

Статья I. Термодинамика (начальные сведения)

«Галопом по Европам»

Гид: «Посмотрите направо...,
а теперь посмотрите налево...»

Мы знаем о существовании *твёрдых, жидких и газообразных* тел. Знаем, что при подведении *теплоты* к некоторым холодным телам при постоянном внешнем давлении они последовательно проходят твёрдую, жидкую фазу и затем превращаются в пар. Знаем о том, что "нагретость" тел характеризуется *температурой*. Знаем о существовании приборов, предназначенных для измерения температуры. Знаем о таких характеристиках *тепловых процессов*, происходящих с телами, как *теплоемкость, теплота плавления, теплота парообразования*. Знаем, что при химических реакциях может поглощаться или выделяться теплота. Процесс горения, например, характеризуется удельной теплотой сгорания данного вещества. Знаем о том, что теплота от одного тела к другому может передаваться несколькими различными способами – различными *механизмами теплопередачи*. И хотя всё это нам уже знакомо (¹), мы ещё раз «пройдемся» по этому материалу с целью дать по возможности четкие и до некоторой степени полные определения перечисленным понятиям. В одном из приложений (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**) определения сведены вместе, образуя словарь терминов.

Подчеркнем, что внутренние тепловые движения в телах мы будем рассматривать из систем отсчета, в которых тело как целое покоится.

Будем считать, что читателям известны все понятия механики, которую школьники изучили к 9-му – 10-му году обучения в средней школе. Декартовы координаты, время, инерциальные системы отсчёта позволяют описать положение и состояние движения объектов друг относительно друга. В механике объекты характеризуются *массой*, формой, объёмом, площадью поверхности и т.д. Объекты (тела, предметы) взаимодействуют. Результатом взаимодействия является изменение состояния движения взаимодействующих тел, а также изменение их формы. Для описания взаимного действия тел друг на друга в механике вводятся понятия *сила, момент силы*. Наиболее важные понятия механики, это *работа силы, кинетическая и потенциальная энергия*, а также *механическая энергия*, в которую кинетическая и потенциальная входят как составные части. В механике рассматривался закон *сохранения механической энергии* в инерциальных системах отсчёта, и указывались ограничения, при выполнении которых, этот закон остаётся справедливым. В частности, для сохранения механической энергии какой либо системы нужно, чтобы равнялась нулю работа сил трения – не потенциальных сил.

Многие механические процессы сопровождаются явлениями, которые принято называть *тепловыми*. Примеров ситуаций, в которых такие явления возникают, существует множество, и все читатели наверняка могут и сами такие примеры привести.

В разделе физики, изучающем тепловые явления, любые объекты, которые участвуют в тепловых явлениях, обмениваются друг с другом энергией, называются *термодинамическими системами*. Это могут быть реальные тела или физические модели реальных тел и других объектов.

При анализе механических и тепловых явлений возникла глубокая идея о том, что энергия связана не только с макроскопическим механическим движением физических тел и с их взаимным расположением, но и с другими видами движения. Это привело к пониманию

¹ Все перечисленные термины и понятия вводятся в стандартном учебнике физики для 8 класса.

того, что энергия в инерциальных системах отсчёта сохраняется *всегда*: отсюда возникла формулировка *закона сохранения энергии* (без дополнительного слова «механической»). В частности, когда «теряется» механическая энергия, одновременно возникает энергия в других формах, которые не сводятся к механической энергии. Особым разделом физики является тот, в котором изучаются самые разные тепловые явления. Традиционно он подразделяется на *термодинамику* и *молекулярную физику*. Опора на знания механики позволит быстрее вводить понятия, специфичные для термодинамики и молекулярной физики.

Параметры, которые характеризуют термодинамические системы, разделяются на две группы: *интенсивные* параметры и *экстенсивные* (аддитивные) параметры. К первым относятся: плотность вещества, давление, температура. Ко вторым: масса, объём, внутренняя энергия и другие.

Начнём с таких важнейших понятий как температура, количество теплоты, внутренняя энергия, теплопередача, теплоёмкость. Эти понятия связаны неразрывно, поэтому вводить их последовательно (друг за другом) не получится – только все разом.

Раздел 1.01 Температура, теплопередача и тепловое равновесие

Если привести в тепловой контакт тела, нагретые в разной степени, то тепловая энергия переходит самопроизвольно только в одном направлении: от горячего тела к холодному. Это положение следует из нашего повседневного опыта и научной практики. Физическая величина, которая характеризует нагрев тела и определяет направление теплообмена между нагретыми по-разному телами, называется *температурой*. Со временем приведенные в тепловой контакт тела перестают обмениваться тепловой энергией – их температуры в процессе самопроизвольного теплового обмена выравниваются. Говорят, что в этом случае между телами достигнуто тепловое равновесие.

Какое тело *холоднее*, а какое *горячее*? Человек в своих ощущениях разбирается не всегда правильно. Легко убедиться в том, что вода одной и той же температуры (комнатной) может одновременно казаться и холодной, и горячей. Для проведения такого эксперимента приготовьте три ведра, в одно из них наливается вода при комнатной температуре, а в два других холодная (10°C-12°C) и горячая (50°C-60°C). Кисти правой и левой рук опускают сначала в холодную и горячую воду. После нескольких секунд задержки, когда руки привыкают к воде, обе руки одновременно опускаются в воду при комнатной температуре.

Вставить рисунок или фотографию.

Большинство школьников, участвовавших в таком эксперименте, признавались, что одна рука «чувствует», что вода горячая, а другая рука подсказывает нам, что вода холодная, хотя находятся они в воде с одной и той же температурой.

Берем в руки пенопласт и чувствуем – «тепло», берем в руки металлическую ложку или вилку и чувствуем – «прохладно», а начальная температура тел одинаковая – комнатная.

Оказывается, мы в обычных условиях, то есть, не находясь, например, в парилке бани, непрерывно теряем тепловую энергию, нагревая окружающий нас воздух, и как только потери существенно изменяются – прекращаются или становятся существенно меньше или, наоборот, увеличиваются, мы это сразу ощущаем.

Подуем на ладонь сначала слабо (подышим), а затем сильной струёй воздуха. В одном случае ладонь чувствует – «тепло», а в другом – «холодно». В чем дело? Оказывается воздух, выходящий из легких, имеет температуру практически равную температуре человеческого тела (около 37°C) и почти 100% влажность. Рука, привыкшая при комнатной температуре к непрерывным потерям энергии, при контакте с влажным воздухом при температуре 37°C (дуем слабо), получает тепловую энергию – возникает ощущение – «тепло». Это связано и с нагревом руки от тёплого воздуха, и с конденсацией

водяных паров на ладони (она становится слегка влажной). Если же мы дуем сильно, то воздух комнаты, смешанный с воздухом из легких, имеет температуру хоть и выше, чем комнатная температура, но вследствие быстрой смены воздуха потери энергии рукой становятся больше, чем в обычных условиях при отсутствии такого искусственного ветра. Можно учесть и то, что для выдувания с высокой скоростью струи воздуха изо рта, мы вынуждены создавать внутри своих лёгких повышенное давление воздуха (по сравнению с атмосферным). Воздух за щеками имеет температуру 37°C и избыточное давление, которое при соответствующих усилиях экспериментатора может достигать величины 10^3 - 10^4 Па. При расширении (*адиабатическом*) после выхода изо рта воздух может охладиться на 1° - 10° , при этом его температура все равно будет больше комнатной ($37^{\circ}\text{C} - 10^{\circ}\text{C} = 27^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C}$).

