

## § 19. Простейшие процессы в однородных системах

Рассмотрим термомеханическую систему. Ей отвечают четыре термодинамических параметра: координаты  $s$  и  $v$  и потенциалы  $T$  и  $-p$ .

В общем случае в результате взаимодействия системы с окружающей средой будут изменяться все четыре параметра. Однако можно путем выбора условий взаимодействия системы с внешними телами зафиксировать один из четырех параметров. Процессы, протекающие в системе при постоянстве одного из этих параметров, условимся называть простейшими.

Простейших процессов можно назвать четыре: изохорный ( $v = \text{const}$ ), изобарный ( $p = \text{const}$ ), изотермический ( $T = \text{const}$ ) и адиабатический ( $s = \text{const}$ ).

Исследуем сначала общие тенденции в поведении любой термомеханической системы при совершении простейших процессов.

Для анализа привлечем основное уравнение (9.11). Перепишем его в следующем виде:

$$dQ = dU + dA. \quad (19.1)$$

Развернем правую часть (19.1), подставив в нее (16.2), (16.3), (16.5) и (16.9). Отнесем уравнение к единице массы. В результате получим

$$dq = c_v dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (19.2)$$

Все наши рассуждения будем вести для нормальных веществ (т. е. веществ, для которых  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0$  и  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v > 0$ ). Начнем с рассмотрения **изохорного** процесса ( $dv = 0$ ). В этом случае (в силу конечности температуры и термического коэффициента упругости  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ ) второе слагаемое (19.2) обратится в нуль. Следовательно,

$$dq = c_v dT. \quad (19.3)$$

Так как  $c_v > 0$  для всех веществ, знаки  $dq$  и  $dT$  совпадают. Это означает, что подвод тепла ( $dq > 0$ ) будет сопровождаться повышением температуры ( $dT > 0$ ), и наоборот.

Так как термический коэффициент упругости для нормальных тел положителен, то с повышением температуры будет происходить повышение давления, и наоборот.

На диаграмме  $p\nu$  изохорный процесс изобразится отрезком прямой, параллельной оси давлений (рис. 6). Важно отметить, что для всех веществ, независимо

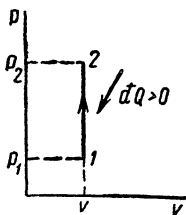


Рис. 6

от их свойств, в диаграмме  $p\nu$  изохорный процесс будет изображаться одинаково. Так как давление  $p_2 > p_1$ , то и  $T_2 > T_1$  и, следовательно, процесс изохорного перехода системы из состояния 1 в состояние 2 сопровождается подводом тепла.

Рассмотрим **изобарный** процесс ( $dp = 0$ ). Пусть система получает при изобарном процессе некоторое количество теплоты  $\delta q$ . Проанализируем знаки слагаемых правой части (19.2). Так как  $\delta q > 0$ , то

$$c_v dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv > 0. \quad (19.4)$$

Первое слагаемое в уравнении (19.4) положительно, так как  $c_p dT = T ds$ , откуда, в связи с тем что  $c_p > 0$  и  $T > 0$ , следует, что знаки  $dT$  и  $ds$  должны быть одинаковыми. Теплота подводится ( $\delta q > 0$ ), значит  $ds > 0$  и  $dT > 0$ . Второе слагаемое тоже положительно, так как для нормальных веществ, вследствие  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0$ , знаки  $dv$  и  $dT$  должны совпадать, и значит  $dv > 0$ . Таким образом, при изобарном подводе теплоты происходит расширение системы с одновременным повышением ее температуры. При отводе теплоты  $\delta q < 0$  все будет наоборот.

Представим изобарный процесс графически в диаграмме  $p\nu$  (рис. 7). Переход системы из состояния 1 в состояние 2 сопровождается подводом тепла, поэтому  $v_2 > v_1$  и  $T_2 > T_1$ . В диаграмме  $p\nu$  изобарные процессы изображаются одинаково для всех веществ независимо от их свойств.

