

Глава II

ТЕРМОДИНАМИКА ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

§ 16. Термодинамическая теория теплоемкостей однородных систем

Введем понятие термодинамически однородной системы. Термодинамика описывает состояние системы и характеризует ее свойства, пользуясь для этой цели термодинамическими параметрами и их производными. Поэтому вполне естественно, что однородность системы в термодинамическом смысле будет определяться однородностью (одинаковостью значений) термодинамических параметров во всех частях системы. Следовательно, *однородной* системой является такая система, у которой в условиях равновесия (при совершении квазистатических процессов) каждый из термодинамических параметров имеет одно и то же значение во всех ее частях (одинаковы давление, температура, плотность и т. д.).

Теорию теплоемкостей будем строить на примере системы с двумя степенями свободы — термомеханической (термодеформационной) системы. Выбор именно такой системы для построения теории и анализа результатов, из нее вытекающих, обуславливается широкой распространенностью таких систем. Закономерности, которые будут при этом получены, могут быть легко распространены на случай любой другой системы.

Термомеханической системе, как мы знаем, отвечают четыре параметра:

$$\begin{aligned}x_1 &= S; & P_1 &= T; \\x_2 &= V; & P_2 &= -p.\end{aligned}$$

Теплоемкость системы определяется известным калориметрическим выражением

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (16.1)$$

Нами было установлено в § 12, что количество теплоты является функцией процесса. Следовательно, заранее можно утверждать, что и теплоемкость системы существенно зависит от процесса, при котором осуществляется ее определение.

Для обработки (16.1) привлечем уравнение (9.11). Из него вытекает, что

$$dQ = dU + dA.$$

Для термомеханической системы

$$\begin{aligned} dA &= pdV, \\ U &= U(S, V). \end{aligned} \quad (16.2)$$

Но так как энтропия не относится к числу непосредственно измеряемых величин, удобнее, используя связь между термодинамическими параметрами, представить внутреннюю энергию как функцию величин, измеряемых на опыте, например как функцию V и T

$$U = U(V, T).$$

Образует полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (16.3)$$

Подставим (16.2) и (16.3) в (9.11), а полученное выражение для dQ отнесем к единице массы и подставим в (16.1). Тогда для c получится

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \frac{dv}{dT}. \quad (16.4)$$

Из (16.4) видно, что теплоемкость системы является достаточно сложной физической величиной.

Она зависит от физических свойств системы (через производные $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$), от состояния системы (через давление и производные) и от характера процесса (через производную $\frac{dv}{dT}$).

Можно проиллюстрировать зависимость теплоемкости от характера процесса. Рассмотрим изохорный

процесс: $v = \text{const}$; $dv = 0$. Из (16.4) следует, что в этом случае

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (16.5)$$

Очевидно, (16.5) позволяет вычислить теплоемкость c_v любой однородной системы, если внутренняя энергия может считаться известной функцией параметров состояния.

Рассмотрим, далее, изотермический процесс: $T = \text{const}$; $dT = 0$. В этом случае теплоемкость (по абсолютной величине) будет бесконечно большой:

$$c_T = \infty.$$

Это означает, что количество теплоты, подводимое к системе при изотермическом процессе, не расходуется на повышение температуры.

При адиабатическом процессе ($dQ = 0$) теплоемкость обращается в нуль, так как при $dQ = 0$:

$$c_s = 0.$$

Итак, мы видим, что теплоемкость системы может измениться от 0 до ∞ .

Подставим (16.5) в (16.4). Имеем

$$c = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}. \quad (16.6)$$

Рассмотрим выражение, стоящее в квадратных скобках. Производная $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ имеет размерность давления. Она не обращается в нуль лишь в том случае, если внутренняя энергия U зависит от объема. Очевидно, эта величина учитывает внутреннее давление, обусловленное силами взаимодействия между частицами, из которых состоит система.

Преобразуем производную $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$. С этой целью привлечем (9.11), развернув правую часть обычным образом, и приведем его к единице массы:

$$du = Tds - pdv.$$

Разделив это выражение на dv и полагая $T = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p. \quad (16.7)$$

Производная $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$, согласно (14.5), может быть заменена

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (16.8)$$

Подставив (16.8) в уравнение (16.7), получим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (16.9)$$

Заменим производную $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ в выражении (16.6), привлекая (16.9). Тогда

$$c = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{dT}. \quad (16.10)$$

Выражение (16.10) представляет собой формулу для вычисления теплоемкости в общем виде. Из него можно получить частные формулы для теплоемкостей системы при фиксированных внешних условиях.

Для газообразных систем важна теплоемкость при постоянном давлении c_p . Из уравнения (16.10) для $p = \text{const}$ получаем

$$c_p = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (16.11)$$

Выражение (16.11) служит для вычисления теплоемкости c_p через c_v (и наоборот).

Исследуем далее зависимость c_v от v и c_p от p при неизменной температуре. Очевидно, для этого нужно вычислить частные производные: $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$. Подставляя c_v в виде $\frac{dq_v}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$, имеем

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T. \quad (16.12)$$

В выражении (16.12) стоит производная $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$. Такая производная не может быть преобразована при помощи дифференциальных соотношений, так как производные вида $\frac{\partial x_k}{\partial p_k}$ в дифференциальные соотношения не входят.

