

План лекции:

1. Эксергия различных неравновесных систем
2. Третье начало термодинамики
3. Дифференциальные уравнения термодинамики

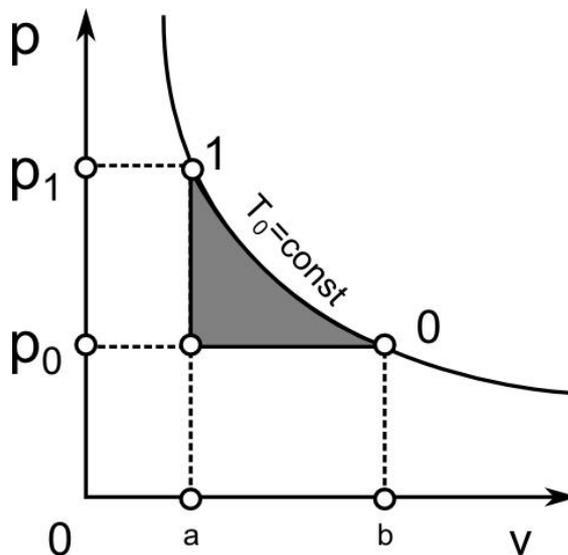
1. ЭКСЕРГИЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

На прошлой лекции мы познакомились с понятием эксергии. **Эксергия** представляет собой максимальную полезную работу источника работы, совершаемую в изолированной термодинамической системе при переходе из неравновесного состояния в равновесное за счёт обратимых процессов. Для источника работы объёмом V эксергия может быть определена следующим образом:

$$E_v = (U - U_0) - T_0 (S - S_0) - p_0 (V_0 - V) \quad (1)$$

Рассмотрим конкретные пример определения эксергии E_v для изолированной системы, в которой полезная работа производится за счёт **механической и термической неравновесности**.

На рисунке изображён процесс перехода **механически неравновесной системы** в равновесное состояние при постоянной температуре T_0 за счёт перепада давления $p_1 > p_0$. Точка 1 представляет собой начальное состояние источника работы; точка 0 соответствует параметрам среды p_0, T_0 .



Работоспособность системы окажется исчерпанной ($E_v = 0$) после того, как источник работы из начального состояния 1 перейдет в состояние 0, т. е. после того, как изолированная система достигнет равновесного состояния. Для того чтобы системой была произведена максимально возможная работа, необходимо, чтобы процесс перехода совершался полностью обратимо. Следовательно, необходимо прежде всего определить возможный обратимый процесс (или совокупность обратимых процессов) при переходе источника работы из 1 в 0.

Так как рассматриваемая изолированная система включает в себя только один источник теплоты, обладающий неизменной температурой, а именно окружающую среду, то **обратимый процесс можно представить себе только в виде изотермического или адиабатного процессов**. Во всех остальных процессах неизбежно будет иметь место теплообмен между источником работы и средой **при конечной разности температур**; в этом случае осуществление обратимого процесса невозможно. В рассматриваемом случае переход в равновесное состояние с использованием адиабатного процесса невозможен, т.к. в силу свойств адиабаты требует более высокой температуры в начале процесса, чем равновесное с окружающей средой значение температуры ($T_1 > T_0$). **Единственным обратимым процессом является изотермический.**

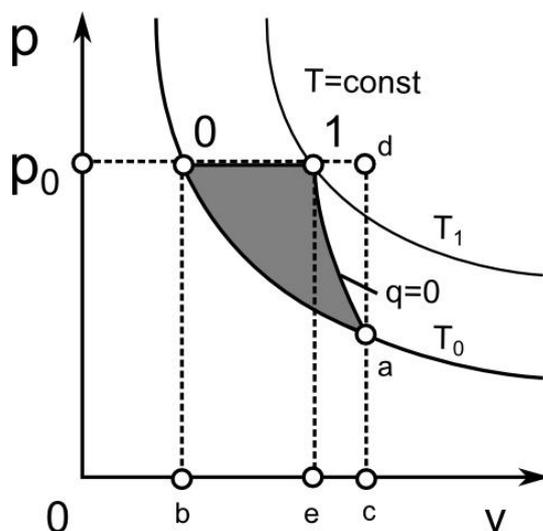
Работа, произведенная источником работы в этом процессе, эквивалентна площади 1-0-b-a-1.