Перейдем к анализу **изотермического** процесса ( $dT = 0$ ). Уравнение (19.2) в нашем случае примет вид

$$\delta q = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (19.5)$$

Если энергия в тепловой форме будет подводиться к системе ( $\dot{d}q > 0$ ), то для нормального вещества и  $dv > 0$ , т. е. система будет испытывать расширение. При отводе теплоты ( $\dot{d}q < 0$ ) система будет сжиматься. Итак, для нормальных веществ изотермическое расширение происходит в результате подвода, а изотермическое сжатие в результате отвода теплоты.

Процесс изотермического расширения всегда сопровождается ростом энтропии системы, так как при  $\dot{d}q > 0$  и  $ds > 0$ . При процессе изотермического сжатия энтропия системы уменьшается, так как  $\dot{d}q < 0$  и  $ds < 0$ .

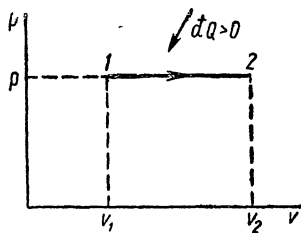


Рис. 7

В диаграмме  $pv$  изотермический процесс изображается различным образом для различных веществ, так как связь между  $p$  и  $v$  при  $T = \text{const}$  существенно зависит от свойств данного вещества. Например, изотерма идеального газа описывается уравнением  $pv = \text{const}$  и в диаграмме  $pv$  изображается равнобокой гиперболой, а изотерма газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, описывается уравнением  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \text{const}$  и изображается другой кривой.

В диаграмме  $Ts$  изотермические процессы будут изображаться для любого вещества совершенно одинаковым образом — отрезками прямых, параллельных оси энтропий. Процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 (рис. 8) является процессом изотермического расширения, так как  $s_2 > s_1$ , а значит  $\dot{d}q > 0$  и  $v_2 > v_1$ .

Рассмотрим далее **адиабатический** процесс. Этот процесс протекает без теплообмена  $\dot{d}q = 0$  и, следовательно, при постоянстве энтропии системы  $ds = 0$ .

Из уравнения (19.2) получаем

$$c_v dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv = 0,$$

или

$$c_v dT = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (19.6)$$

Для нормальных веществ  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v > 0$  всегда, поэтому знаки  $dT$  и  $dv$  при адиабатическом процессе **всегда** противоположны, т. е.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s < 0. \quad (19.7)$$

Если происходит процесс адиабатического расширения, то  $dv > 0$  и, следовательно, в этом случае  $dT < 0$ . Если же  $dv < 0$ , то  $dT > 0$ . Это означает, что адиабатическое расширение **любого** нормального тела сопровождается понижением температуры, а адиабатическое сжатие — повышением температуры.

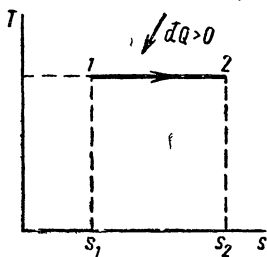


Рис. 8

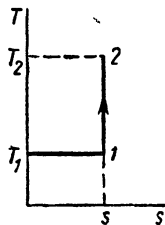


Рис. 9

Так как адиабатическая сжимаемость  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$  — величина отрицательная, то при адиабатическом расширении будет наблюдаться уменьшение давления, а при адиабатическом сжатии — увеличение давления. Сопоставляя это с неравенством (19.7), заключаем, что для нормальных веществ

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s > 0. \quad (19.7')$$

В диаграмме  $pv$  адиабатический процесс для различных систем будет изображаться различными кривыми. В диаграмме  $Ts$  адиабатический процесс для систем с любыми физическими свойствами будет изображаться единообразно в виде отрезков прямых, параллельных оси температур. Отрезок 1—2 на рис. 9 изображает процесс адиабатического сжатия, так как  $T_2 > T_1$ .