Итак, наши ощущения «относительны» и, как это ни прискорбно, «обманчивы». Точнее будет сказать, что ощущения «правильные», но они чувственно (качественно) характеризуют не нагретость, а *поток теплоты* от руки к телу, которого касается рука, или в обратную сторону. Именно наличие теплового потока от одного тела к другому и является признаком того, что тела нагреты по-разному. То есть узнать, какое тело в большей степени нагрето, можно, обеспечив практически (или мысленно) тепловой контакт между телами, нагретость которых сравнивается, и установив наличие теплового потока между ними. Такое сравнение, правда, устанавливает только *качественное* соответствие «больше или меньше».

Для целей физики нужно иметь объективные способы *количественного* сравнения нагретости тел, не связанные с конкретным человеком. В основе всех таких измерений лежит установленное в многочисленных экспериментах правило, гласящее, что приведенные в тепловой контакт тела, изолированные (в смысле возможности теплообмена) от других тел, со временем *самопроизвольно* приходят к такому состоянию, из которого они уже никогда не выходят. При этом энергия перестаёт переходить от одного тела к другому, то есть для этих тел со временем самопроизвольно устанавливается *тепловое равновесие*.

Конечно, читателям известно о существовании термометров самых разных конструкций. Их «работа» связана со способностью различных тел изменять свои характеристики при нагреве или охлаждении. Могут, в частности, меняться геометрические (размеры тел, объем), а также электрические, магнитные, оптические и т.д. характеристики тел. Если термометр приведен в тепловой контакт с изучаемым телом, то со временем между ними устанавливается тепловое равновесие, и можно проводить измерение величины, которая зависит от температуры. Каждому значению измеренной величины ставится в соответствие значение температуры.

Главное назначение термометра – установить взаимно однозначное соответствие между его температурой = «нагретостью» и одной из его характеристик, зависящих от температуры, в числовом виде.

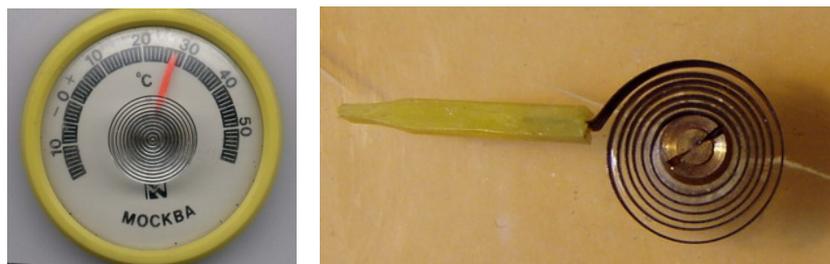
Это числовое значение (показание термометра) и называется температурой, измеренной в выбранной шкале термометра.

В известной шкале Цельсия в качестве «опорных точек» выбраны температура плавления льда, которой присвоено числовое значение 0 и температура кипения воды, которой присвоено числовое значение 100, при фиксированном атмосферном давлении (нормальном давлении – 760 мм ртутного столба).⁽²⁾ Диапазон между этими двумя точками разбит на 100 одинаковых частей, которые названы градусами (приблизительный

² Кстати, сам Цельсий выбрал числовые значения для этих точек с точностью до наоборот! У него вода кипела при 0, а лёд таял при 100.

перевод этого слова – ступеньками). Используемые числа 0 и 100 выбраны произвольно, так же как и сами опорные точки, поэтому никакого особого (мистического) смысла в этом выборе нет. Термометры различных конструкций необходимо *калибровать*, чтобы они показывали одинаковые значения, если измеряют температуру одного и того же тела. Для этого используются опорные точки – чаще всего температуры фазовых переходов химически чистых веществ или температуры так называемых тройных точек³). Показания термометров разных типов (конструкций) должны совпадать не только в опорных точках, но и во всех других участках температурной шкалы.

В быту и на производстве используются жидкостные, электрические, жидкокристаллические термометры. Интересную конструкцию имеет термометр, в котором в качестве рабочего тела выступает свернутая в пружину биметаллическая лента.



При изменении температуры части такой ленты, сделанные из разных материалов, деформируются по-разному. Лента, показанная на рисунке, «скручивается» или «раскручивается», и стрелка прибора показывает на разные деления шкалы, нарисованной на корпусе прибора.

«Отклик» физического тела на механическое или тепловое воздействие зависит от того, в каком состоянии находится вещество, составляющее это тело. Мы уже перечисляли главные параметры, характеризующие состояние физических тел: химический состав, масса тела, его объём, температура, внешнее давление, оказываемое на тело другими телами, (есть и другие внешние воздействия, например, напряженность электрического поля, индукция магнитного поля, которые мы пока рассматривать не будем). Выберем для рассмотрения откликов химически чистое вещество, например H_2O , зафиксируем несколько параметров и будем менять только два, при этом один из них будет переменной величиной, а зависимость другого параметра от этой переменной будет характеризовать отклик вещества. В приведённой ниже таблице в левой вертикальной колонке указаны зафиксированные параметры. Для каждого из возможных состояний вещества (твёрдого, жидкого и газообразного) в соответствующих клетках таблицы показаны графики для двух изменяющихся параметров.

³ Например, *тройной точке* воды соответствуют условия: температура $+0,01^{\circ}C$ ($273,16 K$) и давление насыщенного пара воды $611 Pa$. При таких условиях чистая вода может находиться в состоянии *теплового равновесия* сразу в трех агрегатных состояниях – твёрдом, жидком и газообразном.

Фиксированные параметры	Твёрдое вещество	Жидкое вещество	Газообразное вещество
Масса = 1кг Внешнее давление $P = 10^5 \text{Па}$			
Масса = 1кг Объём $V_{\text{твёрд.}} = 1,07 \text{л}$ $V_{\text{жидк.}} = 1 \text{л}$ $V_{\text{газообр.}} = 1600 \text{л}$			
Масса = 1кг, Температура $T_{\text{твёрд.}} = 270 \text{К}$ $T_{\text{жидк.}} = 277 \text{К}$ $T_{\text{газообр.}} = 600 \text{К}$			

Если зафиксировано внешнее давление, то вещество в твёрдом состоянии при изменении температуры изменяет свой объём. Чаще всего объём тела при нагреве растёт – это явление называется тепловым расширением твёрдых тел. Большинство жидкостей при нагреве и при постоянном внешнем давлении тоже увеличивают свой объём. Вода представляет собой исключение. При постоянном атмосферном давлении в диапазоне температур от 0°C до 4°C вода с ростом температуры уменьшает свой объём. При более высоких температурах вода увеличивает свой объём с ростом температуры. Когда вода перешла в состояние пара её объём растёт (как и у любого другого вещества в газообразном состоянии) с температурой, и объём при постоянном внешнем давлении пропорционален абсолютной температуре.

Если зафиксирован объём, предоставленный веществу для «проживания», то изменение температуры вызывает для вещества в конденсированном состоянии (в твёрдом или в жидком) большие изменения давления. Для вещества в газообразном состоянии с ростом температуры при фиксированном объёме давление растёт пропорционально температуре. Кривой участок на графике зависимости давления водяного пара от температуры при фиксированном объёме 1600л соответствует тому, что часть вещества находится в состоянии пара, а другая часть вещества находится в конденсированном (твёрдом или жидком) состоянии в виде кристалликов или капелек в объёме или на стенках сосуда (или лужицы на дне сосуда).

