

ВИКОРИСТАННЯ ЕНТРОПІЙНИХ ДІАГРАМ ПРИ ВИВЧЕННІ ТЕРМОДИНАМІКИ

І.О. Мороз

Анотація. Розглядаються можливості використання ентропійних діаграм при вивченні курсу термодинаміки.

Анотація. Розглядаються можливості використання ентропійних діаграм при вивченні курсом термодинаміки.

Anotatsiya. Rozglyadayutsya mozhливosti vikoristannya entropiynih diagram at vivchenni rate termodinamiki.

У ході історичного розвитку термодинаміки було розроблено два методи дослідження: *метод циклів і метод термодинамічних потенціалів* (інша назва - метод характеристичних функцій).

Метод кругових процесів, введений ще Карно, зіграв дуже велику роль у розвитку термодинаміки. Причому, якщо на початковому періоді розвитку цього методу використовувалася система незалежних змінних (p, V) , то в подальшому, після введення поняття «ентропія», вчені, що спеціалізувались в області термодинамічних досліджень, стали все частіше використовувати систему змінних (T, S) .

У 1902 р. американським фізиком Гіббсом був розроблений метод термодинамічних потенціалів, який має значні переваги над методом циклів, і тому став основним у дослідженнях термодинамічних систем. Однак, використання термодинамічних діаграм, як у координатах (p, V) , так і в координатах (T, S) сприяє успішному проведенню термодинамічного аналізу і є дуже корисним при вивченні термодинаміки у вищих навчальних закладах. В зв'язку з цим у даній роботі пропонується методика розгляду деяких питань, які доповнюють основний зміст термодинаміки, що традиційно розглядається у ВНЗ при вивченні термодинаміки.

Розглянемо спочатку, так звані, ентропійні діаграми, тобто графіки термодинамічних процесів у системі координат: температура-ентропія (T,S), які будемо розглядати як незалежні параметри стану системи. У координатах (T,S), де температура T виступає як функція будь-якого виду (див. рис. 1), а ентропія S – як аргумент, величина (TdS) визначає площу під ділянкою dS кривої, а вся площа під кривою $T=f(S)$ буде дорівнювати $\int_{S_1}^{S_2} TdS$. Але за

другим законом термодинаміки $TdS=dQ$ і відповідно $Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS$. Таким

чином, робимо висновок, що в координатах (T,S) площа під кривою процесу чисельно дорівнює кількості теплоти, одержаної (або відданої) системою, подібно тому як у координатах (p,V) ця площа дорівнює роботі. Найпростіше виглядає формула для кількості теплоти в ізотермічному процесі

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS = T(S_2 - S_1). \quad (1)$$

При цьому кількість теплоти буде додатна (її одержує система), якщо ентропія зростає і, отже, процес спрямований на діаграмі у бік зростання ентропії, незалежно від зміни температури, тобто від того, підіймається чи опускається на рисунку крива процесу. Так, у зображеному на рис. 1 процесі $ACMB$ кількість теплоти додатна не лише на відрізку CMB , де температура зростає, а й на відрізку AC , де температура зменшується.

