возможности:

1. Интегрирующий делитель τ зависит только от Z

$$\tau = \varphi(Z).$$

Но тогда для тепла, подводимого к телу, имеем по (11)

$$dQ = \varphi(Z)\,dZ,$$

т. е. dQ будет полным дифференциалом, что противоречит первому закону. Поэтому предположение, что $\tau = \varphi(Z)$ надо отбросить, как неудовлетворительное физически.

2. Интегрирующий делитель для всех тел составлен так:

$$\tau = f(t)\,\varphi(Z), \tag{13}$$

где $f(t)$ — одинаковая для всех тел функция от температуры. Действительно, в этом случае левая часть (12) не будет зависеть от t, хотя числитель и знаменатель по отдельности являются функциями от t и Z.

Для тепла, подводимого к телу, получается выражение

$$dQ = f(t)\,\varphi(Z)\,dZ. \tag{14}$$

Универсальная для всех тел $f(t)$ называется абсолютной температурой

$$T = f(t). \tag{15}$$

Величина $\varphi(Z)\,dZ$ является дифференциалом некоторой функции — энтропии

$$dS = \varphi(Z)\,dZ. \tag{16}$$

Окончательно

$$dQ = TdS, \tag{17}$$

где для простого тела

$$S = S(T, V). \tag{18}$$

2.

Выражение (18), полученное для простого тела, может быть обобщено на случай сложного тела (или системы тел), состояние которого определяется не двумя, а произвольным числом параметров T, $x_1, x_2..x_n$. Пусть в схеме, изображенной на рис.1, тело № 1 — простое тело, состояние которого определяется параметрами T и V, а тело № 2 — какое угодно „сложное" тело, состояние которого определяется произвольным числом параметров T, x_1, $x_2...x_n$. Оба тела находятся в адиабатной оболочке, но разделены теплопроводной перегородкой. Возможен прямой теплообмен между телами. При обратимых процессах оба тела всегда будут иметь одинаковую температуру T, изменяющуюся в течение процесса. Для тела № 1, как указывалось,

$$dQ_1 = M(T, V)\,dT + N(T, V)\,dV. \qquad ($$

Для тела № 2, аналогично

$$-dQ_2 = M'dT + N_1dx_1 + N_2dx_2 + \ldots.. + N_ndx_n, \tag{19}$$

где M', N_1, N_2 — функции от T, x_1, $x_2, \ldots x_n$.
Так как $dQ_1 + dQ_2 = 0$, то

$$dQ_1 = M'dT + N_1dx_1 + \ldots + N_ndx_n. \tag{20}$$

Разделим это уравнение на общую температуру тел T. Получится

$$\frac{dQ_1}{T} = M_1'dT + N_1'dx_1 + N_2'dx_2 + \ldots, + N_n'dx_n, \tag{21}$$

где $M_1' = \dfrac{M'}{T}$, $N_1' = \dfrac{N_1}{T}$ — являются функциями от T, x_1, $x_2, \ldots x_n$.

Но $\dfrac{dQ_1}{T}$, как указывалось, представляет собою изменение энтропии тела №1 — $dS_1(T, V)$. Поэтому

$$dS_1 = M_1'dT + N'_1dx_1 + N_2'dx_2 + ... + N_n'dx_n. \qquad (22)$$

С другой стороны, систему тел № 1 и № 2 можно рассматривать, как некоторое тело в адиабатной оболочке, на состояние которого можно воздействовать извне изменением величин V, x_1, x_2,....x_n. Все остальные параметры этого тела, в том числе температура T будет меняться в соответствии с изменением V, x_1, x_2,....x_n. Таким образом,

$$dT = \frac{\partial T}{\partial V} dV + \frac{\partial T}{\partial x} + ... + \frac{\partial T}{\partial x_n} dx_n. \qquad (23)$$

Так как параметры состояния—полные дифференциалы, то интегрирование дает

$$T = \varphi(V, x_1, x_2, ...x_n). \qquad (24)$$

Это обозначает, что в условиях термической однородности адиабатно-изолированной системы, в которой совершаются обратимые процессы, значение температуры T является функцией от параметров, характеризующих внешнее воздействие на систему V, x_1, x_2,...x_n.