Если зафиксирована температура, то для вещества в конденсированном состоянии большие изменения внешнего давления вызывают изменения его объёма. Но если

внешнее давление изменяется в разы или даже десятки раз, то объём изменяется только на доли процента. Для вещества в газообразном состоянии произведение давления на занимаемый веществом объём в широком диапазоне изменений давления и объёма остаётся постоянной величиной, которая пропорциональна абсолютной температуре.

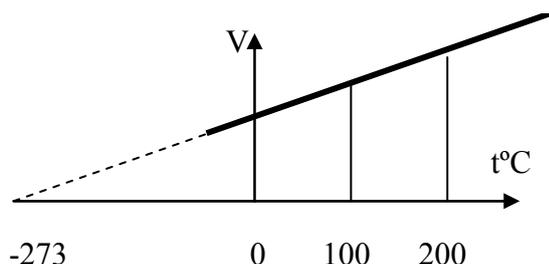
Газовые термометры.

Выяснилось, что наиболее линейными и, соответственно, точными являются термометры, в которых в качестве рабочего тела используются разреженные вещества – газы. Возможна работа газовых термометров с неизменным количеством газа в двух режимах:

Либо фиксированной величиной является объём, предоставленный газу «для проживания», а изменяемой величиной является давление газа, которое в таком случае ($V_{\text{газа}} = \text{const}$) линейно зависит от температуры.

Либо фиксированной величиной является внешнее давление. Измеряемой величиной в таком случае является объём газа, который в этом случае ($P_{\text{внешн}} = \text{const}$) линейно зависит от температуры.

Оказалось, что при изменении температуры от 0°C до 100°C газовые термометры, работающие при постоянном внешнем давлении, с рабочими телами из разных сортов газов изменяют свой объём в одинаковое количество раз. Отношение объёма разреженного газа при 100°C к объёму того же газа и при том же давлении, но при температуре 0°C равно примерно $373/273$.



Если предположить, что при охлаждении газы будут продолжать уменьшать свой объём, то температуре -273.15°C для всех газов должны были бы соответствовать нулевые объёмы. Экстраполировать поведение газов в ситуации уменьшения температуры можно теоретически. И хотя практически (и принципиально) невозможно охладить тела до такой температуры, именно эта недостижимая точка принята за 0 в шкале температур, носящей имя Кельвина. Единица температурной шкалы Кельвина T и Цельсия t° одна и та же – градус. Перевод температуры из одной шкалы в другую осуществляется в соответствии с соотношением:

$$1.01-1 \quad T = t^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}$$

Для школьных задач вполне достаточно запомнить только целую часть величины «сдвига» - 273° .

После появления молекулярно-кинетической теории и экспериментального доказательства существования молекул было выяснено, что в этой шкале (Кельвина) температура и средняя кинетическая энергия, связанная с *тепловым хаотическим поступательным* движением молекул в разреженных газах, пропорциональны друг другу. Сейчас, когда это известно, можно было бы выразить температуру в энергетических единицах – Джоуль, электрон-вольт, но это не делается, и температура по традиции измеряется в градусах.

В дальнейшем для температуры, выраженной в шкале Кельвина, используется символ градуса K , а для температуры, выраженной в шкале Цельсия, используется обозначение

°С. Если приводится числовое значение температуры в виде, например, $100K$, то это сто Кельвинов, а если температура записана в виде $100^{\circ}C$, то это 100 градусов по Цельсию.

Температура, выраженная в шкале Кельвина, называется ещё «абсолютной температурой».

Раздел 1.02 Теплота, внутренняя энергия и закон сохранения энергии

Жизненная практика и целенаправленно выполненные эксперименты показывают, что переданная телу механическим путём или в каком-либо процессе теплопередачи энергия не теряется, и может переходить из одной формы в другие формы. Это открытие было сформулировано как закон сохранения и превращения энергии. С *нагретостью* тел связана так называемая «внутренняя» энергия. Для учёта этой энергии особого вида, которая не рассматривается в механике, и указания на то, что она в нагретом теле может изменяться при участии тела в тепловых процессах, введено понятие: *количество теплоты*.

Количество теплоты – это энергия, передаваемая от одной термодинамической системы другой термодинамической системе в процессах теплопередачи, в которых они участвуют.

Иногда слово «количество» опускают, и используют термин *теплота* в том же смысле, что и термин «количество теплоты».

Историческая справка. Когда-то считалось, что нагретые тела содержат большее или меньшее количество некоторой жидкости, которая отвечает за нагретость тела. Такую жидкость называли «теплородом». Некоторые эксперименты с нагретыми в разной степени телами так хорошо описывались в рамках этого представления о природе теплоты, что можно было даже предсказывать результаты еще не проведенных экспериментов, если были известны начальные условия. Имеются в виду эксперименты, в которых тела приводились в тепловой контакт и обменивались энергией. Первые теории, объясняющие тепловые явления, использовали понятие теплоты, как количества этого самого теплорода. Причиной для отказа от такого представления послужили эксперименты, в которых выяснилось, что «количество теплорода» не сохраняется. Совершая работу, внешние силы могут «производить» «теплород» в произвольных количествах.

Сама теория «теплорода» уже стала анахронизмом, однако подарила нам (оставила в наследство) понятие «теплота». Сейчас в это слово вкладывают иной смысл, нежели раньше. В узком смысле:

Теплота или количество теплоты – это энергия, передаваемая от одной термодинамической системы другой термодинамической системе посредством какого-либо из механизмов теплопередачи (⁴).

Дело в том, что энергия от одного тела к другому может быть передана еще и посредством совершения работы макроскопическими силами, с которыми тела действуют друг на друга. Вот для того, чтобы разделить эти принципиально разные способы передачи энергии и используется понятие *теплота*.

Если рассматривать «судьбу» теплоты Q , которая была получена какой-либо термодинамической системой в процессе перехода от одного состояния к другому, то в силу закона сохранения эта энергия может «пойти» на изменение внутренней энергии системы ΔU и на работу A сил, с которыми части термодинамической системы действуют на тела, не входящие в эту систему:

$$Q = \Delta U + A.$$

⁴ Смотри соответствующие разделы учебника.

В применении к тепловым явлениям закон сохранения энергии называют *первым началом термодинамики*. В приведенной выше формуле символ «А» может означать не только работу механических сил, но и энергию любого другого вида, которая не является тепловой энергией. Например, это может быть энергия заряженного электрического конденсатора или энергия, связанная с магнитным полем, возникшим внутри катушки, по виткам которой идёт электрический ток, и т.д. и т.п. В частности, «А» может быть изменением кинетической энергии, связанной с макроскопическим движением тела как целого, или его частей друг относительно друга. Величины в приведённой формуле могут быть как положительными, так и отрицательными.

Внутренняя энергия тела, состоящего из однородного вещества и находящегося под внешним давлением P , зависит и от его температуры T , и от его объёма V , поэтому запись первого начала термодинамики можно представить в дифференциальном виде:

$$1.02-1 \quad \delta Q = dT \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=const} + dV \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=const} + PdV = dTC_V + dV \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=const} + PdV .$$

Здесь величина $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T=const}$, тоже имеющая размерность давления, может быть названа

собственным давлением вещества.