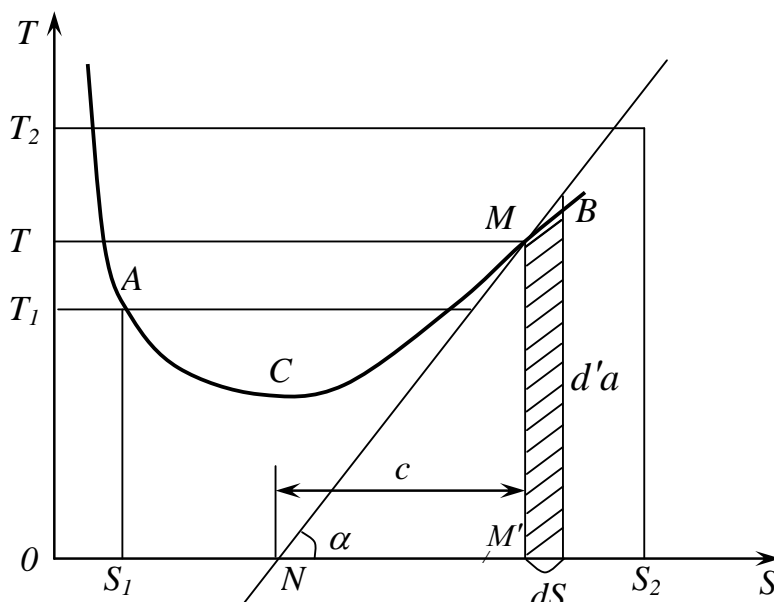


Рис. 1. Графік довільного процесу ($ACMB$) на T,S -діаграмі

Із рис. 1 також видно, що проекція відрізка MN дотичного до кривої процесу в деякій точці (M) на вісь ентропії дає значення теплоємності системи в стані, який зображується цією точкою. Дійсно, із трикутника NMM' маємо:

$$NM' = \frac{MM'}{\operatorname{tg}\alpha} = \frac{T}{\frac{dT}{dS}} = T \frac{dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = c.$$

При цьому ясно, що ці проекції мають додатний знак, отже і теплоємності додатні, для всіх станів системи, які лежать праворуч мінімуму кривої $T=f(S)$, і від'ємний, для станів, що лежать ліворуч мінімуму. Для кривої $T=f(S)$, що має максимум, всі знаки протилежні зазначеним, тобто (TS) -діаграма дуже наочно демонструє також теплоємність системи.

Розглянемо тепер циклічні процеси на (TS) -діаграмі. При здійсненні прямого довільного циклічного процесу $1-a-2-b-1$ (рис. 2), площа під верхньою частиною $(1-a-2)$ кривої циклу, чисельно

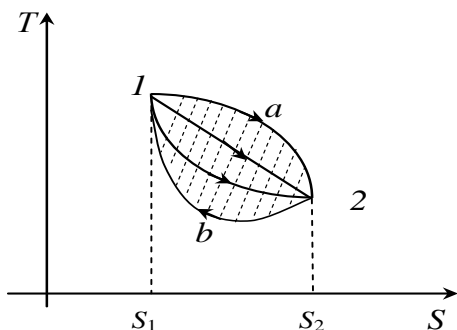


Рис. 2. До пояснення фізичного змісту площі під кривою довільного процесу на T,S -діаграмі

дорівнює одержаній теплоті Q_1 , а під нижньою кривою $(2-b-1)$ - відданій теплоті Q_2 . Відповідно, різниця цих теплот чисельно дорівнює площі, обмеженій циклом, аналогічно тому як у координатах (p,V) , площа, обмежена циклом, чисельно дорівнює роботі за цикл.

Таким чином, (TS) -діаграма наглядно показує залежність кількості теплоти від шляху переходу системи подібно до того, як (p,V) -діаграма демонструє аналогічну залежність для роботи. Більш того, оскільки після

завершення циклу робоче тіло повертається у початковий стан, тобто його внутрішня енергія не зміниться, то за першим законом термодинаміки різниця теплот (Q_1-Q_2) буде дорівнювати роботі за цикл. Таким чином, площа, обмежена графіком циклічного процесу в координатах (TS), як і в координатах (pV), чисельно дорівнює роботі за цикл і сумарна кількість теплоти (яка при цьому дорівнює роботі) є додатна, якщо цикл відбувається у напрямі руху годинникової стрілки і навпаки.

Розглянемо довільний стан досліджуваної системи, який характеризується на (T,S)-діаграмі деякою точкою A (рис. 3). Зрозуміло, що прямі, які проходять через цю точку перпендикулярно осям T і S відповідно являються графіками ізотермічного і адіабатичного процесу. Такі прямі на (pV)-діаграмі зображали б ізобаричний та ізохоричний процеси. Оскільки дотичною до прямої у всіх її точках є сама пряма, то із (T,S)-діаграми ясно, що для адіабатичного процесу теплоємність дорівнює „0”, а для ізотермічного ($\pm\infty$).