Заставим теперь путем воздействия на V, x_1, x_2,...x_n тела № 1 и № 2 произвести ряд обратимых процессов с тем условием, что в конечном состоянии величины V, x_1,...x_n будут иметь те же самые значения, что в начальном состоянии. В соответствии с (24) это обозначает, что и температура тел T также окажется равной начальной. Таким образом, оба тела № 1 и № 2 совершат круговые процессы. Из (22) для этих процессов получается

$$\oint dS_1 = \oint [M_1'dT + N_1'dx_1 + ... + N_n'dx_n]. \qquad (25)$$

Так как энтропия первого тела является полным дифференциалом переменных T и V, то $\oint dS_1 = 0$. Поэтому

$$\oint [M_1'dT + N_1'dx_1 + ... + N_n'dx_n] = 0. \qquad (26)$$

Это обозначает, что подынтегральное выражение представляет собою полный дифференциал от переменных T, x_1, x_2,...x_n, т. е. дифференциал энтропии тела № 2: $dS_2(T, x_1, x_2,...x_n)$.

Следовательно, для тела № 2

$$\frac{dQ_2}{T} = dS_2 \qquad (27)$$

или вообще, для любого тела

$$dQ = TdS, \qquad (28)$$

где S — энтропия тела, которая является функцией от параметров состояния тела.

3.

Наличие выражения для тепла (28) позволяет применить непосредственно sT диаграмму (наряду с Vp диаграммой) для рассмотрения обратимых и, в частности, круговых процессов. Наглядно устанавливается необходимость отвода тепла от рабочего тела в круговом цикле. Ставится вопрос о круговых процессах при двух источниках тепла с постоянными температурами, что логически приводит к циклу Карно. Находится выражение для к. п. д. цикла Карно.

Исследуются свойства энтропии тел и системы при подводе и отводе от них тепла.

Указывается, что при совершении только обратимых процессов передача тепла от нагретого к холодному телам и обратно не может быть единственным результатом процессов системы. Устанавливается понятие работоспособности тепла и методы ее вычисления.

Рассмотрение этих вопросов значительно облегчается возможностью одновременного использования Vp и sT диаграмм.

4.

Для обоснования принципа возрастания энтропии при реальных процессах формулируются 2 положения:

1. Переход тепла от нагретого к более холодному телу может быть единственным результатом процессов системы.

2. Невозможно осуществить такую совокупность процессов, единственным результатом которых будет передача тепла от холодного к более нагретому телу.

Как известно, из второго положения, представляющего собою уточненную классическую формулировку Клаузиуса, можно получить формулировку Планка, положение о невозможности осуществления вечного двигателя второго рода и т. д. Так, например, допустив возможность работы вечного двигателя второго рода, можно представить себе, что полученная работа перейдет в эквивалентное количество тепла при сколь угодно высокой температуре. К этому же результату приводит допущение о возможности устройства теплового двигателя с коэффициентом полезного действия, превышающим к. п. д. теплового двигателя, работающего только обратимыми процессами.

С другой стороны, приведенные положения можно истолковать так: в замкнутой системе могут происходить только такие процессы, которые ведут к увеличению ее энтропии системы и лишь в пределе при обратимых процессах—к неизменности значения энтропии системы. Это дает возможность получить математическую формулировку второго закона для необратимых процессов, вывести выражение для расчета работоспособности тепла при необратимых процессах и т. д. Полезно также подчеркнуть, что возможность передачи внутренней энергии от тела с высокой телу с более низкой температуры, без всяких других энергетических эффектов также является специфическим свойством теплового движения.

С методической стороны при изложении курса желательно также выявление физического смысла энтропии. Для этого можно рассмотреть реальное тело, например, 1 $м^3$ газа, в жесткой адиабатной оболочке, находящееся в неравновесном состоянии, как „систему" малых тел. Переход в равновесное состояние совершается в этой „системе" при прямом теплообмене, путем диффузии и т. п. необратимыми процессами, при которых энтропия тела увеличивается. Одновременно имеет место рост вероятности состояния тела. Таким образом, величина энтропии тела связывается с вероятностью его состояния и с распределением внутренней энергии внутри тела. Необходимо также подчеркнуть общность принципа существования энтропии и ограниченность принципа ее возрастания.

Выдвинутые 3 положения не являются „новым" обоснованием второго закона термодинамики. Положение о равенстве температур тел при тепловом равновесии и о возможности перехода тепла „само собою" от нагретого к более холодному телу имеются, как нам представляется, в скрытом виде в классической формулировке Клаузиуса, поскольку в ней говорится о холодных и более нагретых телах. Четкая формулировка этих положений представляется целесообразной, так как позволяет сразу оперировать с понятием энтропии. Это важно потому, что использование энтропии, как параметра состояния, все больше увеличивается, особенно в связи с введением понятий работоспособности тепла, разработкой термодинамических методов оценки совершенства тепловых двигателей и развитием термодинамики необратимых процессов.