Механический эквивалент теплоты экспериментально установил Джеймс Джоуль. Чтобы нагреть 1 килограмм воды от состояния, когда вода находится в тепловом равновесии со льдом, до кипения (при атмосферном давлении), нужно совершить и превратить в теплоту механическую работу, равную примерно $4,18 \times 10^5$ Дж. При этом вода должна быть теплоизолирована, то есть в процессе такого нагрева она не должна передавать теплоту каким-либо другим телам. В опыте Джоуля использовалось механическое устройство, в котором внутри жидкости (воды) двигались детали устройства (лопатки), которые интенсивно перемешивали воду. Вода с лопатками была изолирована от окружающего воздуха (в смысле возможности теплового обмена). Внешние силы приводили лопатки в движение, и работа внешних сил измерялась. Естественно, в этой установке вода не нагревалась от 0°C до 100°C . Диапазон изменения температуры был существенно меньше. Это как раз и связано с необходимостью уменьшить теплообмен с окружающей средой. На рисунке (взятом из учебника под редакцией Г.С. Ландсберга) схематически показано устройство экспериментальной установки Джоуля. Для работы такой установки в периодическом режиме, нужна симметрично расположенная вторая система из блока, шнура и груза (рисунок слева). Тогда можно будет помещать груз то на левую, то на правую чашку и приводить в действие установку в режиме с контролируемой работой внешних сил.

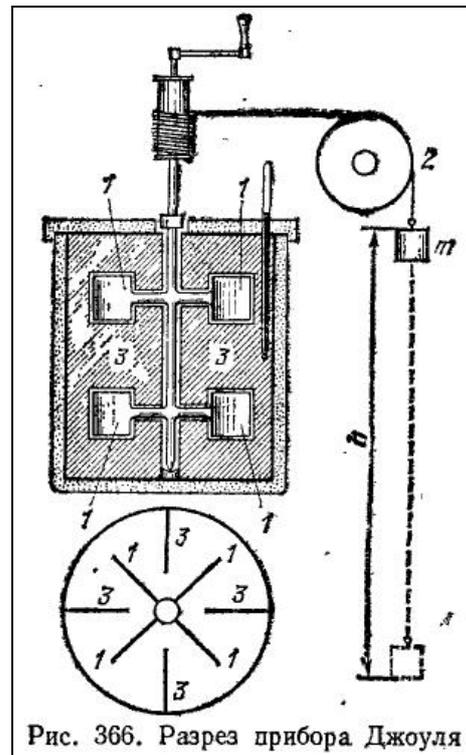
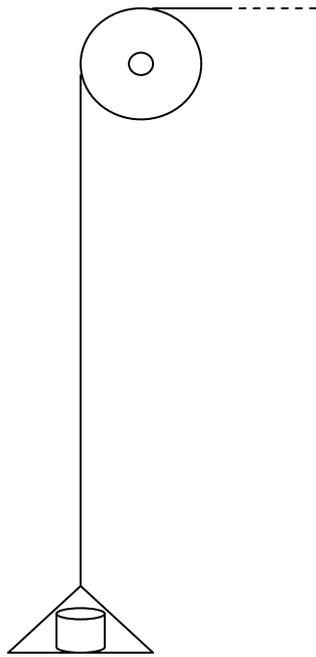


Рис. 366. Разрез прибора Джоуля

Энергию тела (термодинамической системы) можно изменить двумя принципиально разными путями: теплопередачей и совершением работы внешних сил. Способов теплопередачи и совершения работы, понятное дело, существует множество. По установившемуся равновесному состоянию тела невозможно выяснить, каким именно путем была изменена его внутренняя энергия.

Если же изменение внутренней энергии произошло за конечное (малое) время, и в теле ещё не успело установиться равновесное состояние, то в этом случае можно обнаружить наличие, например, звуковых волн внутри тела, или существование заметных различий температур частей этого тела. Эти признаки неравновесности могут свидетельствовать о том, что внешние силы совершали работу над телом или имел место процесс теплопередачи.

Забегая вперед, скажем, что *полная* энергия тела в системе отсчета, где тело покоится, связана с его массой и пропорциональна ей:

$$E = MC^2.$$

Мы в термодинамике и молекулярной физике будем рассматривать только ту часть полной энергии тел, которая связана с кинетической энергией хаотического движения частиц, составляющих тело (атомов и молекул), и с потенциальной энергией, которая определяется взаимным расположением атомов и молекул, и будем называть эту «часть» внутренней энергией U :

$$U = E_{кин} + E_{пот}.$$

При этом не рассматривается гравитационное взаимодействие, а также считается, что температурный диапазон не слишком широк, чтобы можно было не учитывать возбужденные электронные состояния атомов и молекул, а также процессы ионизации атомов и молекул.

Для конденсированных тел внутренняя энергия U отрицательна, но полная энергия MC^2 положительна. Вещества в газообразном состоянии имеют положительную внутреннюю энергию.

Раздел 1.03 Тепловые потоки, мощность

Если соседние участки покоящегося в целом тела имеют разные локальные температуры, то, как показывает практика, между этими участками происходит теплообмен. Причем энергия переходит от участка с большей температурой к участку с меньшей температурой, и суммарная энергия, конечно, сохраняется.

В качестве примера термодинамической системы, в которой непрерывно происходят процессы теплообмена между отдельными частями, а также процессы теплообмена с другими термодинамическими системами можно привести атмосферу Земли. Она все время получает теплоту от Солнца, обменивается теплотой с поверхностью Земли и с Космосом, кроме того, в самой атмосфере непрерывно происходят конвективные движения воздушных масс и теплообмен между соседними участками с разной температурой.⁽⁵⁾

Тепловые потоки характеризуются параметром *мощность*. Это отношение количества переданной теплоты к промежутку времени, за который эта передача состоялась. Понятно, что можно ввести понятие средней и мгновенной мощности процесса теплопередачи.

Раздел 1.04 Механизмы теплопередачи

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных были выделены несколько различных механизмов, которые обуславливают передачу теплоты от одного предмета к другому.

Первый из них – *механизм теплопроводности* (действует при непосредственном механическом контакте тел). Количество теплоты, переданное посредством механизма теплопроводности от одного тела (№1) к другому (№2) равно:

$$1.04-1 \quad Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{\lambda}{H} t S (T_1 - T_2)$$

В этой эмпирической формуле t – время, в течение которого шел процесс теплопередачи, S – площадь контакта, H – толщина слоя материала, через который происходит поток теплоты, T_1 и T_2 – температуры тел, обменивающихся теплотой. Если температура тела №1 больше температуры тела №2, то величина $Q_{1 \rightarrow 2} > 0$. Коэффициент λ характеризует теплопроводность материала. Размерность λ равна Вт/м/град. Мощность тепловых потерь тела №1 равна, соответственно:

$$1.04-2 \quad \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{t} = \frac{\lambda}{H} S (T_1 - T_2)$$

Эта эмпирическая формула очень хорошо «работает» в широком диапазоне температур. Величина коэффициента теплопроводности λ зависит не только от материала, через который передается теплота, но и от температур T_1 и T_2 . Если выбирать достаточно близкие значения этих температур $T_1 \approx T_2$, то можно говорить о зависимости величины λ от соответствующей средней температуры, при которой идет процесс теплопередачи.