Но не вся произведенная работа может быть использована по нашему усмотрению: часть произведенной работы, эквивалентная площади a-c-0-b-a, неизбежно расходуется на вытеснение среды (совершается против неизменного давления среды p_0).

Эксергия равна разности всей произведенной работы и работы, затраченной на вытеснение среды, эквивалентна площади 1-0-c-1.

Тот же результат легко получить и непосредственно из уравнения (1). Так как температура источника в состояниях 1 и 0 одинакова, то внутренняя энергия источника работы в состояниях 1 и 0 также одинакова. Первое слагаемое уравнения равно нулю. Второе слагаемое уравнения представляет собой теплоту, подведенную к источнику работы в процессе изотермического расширения, равную работе, производимой в процессе расширения. Последнее слагаемое представляет собой работу против сил давления окружающей среды.

На рисунке изображён процесс перехода **термически неравновесной системы** в равновесное состояние при постоянном давлении p_0 за счёт перепада температур $T_1 > T_0$. Точка 1 представляет собой начальное состояние источника работы; точка 0 соответствует параметрам среды p_0, T_0 .



Как и в предыдущем примере, будем считать, что процесс идет до тех пор, пока в системе не установится равновесие. Возможными обратимыми процессами при наличии в

системе лишь одного источника теплоты с неизменной температурой могут быть адиабатный и изотермический процессы. Поэтому **единственным возможным** обратимым путем перехода источника работы из состояния 1 в равновесное со средой состояние 0 **является адиабатное расширение** из начального состояния до состояния с температурой среды T_0 (адиабата 1-a) и **дальнейшее сжатие при неизменной температуре** T_0 (изотерма a-0).

Так как в процессе адиабатного расширения 1-a давление источника работы все время меньше давления среды p_0 , то совершаемая в этом процессе работа газа, эквивалентная площади 1-a-c-e-1, меньше работы, эквивалентной площади 1-d-c-e-1, которую нужно затратить на сжатие среды с постоянным давлением p_0 . Следовательно, в данном случае не только не может быть произведено никакой полезной работы, но для осуществления процесса 1-a, наоборот, необходима затрата работы, эквивалентной площади 1-d-a-1. Можно представить себе, что необходимая для проведения этого процесса работа временно берется из какого-либо внешнего в отношении рассматриваемой системы источника (например, за счёт движения поршня создаётся необходимое разряжение).

Процесс изотермического сжатия a-0 требует затраты работы, эквивалентной площади a-0-b-c-a. Работа эта может быть произведена средой, неизменное давление которой p_0 больше давления источника работы (большее давление окружающей среды приводит в движение поршень, ранее передвинутый за счёт внешнего источника работы). Поскольку давление окружающей среды не изменяется, то работа, которую может совершить среда в изобарном процессе $p_0 = \text{const}$, больше работы на изотермическое сжатие $T_0 = \text{const}$ на величину, эквивалентную площади d-a-0-d.

Очевидно, что искомая величина эксергии равна разности избыточной работы, эквивалентной площади d-a-0-d, и работы, заимствованной ранее у внешнего источника и эквивалентной площади 1-d-a-1.

Как и в предыдущем примере, величину E_v можно определить непосредственно из уравнения (1). Первое слагаемое этого уравнения представляет собой работу адиабатного расширения между температурами T_1 и T_0 вне зависимости от значений начального и конечного давлений. Второе слагаемое уравнения (1) представляет собой теплоту, сообщенную окружающей среде источником работы. Так как в адиабатном процессе теплота окружающей среде не передаётся, то теплота, сообщенная среде равна теплоте, переданной в изотермическом процессе, которая равна работе сжатия в этом процессе. Наконец, последний член уравнения (1) эквивалентен площади 1-0-b-e-1.