Якщо через вибрану довільну точку A на (T,S)-діаграмі провести дві лінії (1 і 2), які зображають деякі процеси, як показано на рис. 3, а також - ізотерму та ізоентропу (адіабату), то останні розділять (T,S)-діаграму на чотири квадранти ($I-IV$), у яких теплоємність має наведені на рис. 3 значення. Кожній зміні стану системи від точки A вздовж довільної кривої, розташованої в I або III квадрантах, відповідає додатна теплоємність, тобто при одержанні системою тепла її температура підвищується. Кривим же, розташованим у II та IV квадрантах, відповідають від'ємні теплоємності - при одержанні тепла температура системи, за рахунок виконання нею механічної роботи, знижується.

Підкреслимо, що така струнка графічна схема теплоємностей у різних процесах має місце тільки на (T,S)-діаграмі. У випадку (pV)-діаграми граничні (горизонтальне і вертикальне) положення, як ми бачили, займають ізобаричний і ізохоричний процеси з проміжними значеннями теплоємностей c_p і c_v , в той час

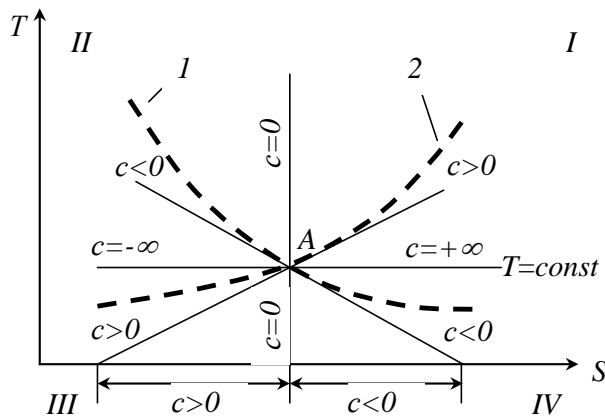


Рис. 3. Діаграма теплоємностей при ізопроцесах на T,S -діаграмі

як ізотерма і адіабата, для яких теплоємність набирає граничних значень 0 і $(\pm\infty)$, розташовуються між ними.

Для практичного розрахунку за допомогою (T,S) -діаграми кількості теплоти, якою обмінюється система з навколишніми тілами, необхідно виразити ентропію через параметри її стану, що, зрозуміло, можливо тільки для систем, для яких відомі рівняння стану. У подальшому ми обмежимося розглядом найпростішого випадку - ідеального газу.

Подивимось тепер, як зображуються на (T,S) -діаграмі ізохоричний та ізобаричний процеси з ідеальним газом.

Розглянемо спочатку ізохоричний процес. Ми можемо скористатись першим законами термодинаміки і другим законами для оборотних процесів, де необхідно прийняти до уваги умову: $V = \text{const}$. Тоді, враховуючи очевидні вирази $dQ = dE$ і $dE = \nu c_v dT$, маємо:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\nu c_v dT}{T}, \quad (2)$$

що відразу дає зміну ентропії при зміні станів, які належать одній ізохорі:

$$\Delta S = \nu c_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

Цей вираз, очевидно, являє собою рівняння ізохори в системі координат (T,S) .

Якщо ж скористатись невизначеним інтегралом від (2), то одержимо рівняння ізохори в системі (T,S) у вигляді:

$$S = \nu c_V \ln T + S_0. \quad (4)$$

Використовуючи це рівняння, можна легко одержати значення температури як функції ентропії в ізохоричному процесі:

$$T = e^{\frac{S-S_0}{\nu c_V}}. \quad (5)$$

Якщо формально розглядати цей вираз, як залежність температури від ентропії, то він показує, що на (T,S) -діаграмі ізохора зображується кривою, яка піднімається зліва направо і обернена своєю опуклістю до осі абсцис (рис. 4). Це пояснюється тим, що, оскільки в ізохоричному процесі робота дорівнює нулю, то все одержане системою тепло йде на підвищення її внутрішньої енергії, внаслідок чого температура системи й ентропія також зростають. Отже, теплоємність при сталому об'ємі кожної системи і, зокрема, ідеального газу завжди є додатною величиною ($c_V > 0$). Тому й похідна $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$, через яку визначається теплоємність при постійному об'ємі, для всіх речовин теж додатна.