Обычно с повышением средней температуры коэффициент λ уменьшается. Обсуждать причины такой зависимости мы пока не будем.

В размещенной ниже таблице приведены коэффициенты теплопроводности для разных веществ и материалов. Как видно, диапазон изменения этого коэффициента весьма велик, и величина коэффициента зависит не только от вещества, но и от состояния, в котором вещество находится.

⁵ В одном из приложений рассмотрены различные процессы теплопередачи в атмосфере Земли и их влияние на погоду и климат.

Величина теплопроводности λ при $T=300K$. Размерность – Вт/(м·К)					
Материал	λ	Материал	λ	Материал	λ
Алмаз тип 2а	2300	Железо (поликристаллическое)	80	Стекло	1.0
Алмаз тип 1	900	Олово (поликристаллическое)	67	Кирпич	0.67
Серебро	429	Уран (поликристаллический)	28	Вода (1.0г/см ³ жидкая)	0.6
Медь	401	Ртуть (жидкая)	8.3	Снег (0.25г/см ³ , при $T = 273K$)	0.16
Золото	317	Гранит	3.9	Ель (поперек волокон)	0.11
Алюминий	237	Лед (вода твёрдая)	2.2	Пенопласт	0.04
Кремний	150	Железобетон	1.6	Воздух	0.026

Таблица 1.04-1

Задача 1: Зная коэффициент теплопроводности кирпича или бетона, оцените тепловые потери через стены и крышу школьного здания зимой. Размеры здания и другие необходимые параметры измерьте самостоятельно.

Второй важный механизм теплопередачи – *излучение*. Излучение происходит с поверхности тел. ⁽⁶⁾ Эмпирический закон, установленный на основе анализа экспериментальных результатов, гласит, что мощность теплового излучения тела пропорциональна площади излучающей поверхности S , 4-й степени абсолютной температуры поверхности тела T_1 , и зависит от материала (вещества) тела ⁽⁷⁾. Это соотношение между величинами носит название: *закон Стефана – Больцмана*.

1.04-3

$$\frac{Q}{t} = \gamma S \sigma T_1^4$$

Коэффициентом пропорциональности в приведенном соотношении служит постоянная Стефана – Больцмана:

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К}^4).$$

К – Кельвин. Коэффициент γ – характеризует поверхность материала и называется коэффициентом «нечерноты». Для так называемого «абсолютно чёрного тела» он равен единице.

Абсолютно чёрным называют тело, которое поглощает все излучение, падающее на него.

Приведенная эмпирическая формула закона подходит, например, для расчетов тепловых потерь уединённого шарика в космическом вакууме, где мощность падающего со всех сторон на шарик излучения пренебрежимо мала в сравнении с мощностью, которую сам горячий шарик излучает во все стороны. Если поверхность тела шероховатая или неровная, то в эту формулу входит некоторая «приведенная» или эквивалентная (по мощности излучения) площадь ровной поверхности излучающего тела.

⁶ Правда, частично прозрачные материалы, в частности газы, тоже излучают, и излучение может исходить из внутренних частей объёма таких тел.

⁷ Закон Стефана-Больцмана не объясняется классической физикой. Правильная интерпретация этого закона дается в квантовой механике. Постоянная Стефана-Больцмана σ рассчитывается тоже методами квантовой механики. Она выражается через фундаментальные константы: постоянную Планка h , скорость света c , постоянную Больцмана k .

Если окружение тела (среда) имеет температуру T_2 , отличную от температуры тела, например, меньшую T_1 , то баланс процессов теплопередачи таков, что тело отдаёт энергию окружению, и мощность тепловых потерь тела вычисляется в соответствии с формулой:

$$1.04-4 \quad \frac{Q}{t} = \gamma_1 S \sigma T_1^4 - \gamma_2 S \sigma T_2^4$$

Здесь второе слагаемое в правой части соответствует поступлению теплоты к телу *от окружения*. При обратном соотношении температур, когда среда горячее, чем тело, тело не теряет, а наоборот, получает теплоту от среды. Величины γ_1 и γ_2 могут быть разными, так как разным температурам соответствуют разные распределения плотности энергии излучения по частотам (или по длинам волн).

Поднесите ладони к щекам на расстояние 1 – 2 см. И щека и ладонь ощущают поток тепла. Прикоснитесь ладонью к куску пенопласта – тоже возникает ощущение потока тепла.

Задача 2. Оцените время уменьшения температуры воды от $+90^\circ\text{C}$ до $+80^\circ\text{C}$ в очень хорошо вакуумированном термосе емкостью 2 л с пробковой крышкой. Температура воздуха в комнате $+20^\circ\text{C}$. Форма колбы термоса – шар. Коэффициент отражения излучения стенками термоса примите равным 0,9.

Третий механизм передачи теплоты – *конвекция*. При конвекции теплота передается вместе с механическим движением вещества окружающей среды. Это движение можно охарактеризовать «расходом» вещества ρ – размерность этой величины может выбираться различными способами. Например, можно использовать массовый расход [кг/с] или молярный расход [моль/с]. Если движущееся вещество имеет удельную теплоемкость C , начальную температуру T_2 , и конечную температуру T_1 , то мощность тепловых потерь, связанная с конвекцией подвижной среды около тела вычисляется в соответствии формулой:

$$1.04-5 \quad \frac{Q}{t} = \rho C (T_1 - T_2)$$

Если конвекция не принудительная, а «свободная», то мощность тепловых потерь тела при теплообмене с окружающей средой с помощью этого механизма пропорциональна площади S , на которой идет теплопередача, и разности температур тела T_1 и окружающей среды T_2 . В этом случае количество теплоты, переданное посредством механизма конвекции, при небольших разностях температур описывается такой же по внешнему виду эмпирической формулой, что и для механизма теплопроводности. Например, вокруг горячего утюга, стоящего на подставке, или куска холодного льда, висящего на веревочке, самопроизвольно устанавливается такое движение воздуха, при котором холодный воздух опускается вниз, а теплый – поднимается вверх (если, конечно, отсутствует принудительное движение воздуха). Для самопроизвольного возникновения в среде свободной (не принудительной) конвекции при наличии разности температур необходимо одновременное выполнение нескольких условий. Должно присутствовать силовое поле, например, гравитационное, силы которого являются *объёмными*. Плотность вещества среды должна зависеть от температуры. Кроме того, нужно, чтобы вещество среды было подвижным, или другими словами обладало малой вязкостью, то есть представляло собой жидкость или газ. ⁽⁸⁾

От каких параметров среды зависит скорость теплопередачи (мощность) при свободной конвекции? Главные из них: плотность среды, коэффициент теплового объёмного

⁸ Указанные условия являются только необходимыми, но не достаточными. Результатом соблюдения этих условий должно быть такое состояние вещества среды, когда механическое равновесие является неустойчивым. Именно в этом случае и возникает конвекция.

расширения, удельная теплоемкость материала среды при постоянном давлении, величина гравитационного поля, вязкость среды (жидкости или газа), форма тела, теплопроводность материала среды. От них всех зависит коэффициент пропорциональности α в приведенной выше формуле для мощности тепловых потерь.

Конвекция в жидкости (или газе) приводит к тому, что уменьшается толщина слоя материала (среды), через который происходит передача тепла с помощью механизма теплопроводности. За счёт этого увеличивается отношение разности температур к толщине слоя материала, через который идет передача тепла посредством механизма теплопроводности. То есть конвекция «помогает» механизму теплопроводности передавать теплоту от тела к среде (или в обратную сторону).

