

ОБОСНОВАНИЕ И ИЗЛОЖЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА В КУРСЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Г. И. ФУКС

1.

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

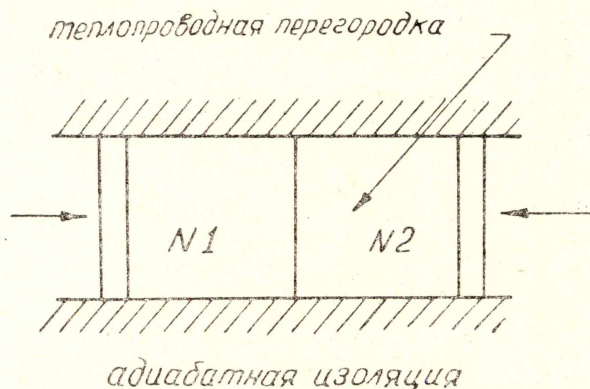


Рис. 1.

изменение положений поршней должно производиться достаточно медленно (бесконечно медленно). Наличие теплопроводной перего-

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.

$$dQ_1 = -dQ_2. \quad (1)$$

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

$$dQ_1 = dU_1 + p_1 dV_1, \quad (2)$$

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

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

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

$$\tau' = \tau'(t_1, V_1). \quad (6)$$

Тогда

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

где dZ_1 — полный дифференциал независимых переменных.

$$Z_1 = Z_1(t, V_1). \quad (8)$$

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

$$V_1 = V_1(t_1, Z_1). \quad (9)$$

Подстановка в (6) дает

$$\tau' = \tau'[t_1, V_1(t_1, Z_1)]; \quad \tau'_x = \tau'_x(t_1, Z_1). \quad (10)$$

Тогда (7) переписывается так:

$$\frac{dQ_1}{\tau'_x(t_1, Z_1)} = dZ_1.$$

или

$$dQ_1 = \tau'_x(t_1, Z_1) dZ_1, \quad (11)$$

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

$$\begin{aligned} \tau'_x(t_1, Z_1) dZ_1 &= \tau''_x(t, Z_2) dZ_2, \\ \frac{\tau'_x(t_1, Z_1)}{\tau''_x(t, Z_2)} &= \frac{dZ_2}{dZ_1}. \end{aligned} \quad (12)$$

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:

$$\tau = f(t) \varphi(Z), \quad (13)$$

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

$$dQ = f(t) \varphi(Z) dZ. \quad (14)$$

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

$$T = f(t). \quad (15)$$

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

$$dS = \varphi(Z) dZ. \quad (16)$$

Окончательно

$$dQ = T dS, \quad (17)$$

где для простого тела

$$S = S(T, V). \quad (18)$$

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 $T, x_1, x_2, \dots, x_n$. 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 $T, x_1, x_2, \dots, x_n$. 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,

$$dQ_1 = M(T, V) dT + N(T, V) dV. \quad (19)$$

Для тела № 2, аналогично

$$-dQ_2 = M' dT + N_1 dx_1 + N_2 dx_2 + \dots + N_n dx_n, \quad (19)$$

где M', N_1, N_2 — функций от $T, x_1, x_2, \dots, x_n$.

Так как $dQ_1 + dQ_2 = 0$, то

$$dQ_1 = M' dT + N_1 dx_1 + \dots + N_n dx_n. \quad (20)$$

Разделим это уравнение на общую температуру тел T . Получится

$$\frac{dQ_1}{T} = M'_1 dT + N'_1 dx_1 + N'_2 dx_2 + \dots + N'_n dx_n, \quad (21)$$

где $M'_1 = \frac{M'}{T}$, $N'_1 = \frac{N_1}{T}$ — являются функциями от $T, x_1, x_2, \dots, x_n$.

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

$$dS_1 = M_1' dT + N_1' dx_1 + N_2' dx_2 + \dots + N_n' dx_n. \quad (22)$$

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

$$dT = \frac{\partial T}{\partial V} dV + \frac{\partial T}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial T}{\partial x_n} dx_n. \quad (23)$$

Так как параметры состояния—полные дифференциалы, то интегрирование дает

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

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 $V, x_1, x_2, \dots, x_n$.

Заставим теперь путем воздействия на $V, x_1, x_2, \dots, x_n$ тела № 1 и № 2 произвести ряд обратимых процессов с тем условием, что в конечном состоянии величины $V, x_1, \dots, x_n$ 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

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

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

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

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

Следовательно, для тела № 2

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

или вообще, для любого тела

$$dQ = T dS, \quad (28)$$

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 температуры к 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.