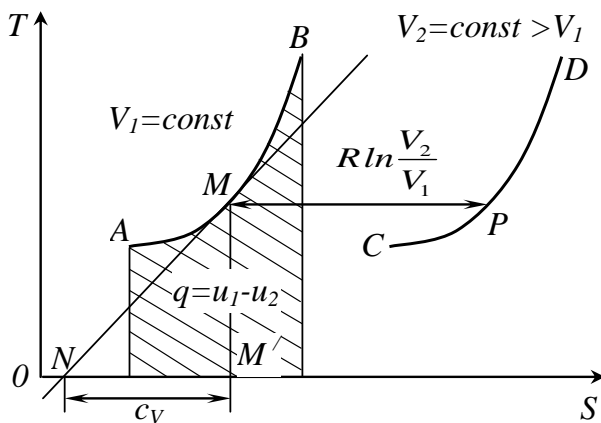


Рис. 4. Графіки ізохоричних процесів на T,S -діаграмі

Із рівняння ізохоричного процесу (5) видно, що криві $S=S(T)$ являються подібними, лише зміщеними вздовж осі абсцис, оскільки константа S_0 повинна залежати від значення фіксованого об'єму. Відстань між двома ізохорами по горизонталі (для одного моля газу) визначається зміною ентропії ΔS (горизонтальний напрям на (T,S) -діаграмі відповідає ізотермі).

Цю зміну для одного моля ідеального газу можна легко визначити:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \text{ Звідси видно, що більшому об'єму відповідає більше значення}$$

ентропії, тобто чим більший об'єм газу, тим далі лежить його ізохора від осі ординат.

Цілком аналогічні висновки можна зробити й відносно рівняння ізобари на (T,S) -діаграмі.

Дійсно, якщо у виразі (2) вважати $p=const$, то він прийме вигляд

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\nu c_p dT}{T}.$$

Звідки одержимо рівняння ізобари на ентропійній діаграмі:

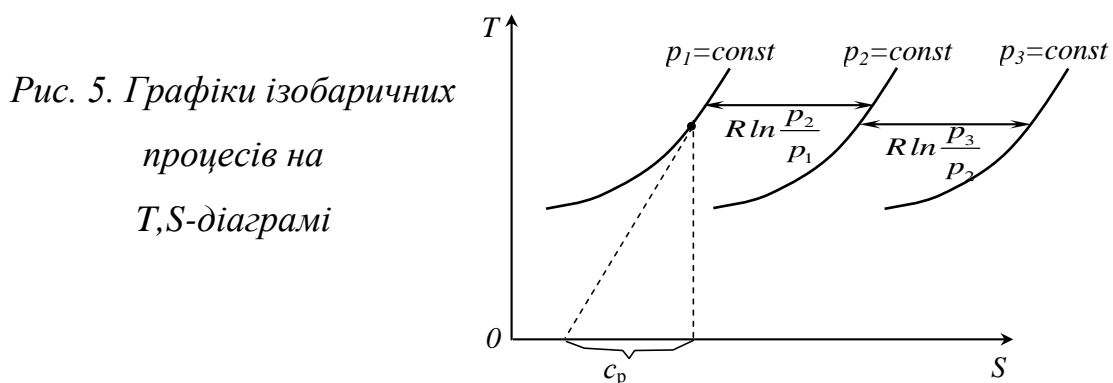
$$s = \nu c_p \ln T + S_0. \quad (6)$$

Як і у випадку ізохоричного процесу можна записати вираз

$$T = e^{\frac{S-S_0}{\nu c_p}}, \quad (7)$$

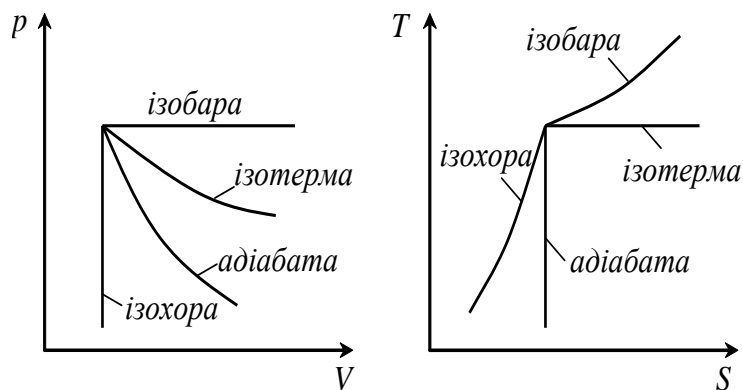
який формально можна трактувати, як залежність температури від ентропії в ізобаричному процесі (рис. 5). Зрозуміло, що подібність виразів (5) і (7) обумовлює подібність і їх графіків (рис. 4 і 5). Однак, оскільки $c_p > c_v$, то графік функції $T=f(S)$ для ізобаричного процесу буде більш пологий, ніж для ізохоричного. Графіки ізобаричних процесів теж будуть мати однаковий вид для різних значень $p=const$ і будуть зміщені у напрямі осі абсцис на відстань

$$R \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ (для } \nu = 1).$$



Формули (5) і (7) дозволяють виконати практичну побудову за точками графіків ізохоричного та ізобаричного процесів. На рис. 6 для порівняння зображені всі ізопроцеси на (pV) та (TS) -діаграмах. Слід також зазначити, що, оскільки при ізохоричному процесі у простих системах робота не виконується, то кількість наданої системі теплоти, яка чисельно дорівнює площі під кривою процесу, одночасно дорівнює також зміні внутрішньої енергії. У випадку ізобаричного процесу ця площа також виражає не лише кількість теплоти, але й зміну ентальпії. Тому проекція на вісь абсцис дотичної до кривої $T=f(S)$ в ізобаричному процесі, як і в ізохоричному процесі визначає теплоємність, але уже при постійному тиску (див. рис. 5).

Рис. 6. Графіки ізопроцесів на p, V та T, S -діаграмі



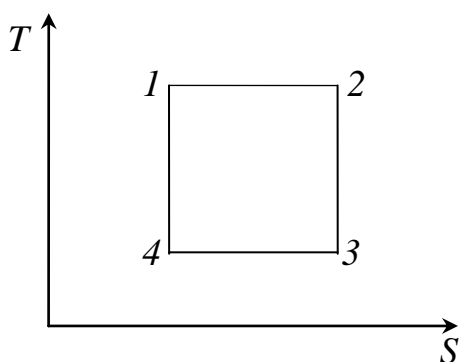
Із виразів (5) і (7) витікає також дуже важливий висновок - c_p і c_v завжди додатні величини. Дійсно, вони (див. рис. 4-5) визначаються тангенсом кута нахилу кривих $T=f(S)$, а ці криві монотонно піднімаються в гору на (T,S) -діаграмі, тому тангенс кута їх нахилу завжди додатний.

Розглянемо тепер на (T,S) -діаграмі оборотний цикл Карно. Як відомо, цикл Карно складається із двох адіабатних і двох ізотермічних процесів.