Задача 3: Оцените скорость движения и толщину слоя воздуха, участвующего в конвекционном движении вблизи разогретого утюга ($T=250^\circ\text{C}$), стоящего вертикально.

Это интересно

Зимой Главное Здание (ГЗ) Московского университета на Воробьёвых горах (24 этажа по 5м каждый) представляет собой горячее тело в сравнении с холодным окружающим воздухом. Поэтому снег зимой возле стен ГЗ не падает вниз, а почти всегда *поднимается вверх!* Это давно замечено студентами, которые не слушают преподавателя на лекции, а смотрят в окна. Кстати вблизи здания физического факультета МГУ (всего 6 этажей) снег почти всегда падает *правильно!*

Четвертый механизм – связан поглощением или выделением теплоты в процессе *испарения / конденсации* вещества (иногда используют термин = *сублимация*, имея в виду и тот и другой процесс, если конденсированное состояние – твёрдое). Этот механизм, так же, как и механизм конвекции связан с переносом самого вещества в пространстве. Эффективность этого механизма обусловлена большой теплотой парообразования. Мощность тепловых потерь тела при испарении вещества с его поверхности считается так:

1.04-6
$$\frac{Q}{t} = \frac{M}{t\mu} L$$

Здесь L – это удельная (например, на единицу количества вещества = моль) теплота парообразования, M – масса вещества, испарившегося за время t , а μ – его молярная масса. Если вещество не испаряется с поверхности тела, а наоборот конденсируется на поверхности, то тело не теряет, а получает тепловую энергию. Подробно причины выделения или поглощения теплоты в процессе сублимации обсуждаются в следующих разделах.

Среди всех механизмов теплопередачи, работающих в атмосфере Земли и определяющих погоду и климат в том или ином месте на Земле, самым важным является именно механизм испарения и конденсации. Дело в том, что вода, которая участвует в тепловых процессах в атмосфере и на границе воздуха и поверхности Земли (поверхности морей и океанов и влажной поверхности суши), имеет большую удельную теплоту парообразования: $L \approx 40 \times 10^3 \text{ Дж/моль}$ (при 20°C). Получив теплоту при испарении, вода (возможно) через большой промежуток времени уже в воздухе конденсируется и передает ему теплоту, а сама выпадает на поверхность в виде осадков. Это обеспечивает прогрев атмосферы (и поверхности Земли) в местах, которые удалены от места, где вода получала теплоту, на значительные расстояния.

Если испарение молекул вещества происходит не в вакуум, а в среду, находящуюся под давлением P , и при испарении объём вещества увеличивается, то появившийся пар при расширении совершает работу A против сил внешнего давления и при этом температура вещества (и его конденсированной, и его парообразной части) остаётся неизменной.

$$A = P\Delta V$$

Здесь ΔV – это изменение объёма вещества при переходе из конденсированного состояния в пар. В справочники попадают данные о теплоте парообразования, в которую включена и эта работа расширяющихся паров.

$$L = \Delta U + A = \Delta U + P\Delta V$$

Здесь ΔU – это изменение внутренней энергии вещества, связанное с изменением его агрегатного состояния.

Конечно, в большинстве случаев, встречающихся на практике, «работают» одновременно несколько механизмов теплопередачи (или все сразу). Причем иногда нельзя выделить один, как самый главный, потому что вклады разных механизмов могут иметь одинаковый порядок величины.

Можно провести количественный эксперимент с известной игрушкой под названием «водяной молоток». Она состоит из герметичного сосуда в форме латинской буквы U, наполовину заполненного водой. Воздуха внутри сосуда нет. При наклоне сосуда уровень воды в разных коленах остаётся практически постоянным. Нужно разместить в сосуде плавающий термометр малых размеров и отметить изменение его показаний после быстрого наклона сосуда. Интуиция подсказывает, что он должен показать изменение температуры.

Раздел 1.05 Стационарные распределения температуры

При сохранении одинаковыми внешних условий (распределения внешнего давления и температуры на границах тел, мощностей источников тепла и др.) со временем внутри покоящихся тел самопроизвольно устанавливается распределение температуры, которое в дальнейшем не меняется.

Время установления стационарного распределения или скорость приближения к нему зависит от того, какой механизм теплопередачи является определяющим. Для твердых тел – этот механизм – теплопроводность. Для жидкостей и плотных газов в поле тяжести к теплопроводности добавляется конвекция. Для тел, разделенных вакуумными (или газовыми) промежутками, таким механизмом является излучение. Сильнейший в атмосферных процессах на Земле механизм теплопередачи – «испарение-конденсация».⁽⁹⁾

Пример из практики. Многие современные компьютеры снабжаются датчиками температуры, установленными в разных местах внутри компьютера. Полезно последить за тем, как со временем изменяется показание какого-либо из них, например, датчика, регистрирующего температуру корпуса процессора. Сразу после включения компьютера в начале рабочего дня датчик регистрирует температуру, близкую к комнатной. Затем показания термометра растут, и через некоторый промежуток времени устанавливаются. Естественно, тепловая мощность, выделяющаяся в процессоре, зависит от режима его работы. Если процессор загружен не очень сильно, то устанавливается температура на 20 – 40 градусов выше комнатной, а если на компьютере играют в динамичные игры с быстрыми расчетами меняющейся обстановки, то температура процессора может подняться до 100°C и выше.

⁹ Для сильно разреженных газов, когда длина свободного пробега молекул превышает расстояние между телами, обменивающимися теплотой, механизм передачи тепловой энергии не совпадает ни с одним из уже описанных. Но это настолько редкая экспериментальная ситуация, что её не выделяют в особый вид (механизм) теплообмена.

Раздел 1.06 Тепловое равновесие

Важнейшим частным случаем стационарного распределения температуры является такое распределение, при котором всюду (в выделенной части пространства – в некотором теле, например) устанавливается одинаковая величина температуры. Предполагается, что на границах и внутри этого участка пространства вещество не перемещается в макроскопических масштабах, таким образом, из рассмотрения автоматически исключаются процессы, связанные с конвекцией и с переносом вещества путем испарения и конденсации. Всякие макроскопические тепловые потоки при достижении такого состояния прекращаются.

Практика показывает, что это состояние достигается со временем *самопроизвольно*, если внутри тела *нет источников или поглотителей тепла* и температура на всех границах тела поддерживается одинаковой, или *на границах* тела устроена *теплоизоляция*. Обобщение этих практических наблюдений формулируется как «нулевой закон термодинамики»:

Приведенные в тепловой контакт и изолированные от других тел термодинамические системы самопроизвольно приходят к состоянию, в котором прекращаются макроскопические тепловые потоки. Выйти из этого состояния сами по себе эти системы уже не могут. Говорят, что в этом случае установилось *состояние теплового равновесия*. Или другими словами температуры этих двух тел сравнялись.

Например, два тела с *разными* начальными температурами приведены в тепловой контакт и помещены в сосуд, стенки которого исключают теплообмен с окружающими сосуд телами. Утверждение нулевого закона термодинамики состоит в том, что со временем оба тела самопроизвольно придут к такому состоянию, что их температуры станут одинаковыми, и в дальнейшем их состояние меняться не будет. Из этого закона можно сделать вывод, что приведение в тепловой контакт двух тел с *одинаковыми* начальными температурами не приведёт к изменению состояний этих тел. Естественно, что при соприкосновении этих тел не должны начинаться химические реакции или что-либо подобное. А то можно даже представить себе, что в контакт приводятся *вещество* и *антивещество*, имеющие одинаковую температуру ☺.

