

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.

Обращаемся вновь к термомеханической системе. В § 7 было показано, что p и T — потенциалы этой системы — являются однозначными функциями s и v — ее координат, т. е.

$$\left. \begin{aligned} p &= p(s, v), \\ T &= T(s, v). \end{aligned} \right\} \quad (17.1)$$

Разрешим эти уравнения относительно s . Имеем

$$s = s(v, T), \quad (17.2)$$

$$s = s(p, T). \quad (17.3)$$

Обработаем первоначально уравнение (17.2), образовав полный дифференциал s . Находим

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT. \quad (17.4)$$

Но, согласно (14.5),

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (17.5)$$

Кроме того, из $c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$ следует

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}. \quad (17.6)$$

Подставив (17.5) и (17.6) в (17.4), получим

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (17.7)$$

Выражение (17.7) позволяет вычислить изменение энтропии через величины, наблюдаемые на опыте, — c_v , T , $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$.

Аналогичным образом обрабатываем (17.3). Имеем

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT. \quad (17.8)$$

Но

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (17.9)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_p = \frac{c_p}{T}. \quad (17.10)$$

Подставляя (17.9) и (17.10) в (17.8), имеем

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (17.11)$$

Получено еще одно выражение для вычисления энтропии. Оно отличается от (17.7) только тем, что энтропия вычисляется через другие, также наблюдаемые на опыте величины:

$$c_p, T, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Итак, для термодинамической системы существуют две формулы, при помощи которых энтропия может быть вычислена: (17.7) и (17.11).

Необходимо отметить, что термодинамические формулы дают возможность вычислить только изменения энтропии при переходе из одного состояния в другое, а не абсолютное значение. При интегрировании выражений для ds входит произвольная постоянная, определение которой требует дополнительных знаний.

Воспользовавшись формулами (17.7) и (17.11), вычислим энтропию идеального газа. Привлекаем (16.17). Тогда и (17.7) и (17.11) перепишутся в виде

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (17.12)$$

и

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (17.13)$$

Проинтегрируем уравнения (17.12) и (17.13)

$$s = \int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v + \text{const} \quad (17.14)$$

и

$$s = \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p + \text{const}. \quad (17.15)$$

Если интервал температур невелик, то можно считать теплоемкости c_p и c_v постоянными.

Вычислим в предположении $c_p = \text{const}$ и $c_v = \text{const}$ интегралы в уравнениях (17.14) и (17.15). Интегрируя (17.14), получаем

$$s = \ln(T^{c_v} v^R) + \text{const}, \quad (17.16)$$

или, после преобразований,

$$s = c_v \ln(T v^x - 1) + \text{const}, \quad (17.17)$$

где

$$x = \frac{c_p}{c_v}.$$

Соответственно, интегрируя (17.15), находим

$$s = \ln(T^{c_p} p^{-R}) + \text{const},$$

или, после соответствующих преобразований,

$$s = c_p \ln \left(T p^{-\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) + \text{const}. \quad (17.18)$$

Можно получить еще одно выражение для энтропии идеального газа через параметры p и v . Привлечем (16.16), определим из него температуру через давление и объем и подставим в (17.17.) Получим

$$s = c_v \ln(pv^\kappa) + \text{const}. \quad (17.19)$$

§ 18. Связь между изотермической и адиабатической сжимаемостями. Уравнение адиабаты

Адиабатическим процессом называется процесс, протекающий без теплообмена между системой и внешними телами. Аналитическое условие адиабатического процесса

$$dQ = 0.$$

Так как $dQ = TdS$; а $T > 0$ всегда, то энтропия системы, совершающей адиабатический процесс, остается постоянной

$$dS = 0, \quad S = \text{const}. \quad (18.1)$$

Напомним, что уравнение $dQ = TdS$ справедливо только при квазистатических процессах. Поэтому условие (18.1) строго выполняется при квазистатических процессах. Следовательно, квазистатический адиабатический процесс одновременно является изоэнтропийным.

Уравнение адиабаты — аналитическую связь между термодинамическими параметрами системы, совершающей квазистатический процесс без теплообмена с окружающей средой, — можно получить путем соответствующей математической обработки формул для вычисления энтропии. Привлекаем (17.7) и (17.11):

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (17.7)$$

и

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (17.11)$$