Если исходная изолированная система **находится одновременно и в механически и термически неравновесном состоянии с одним источником теплоты**, то по аналогии с предыдущими рассуждениями можно показать, что максимальная полезная работа будет соответствовать площади ограниченной двумя изотермами и двумя адиабатами. Другими словами эксергия в такой системе равна работе обратимого цикла Карно:

$$E_v = Q_1 \eta = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \quad (2)$$

Поскольку цикл Карно представляет собой наиболее эффективный способ преобразования теплоты в работу, выше рассмотренное соотношение для эксергии часто называют **эксергией теплоты** и обозначают E_q .

2. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Температура есть мера интенсивности теплового движения частиц вещества. Это позволило Нэрнсту в 1906 году предположить, что **с приближением абсолютной температуры к нулю интенсивность теплового движения и энтропия тоже стремятся к нулю**. В 1911 году Планк развил это положение до уровня закона.

Данное предположение, согласующееся с опытом, но не поддающееся опытной проверке, ибо абсолютный нуль температуры недостижим из-за необратимости реальных процессов охлаждения, носит название третьего закона (начала) термодинамики:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3)$$

На основе законов термодинамического равновесия, сохранения энергии, возрастания энтропии и стремления энтропии к нулю по мере падения абсолютной температуры, называемых соответственно нулевым, первым, вторым и третьим началами термодинамики и подтвержденных многовековым опытом человечества, строится логический и математический аппарат термодинамики.

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

В предыдущих лекциях мы сформулировали объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, имеющее следующий вид:

$$TdS = dU + dL \quad (4)$$

Применяя чисто математические методы, мы можем на основе этого уравнения получить соотношения, устанавливающие связи между различными термодинамическими свойствами вещества.

Все термодинамические величины можно подразделить на две группы - **функции процесса и функции состояния**.

Функции процесса (например, работа и теплота) определяются характером процесса изменения состояния термодинамической системы.

Функции состояния однозначно определяются параметрами данного состояния. Следовательно, для определения изменения функции состояния необходимо знать лишь значения этой функции в начале и в конце процесса. Характерное свойство функций состояния заключается в том, что их дифференциал является полным дифференциалом.

Из математического анализа для полных дифференциалов функции двух переменных $z = f(x, y)$ известны следующие правила:

Определение полного дифференциала:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (5)$$

Значение смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}, \quad (6)$$

откуда для полного дифференциала следует:

$$dz = Mdx + Ndy, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (7)$$

Связь частных производных для функции двух переменных:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (8)$$

Следствие из формулы (5) при дифференцировании её по x при постоянстве какого-либо параметра $\xi = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi \quad (9)$$

Используя выражение (8) легко показать, что для любой группы термодинамических функций, являющихся функциями параметров состояния, справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} \text{для } p, v, T \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T &= -1 \\ \text{для } p, T, S \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -1 \end{aligned} \quad (10)$$

...

Из термодинамического тождества (4) в виде $du = Tds - pdv$ с учётом изложенных математических соотношений можно получить группу **дифференциальных уравнений Максвелла**:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \quad (11)$$

Из термодинамического тождества с учётом приведённых математических соотношений и уравнений Максвелла для изотермического процесса следует:

- зависимость внутренней энергии от удельного объёма:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (12)$$

- зависимость внутренней энергии от давления:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (13)$$

- зависимость энтальпии от удельного объёма:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (14)$$

- зависимость энтальпии от давления:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (15)$$

Некоторые производные от энтропии:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T} \quad (16)$$

Некоторые соотношения для теплоёмкостей:

$$\begin{aligned}c_v &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \\c_p &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \\c_p - c_v &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p\end{aligned}\tag{17}$$

Многие из приведённых дифференциальных уравнений будут нами использованы при рассмотрении в последующих лекциях более сложных термодинамических систем – многофазных систем, систем с переменным количеством вещества, химически реагирующих систем и др.