Протягом першого ізотермічного процесу прямого оборотного циклу Карно робоче тіло (речовина робочого тіла не грає жодної ролі в ефективності циклу) при нескінченно малому розширенні отримує від нагрівача при температурі T_1 деяку кількість теплоти Q_1 , завдяки чому його

ентропія зміниться на величину $\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1}$. Таким чином, перша стадія

кругового процесу Карно зображується на діаграмі (рис. 7) прямою, паралельною осі S . Початку процесу відповідає точка 1, кінцю – точка 2. Після цього робочу речовину теплоізолюємо від зовнішнього середовища і, зменшуючи тиск, дамо їй можливість квазістатично адіабатично розширитись (перейти із стану 2 в стан 3). Розширення відбудеться за рахунок власної внутрішньої енергії робочого тіла, завдяки чому вона перейде до навколишнього середовища у вигляді роботи (мається на увазі, що робоче тіло є ізольованим від навколишнього середовища лише термічно, але здійснювати механічну роботу воно може).



*Рис. 7. Цикл Карно
в (T,S) координатах*

Даний адіабатичний процес розширення без зміни ентропії веде до охолодження робочої речовини. Дамо їй можливість охолодитися до температури холодильника T_2 . Графік цього процесу зображений прямою (2-3). Потім, привівши циліндр з робочим тілом у тепловий контакт із холодильником, шляхом підвищення зовнішнього тиску почнемо квазістатично стискувати робоче тіло. Теплота, що з'являється при цьому, переходить в холодильник, і температура робочої речовини протягом всього процесу буде дорівнювати температурі T_2 холодильника¹. На діаграмі розглянутий процес відповідає переходу із стану 3 в стан 4. Загальна кількість теплоти, переданої холодильнику робочою речовиною, дорівнює

¹ Протягом ізотермічних процесів (1÷2) і (3÷4) температура робочого тіла не повинна відрізнятися від температури нагрівача або холодильника більш ніж на малу величину dT , оскільки інакше ці процеси будуть необоротними. Очевидно, що всі процеси циклу повинні проходити надзвичайно повільно.

Q_2 , а зменшення ентропії робочого тіла дорівнює $\Delta S_{34} = \frac{-Q_2}{T_2}$. Рівна за

величиною, але обернена за знаком, буде зміна ентропії холодильника. Третя стадія циклу закінчується у точці 4, коли ентропія робочого тіла приймає своє початкове значення. Далі ми знову ізолюємо робочу речовину термічно і, збільшуючи тиск, стискаємо її адіабатично до первинного об'єму, завдяки чому робоче тіло нагрівається до початкової температури T_1 (графічно процес є прямою між точками 4 і 1). Цикл закінчений: робоче тіло повернулося у початковий стан, його температура, ентропія, тиск і об'єм мають початкові значення. Тому повна зміна ентропії робочої речовини за цикл повинна бути рівною нулю:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (\text{I})$$

Для обох адіабатичних частин циклічного процесу $\Delta S_{41} = 0$ і $\Delta S_{23} = 0$, отже

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = \frac{Q_1}{T_1} + \left(-\frac{Q_2}{T_2}\right) = 0, \quad \text{або}$$
$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Корисна робота, виконана робочим тілом за цикл, буде чисельно дорівнювати площі, яка охоплюється графіком циклічного процесу, тобто

$$A = T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2). \quad (\text{II})$$

Кількість теплоти, підведеної за цикл, це теплота, яка надається під час першого ізотермічного процесу. Вона становить

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1).$$

Тому ККД циклу Карно дорівнює:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Використовуючи метод циклів в координатах (T,S) , легко довести, що із всіх оборотних циклів, здійснюваних між нагрівачем з температурою T_1 і холодильником з температурою T_2 цикл Карно є найбільш економічним.