Если при создании теплового контакта тел 1 и 2, а также тел 2 и 3 в их состояниях не возникает никаких изменений, то это означает, что их температуры попарно одинаковы. И, соответственно, при тепловом контакте тел 1 и 3 в их состоянии тоже не будет возникать никаких изменений (транзитивный закон).

Установление теплового равновесия происходит вследствие действия различных процессов, которые называют механизмами теплопередачи.

Тепловое равновесие является *динамическим* равновесием. Теплообмен между соседними участками тела в этом состоянии имеет место и характеризуется нулевым *в среднем по времени* потоком теплоты. Передача теплоты при тепловом равновесии происходит и носит флуктуационный характер. Это означает, что за короткий промежуток времени при тепловом равновесии один участок тела может передать другому участку тела некоторое не равное нулю количество теплоты, однако в среднем за большой промежуток времени тепловой поток равен нулю.

Флуктуационный обмен энергией между частями системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, происходит посредством разных механизмов теплопередачи. При этом механизм конвекции не работает, так как при возникновении конвекции части термодинамической системы приобретают механическую, то есть не тепловую энергию, а это запрещено вторым началом термодинамики.

Теплообмен при тепловом равновесии характеризуется *равенством* в среднем по времени *прямых* и *обратных* потоков теплоты, связанных с *каждым* из механизмов

теплопередачи *отдельно*. Это неочевидное утверждение подтверждается практикой и носит название *принципа детального равновесия*.

Это означает, что *не* реализуется на практике такое равновесие, при котором, например, часть «А» системы в среднем по времени отдает энергию части «В» системы путем излучения, а обратный поток энергии от «В» к «А» обеспечивается за счет механизма теплопроводности. Кроме того, детальное равновесие характерно и для различных участков спектра излучения. Это означает также, что невозможно тепловое равновесие, при котором первое тело передает в среднем по времени второму телу теплоту в диапазоне видимого света, а второе передает первому в диапазоне, например инфракрасных лучей. ⁽¹⁰⁾

Сама Жизнь является примером того, что некоторые тела не приходят в тепловое равновесие со средой. Например, даже в пятидесятиградусный мороз живут и работают люди, животные. Такие тела непрерывно обмениваются энергией и веществом с окружением, то есть являются, как говорят, открытыми системами. Понятно, что поведение таких систем более сложное, чем поведение тел, находящихся в термически равновесном состоянии.

Раздел 1.07 Теплоемкость

В соответствии с законом сохранения энергии теплота, полученная термодинамической системой, расходуется на то, чтобы изменить внутреннюю энергию системы ΔU и на то, чтобы силы, с которыми система действует на окружающие тела, совершили работу A :

$$1.07-1 \quad Q = \Delta U + A$$

Понятие *теплоемкость* определено для *процесса*, в котором участвует термодинамическая система:

$$1.07-2 \quad C = Q/\Delta T.$$

Q – это количество теплоты, полученное системой от других тел (посредством любого процесса теплопередачи одного или нескольких), а ΔT – это изменение температуры системы от начала процесса теплопередачи до его конца. Если отнести эту величину к массе вещества, то такая теплоемкость называется удельной, а если поделить эту теплоемкость на количество вещества, выраженное в молях, то такую теплоемкость называют мольной (или молярной).

Поскольку в самом определении указывается разность между конечной и начальной температурой термодинамической системы, то ясно, что в начале и в конце процесса она находится в равновесном состоянии. Среди всех возможных процессов выделим те, которые происходят достаточно медленно. Участвуя в таком процессе, термодинамическая система (например, газ) в каждый момент времени находится в почти равновесном состоянии, то есть никакие её части не движутся с ускорением, и все части имеют одинаковую температуру.

В ходе процесса могут изменяться самые разные параметры, характеризующие термодинамическую систему. Если система перешла от одного равновесного состояния к другому, достаточно близкому по характеризующим её параметрам, тогда можно говорить о *дифференциальной* теплоемкости (процесса) вблизи данного состояния системы.

Вещества и материалы, находящиеся в конденсированном состоянии, чаще всего характеризуются теплоемкостью процесса, проходящего при постоянном внешнем давлении. Именно такой эксперимент легче всего провести, и данные для таких экспериментов попадают в справочники. Теплоемкость в таком процессе приводят либо к единице массы вещества, и тогда она называется *удельной теплоемкостью*, либо к определенному количеству частиц вещества, например, одному молю, тогда она называется *молярной теплоемкостью*.

¹⁰ Если бы это было не так, то появилась бы возможность создания теплового двигателя, нарушающего второй закон термодинамики.

В таблице приведены различные тепловые параметры, характеризующие разные вещества (в количестве 1моля) в процессе нагревания при постоянном давлении $P=10^5$ Па (атмосферном):

Вещество	C_p (твёрд) Дж/моль/К	Темп-ра плавл. $t^\circ\text{C}$	Теплота плавления Дж/моль	C_p (жидк.) Дж/моль/К	Темп-ра кипения $t^\circ\text{C}$	Теплота парообр. Дж/моль
Водород	?	-259,2	117	19	-258,8	916
Вода	37,8	0	6013	75,6	100	40683
Алюминий	28(600 $^\circ\text{C}$)	660,2	10800	31,8	2520	293000
Золото	28,7 (при 1000 $^\circ\text{C}$)	1063	12600	31,3	2877	331000

Таблица 1.07-1

Существуют процессы, характеризующиеся бесконечно большой дифференциальной теплоёмкостью. К ним, например, относятся процессы плавления ($C = +\infty$) или затвердевания ($C = -\infty$) вещества при постоянном внешнем давлении, а также процессы испарения ($C = +\infty$) и конденсации ($C = -\infty$) тоже при фиксированном внешнем давлении. В таких процессах теплота телом получается или, соответственно, отдается, а изменения температуры не происходит.

Известны и процессы, в которых теплоёмкость равна нулю. Эти процессы называются *адиабатическими*. В них термодинамическая система не получает и не отдаёт теплоту $Q=0$.

Понятно, что можно придумать и осуществить множество самых разных процессов, но особое место, как всегда, занимают процессы, в которых какая-нибудь величина, характеризующая состояние вещества или сам процесс, сохраняется. Чтобы указать, какая именно величина сохраняется, процессу присваивается имя с приставкой «изо» и корнем, совпадающим с названием соответствующей сохраняющейся величины. Названия некоторых изопроцессов: *изохорический* – процесс, в котором сохраняется объем тела, *изобарический* – процесс, в котором сохраняется внешнее давление, и *изотермический* – процесс, в котором сохраняется температура. К ним мы добавим ещё один процесс, при котором термодинамическая система не обменивается теплотой со своим окружением ($Q=0$). Такой процесс называется *адиабатическим*. (Если такой процесс проводится медленно и термодинамическая система находится в каждый момент времени в равновесном состоянии, то по аналогии с другими процессами его следовало бы назвать *изоэнтропическим* от названия физической величины S , которая сохраняется в этом процессе: энтропия). Любой процесс, при котором остается постоянной теплоемкость, называется *политропическим*. При разных значениях теплоемкости C политропический процесс описывает все перечисленные ранее изопроцессы, проводимые с газами, (при $V=const$, $P=const$, $T=const$ и $S=const$).