Однако, изменив в уравнении (16.12) порядок дифференцирования, можно получить выражение, преобра-

зуемое при помощи дифференциальных соотношений. Меняя порядок дифференцирования в (16.12), находим

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v. \quad (16.13)$$

Из (16.13) вытекает, что теплоемкость c_v будет зависеть от объема, если давление зависит от температуры нелинейно. В этом случае $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_p$ будет иметь значение, отличное от нуля, и $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ не обратится в нуль. Аналогично вычисляем производную $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T\right]_p = \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \end{aligned} \quad (16.14)$$

Из (16.14) следует, что c_p является функцией p , если объем системы зависит от ее температуры нелинейно.

Исследуем далее зависимость теплоемкостей c_p и c_v от температуры. Для этого построим частные производные вида $\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p$. Имеем

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_v \quad (16.15)$$

и

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right]_p. \quad (16.15')$$

Как уже было отмечено, производные $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ не могут быть преобразованы с помощью дифференциальных соотношений термодинамики (так как S и T представляют собой взаимно соответствующие параметры, относящиеся к одной и той же степени свободы). Поэтому изучение температурной зависимости теплоемкостей c_p и c_v нельзя свести к исследованию каких-либо других свойств вещества. Здесь приходится прибегать к данным непосредственного эксперимента и строить зависимость c_p и c_v от температуры в виде эмпирических формул.

Уравнения (16.13) и (16.14) могут быть использованы для проверки справедливости уравнения состояния системы, корректировки этого уравнения и даже для построения уравнения состояния. На опыте может быть определена зависимость c_p от p или c_v от v и, следовательно, будут известны левые части уравнений. Правая же часть может быть найдена из уравнения состояния. Результаты могут быть сопоставлены и подвергнуты анализу.

Применим полученные нами результаты к случаю идеального газа. Знание уравнения состояния системы позволяет, применив общие соотношения термодинамики, получить конкретные законы.

Уравнение состояния идеального газа дается в форме уравнения Клапейрона

$$pv = RT. \quad (16.16)$$

Найдем частные производные термодинамических параметров для этого случая. Продифференцируем уравнение (16.16):

$$pdv + vdp = RdT,$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{R}{p} = \frac{v}{T}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \frac{R}{v} = \frac{p}{T}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -\frac{p}{v}. \end{aligned} \right\} \quad (16.17)$$

Найдем выражение для внутренней энергии идеального газа. Исследуем сначала зависимость внутренней энергии идеального газа от объема.

Подставляем в выражение (16.9) значение производной $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ из (16.17). В результате подстановки получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (16.18)$$

Следовательно, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема.

$$u \neq u(v). \quad (16.19)$$

Покажем, что внутренняя энергия идеального газа не зависит и от давления. Действительно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (16.20)$$

Но

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0, \text{ а } \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \neq \infty,$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (16.21)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры:

$$u = u(T). \quad (16.22)$$

Определим вид этой зависимости. Привлекая (16.3) и учитывая (16.18) и (16.5), получаем

$$du = c_v dT. \quad (16.23)$$

Проинтегрируем (16.23). Получаем

$$u = \int c_v dT + u_0. \quad (16.24)$$

Выражение (16.24) определяет внутреннюю энергию идеального газа.

Применим (16.11) для установления зависимости между c_p и c_v идеального газа и подставим значения частных производных из (16.17). Имеем

$$c_p = c_v + T \frac{R}{v} \frac{v}{T} = c_v + R,$$

или

$$c_p - c_v = R. \quad (16.25)$$

Нами получено известное уравнение Р. Майера, которое было им использовано для определения механического эквивалента теплоты. (Интересно, что этот же метод определения механического эквивалента теплоты применил С. Карно.) Исследуем, далее, зависимость теплоемкостей c_v от v и c_p от p . Так как давление и объем идеального газа являются линейными функциями T , вторые частные производные от v по T и от p по T обращаются в нуль. Поэтому из (16.13) и (16.14) следует, что

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Следовательно, для идеального газа

$$c_v \neq c_v(v) \text{ и } c_p \neq c_p(p). \quad (16.26)$$

Покажем, что теплоемкости c_p и c_v соответственно не зависят от v и p . Образует производные $\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T$. Получаем

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0,$$

так как

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ а } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \neq \infty.$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0,$$

так как

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0, \text{ а } \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \neq \infty.$$

Следовательно,

$$c_v \neq c_v(p) \text{ и } c_p \neq c_p(v). \quad (16.27)$$

Из (16.26) и (16.27) вытекает, что теплоемкости идеального газа зависят только от температуры:

$$c_v = c_v(T) \text{ и } c_p = c_p(T). \quad (16.28)$$

Как мы уже отметили, температурная зависимость c_v и c_p может быть установлена только эмпирически.

§ 17. Вычисление энтропии

Как уже было сказано, энтропия системы не может быть наблюдена на опыте. Это обстоятельство заставляло нас при рассмотрении ряда вопросов (уравнение состояния, термодинамическая теория теплоемкостей) исключать энтропию, чтобы иметь возможность представить интересующие нас выражения через те физические величины, которые могут быть получены из опыта.

Тем не менее в ряде случаев мы сталкиваемся с необходимостью определения энтропии путем вычисления, с необходимостью получения расчетных формул.