Для доведення зобразимо цикл Карно і довільний оборотний цикл, здійснюваний в тому ж температурному інтервалі (рис. 8). Порівняємо

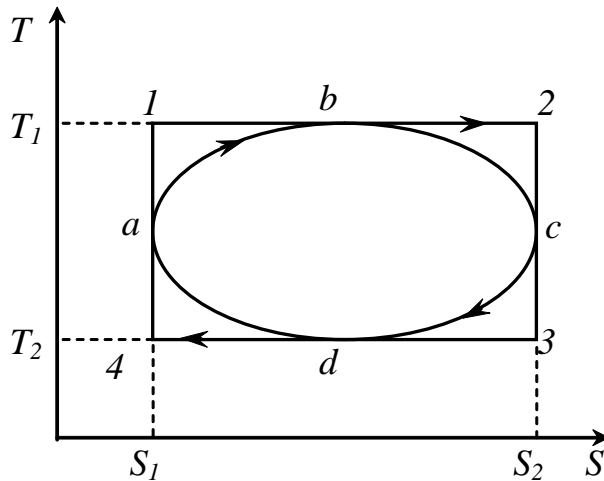


Рис. 8. Довільний цикл $(abcd)$ і цикл Карно (1234) у однаковому температурному інтервалі

вирази ККД для циклу Карно і вибраного довільного циклу $(abcd)$.

Для циклу Карно:

$$\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

У випадку довільного циклу для розрахунку ККД потрібно роботу, виконану за цикл (вона чисельно дорівнює площі σ фігури, яка обмежується циклом, тобто $A = \sigma_{abcd}$), поділити на кількість теплоти, підведеної до робочого тіла за цикл, яка чисельно дорівнює площі фігури $(S_1abcS_2S_1)$, тобто $Q = \sigma_{S_1abcS_2S_1}$. Отже для ККД довільного циклу маємо:

$$\eta = \frac{\sigma_{abcd}}{\sigma_{S_1abcS_2S_1}}.$$

Площу фігури $(abcd)$, яка обмежена довільним циклом знайдемо як різницю площ криволінійних трапецій $(S_1abcS_2S_1)$, і $(S_1adcS_2S_1)$:

$$\sigma_{abcd} = \sigma_{S_1abcS_2S_1} - \sigma_{S_1adcS_2S_1}.$$

Площу криволінійних трапецій визначимо за відомою із математики

теоремою про середнє:

$$\sigma_{S_1abcS_2S_1} = \tilde{T}_{abc} (S_2 - S_1);$$

$$\sigma_{S_1adcS_2S_1} = \tilde{T}_{cda} (S_2 - S_1),$$

де \tilde{T}_{abc} і \tilde{T}_{cda} - середнє значення температури на відповідних процесах.

Тому ККД довільного циклу буде дорівнювати:

$$\eta = 1 - \frac{\tilde{T}_{cda}}{\tilde{T}_{abc}}.$$

Знайдемо різницю ККД циклів:

$$\eta_k - \eta = \frac{\tilde{T}_{cda}}{\tilde{T}_{abc}} - \frac{T_2}{T_1}. \quad (\text{III})$$

Оскільки всі точки (крім однієї) кривої (abc) лежать нижче ізотерми з температурою T_1 , а всі точки (крім однієї) кривої (cda) лежать вище ізотерми T_2 , то ясно, що

$$\tilde{T}_{abc} < T_1;$$

$$\tilde{T}_{cda} > T_2.$$

Тому із (III) витікає, що $\eta_k > \eta$, тобто цикл Карно являється найбільш економічним (у заданому інтервалі температур).

Таким чином, використання ентропійних діаграм при вивченні термодинаміки може суттєво доповнити традиційний зміст цієї дисципліни і рекомендується для використання в практиці викладання.

Література

1. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика: Підручник. - К.:Знання, 2006.-567с.-(Класична та сучасна фізика).
2. М.В. Коновалов Курс теоретичної фізики. Термодинаміка. Київ «Радянська школа», 1962. 296 с.

3. Мороз І.О. Основи термодинаміки: Навчальний посібник для студентів ВНЗ України. – Суми: СумДПУ імені А.С.Макаренка, 2009.-180с.
4. Мороз І.О. Методи термодинаміки: Навчальний посібник для студентів ВНЗ України. – Суми: СумДПУ імені А.С.Макаренка, 2009.-192с.