Раздел 1.08 Обратимые и необратимые тепловые процессы

Переходы вещества (газов или конденсированных тел) из одного состояния, характеризующегося неким набором равновесных макроскопических параметров, к другому состоянию, характеризующемуся другим набором равновесных макроскопических параметров, реально происходят всегда так, что на некоторых этапах тепловое и/или механическое равновесие нарушается. Например, для того чтобы передать некоторое количество теплоты от одного тела к другому за конечное время, эти тела обязательно должны в месте контакта иметь разные температуры. Еще один пример: когда газ совершает работу, действуя на движущийся поршень, давление газа на поршень может быть больше или меньше давления газа в других местах (сосуда) в зависимости от направления и скорости движения поршня. Эти обстоятельства подсказывают нам, что

реальные процессы проходят через неравновесные состояния и поэтому не являются обратимыми. Самопроизвольно процесс теплопередачи при тепловом контакте двух тел идёт так, что тепловая энергия передаётся от горячего тела к холодному, а в обратную сторону сам по себе такой процесс не пойдёт. То же самое можно сказать и в отношении работ, совершаемых силами, действующими между внешними телами и частями термодинамической системы. При сжатии, например, газообразного вещества локальное давление возле движущейся стенки *больше*, чем в среднем в объёме сосуда с газом, а при расширении этого же вещества при той же величине среднего давления локальное давление возле движущейся стенки *меньше* среднего. В этом состоит кардинальное отличие тепловых процессов от явлений, с которыми мы имеем дело в механике, когда тело, запущенное из «конечной» точки с «противоположной» скоростью через некоторое время обязательно попадет в «начальную» точку⁽¹¹⁾. В тепловых процессах это не так!

Раздел 1.09 Тепловые машины (двигатели), циклические процессы, КПД тепловой машины, Цикл Карно

Тепловую энергию, передаваемую внешними телами термодинамической системе, в ряде случаев можно превратить в механическую работу. Назначение некоторых устройств, которые называются *тепловыми машинами*, именно в этом и состоит. Термодинамическая система, играющая роль рабочего тела такой тепловой машины, участвует в тепловых процессах, в которых на внешние тела со стороны участков системы действуют силы, и они совершают работу. Например, нагревая в цилиндре под поршнем газ, и поддерживая постоянным внешнее давление на газ, можно поднять в поле тяжести какое-нибудь массивное тело. Работа, совершенная газом в таком случае, изменяет потенциальную энергию системы «Земля – массивное тело».

Тепловую энергию можно получать от Солнца, можно сжигать горючие вещества, можно «обогатить» природный уран, увеличив долю изотопа урана 235, и соорудить урановый котёл. Современная промышленность в значительной мере основана на использовании «ископаемых» горючих материалов: нефти, газа, угля.

Это положение (о возможности превращения теплоты в работу) является следствием первого начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + A.$$

Поскольку в написанном соотношении кроме теплоты Q и работы A присутствует изменение внутренней энергии ΔU , то в зависимости от проводимого с термодинамической системой процесса механическая работа может быть и больше и меньше, чем теплота, подведённая к системе. Например, существует процесс, в котором теплота вообще не подводится, а механическая работа совершается. Это так называемый адиабатический процесс, в котором работа совершается только за счёт изменения внутренней энергии. Существуют процессы, в которых внутренняя энергия не меняется, и вся теплота, полученная системой, превращается в работу. Для разреженных газов, свойства которых хорошо описываются моделью идеального газа, таким процессом является процесс расширения газа при постоянной температуре (изотермический процесс).

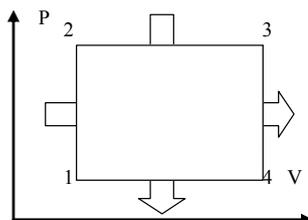
Среди тепловых машин существуют такие, которые работают периодически, получая от нагретого тела тепловую энергию и превращая часть этой энергии в механическую работу. Периодический (циклический) процесс, в котором участвует термодинамическая система, в некоторые разные моменты времени характеризуется одинаковыми наборами термодинамических параметров. Можно сказать и так: в циклическом процессе начальное состояние термодинамической системы совпадает с её конечным состоянием, причем за начальную точку можно выбрать любое состояние. В это состояние система периодически

¹¹ Имеется в виду, что отсутствуют силы трения, и механическая энергия сохраняется.

возвращается. Так как внутренняя энергия термодинамической системы определяется её состоянием, то начальные и конечные значения внутренней энергии системы в циклическом процессе совпадают. Следовательно, суммарное количество теплоты Q , полученное системой за цикл от одних тел и отданное другим телам, преобразовалось в работу A .

Рассмотрим в качестве примера цикл $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, проведенный с газом, который состоит из двух изохор и двух изобар. В координатах «давление – объём» этот цикл выглядит прямоугольником (смотри рисунок).

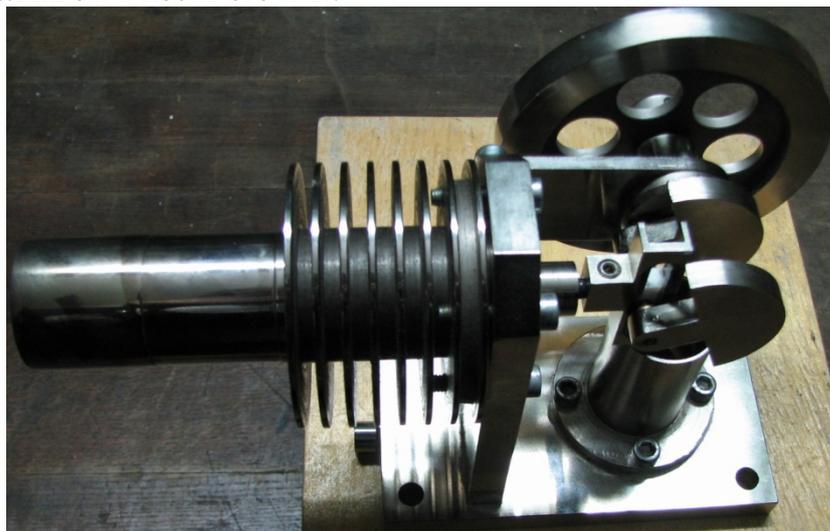
Максимальное давление газа P_2 , минимальное давление - P_1 . Максимальный объём газа V_2 , минимальный объём газа V_1 . Силы, с которыми газ действовал на внешние тела, совершали работу на двух участках цикла 2-3 (работа положительная) и 4-1 (работа отрицательная).



Суммарная работа, очевидно, равна площади цикла в координатах P и V . Газ обменивался тепловой энергией с окружающими телами на всех участках цикла, причем на участках (1-2) и (2-3) газ получал теплоту, а на участках (3-4) и (4-1) газ отдавал теплоту. Стрелки, направленные внутрь прямоугольника, символизируют *получение* теплоты рабочим телом на соответствующем участке цикла, а стрелки, направленные из прямоугольника наружу, символизируют напротив процесс *передачи* теплоты от рабочего тела к окружению. Суммарная теплота Q , полученная Q^+ и отданная Q^- газом, $Q = (Q^+ - Q^-)$ «перешла» в работу газа $A = (Q^+ - Q^-)$.

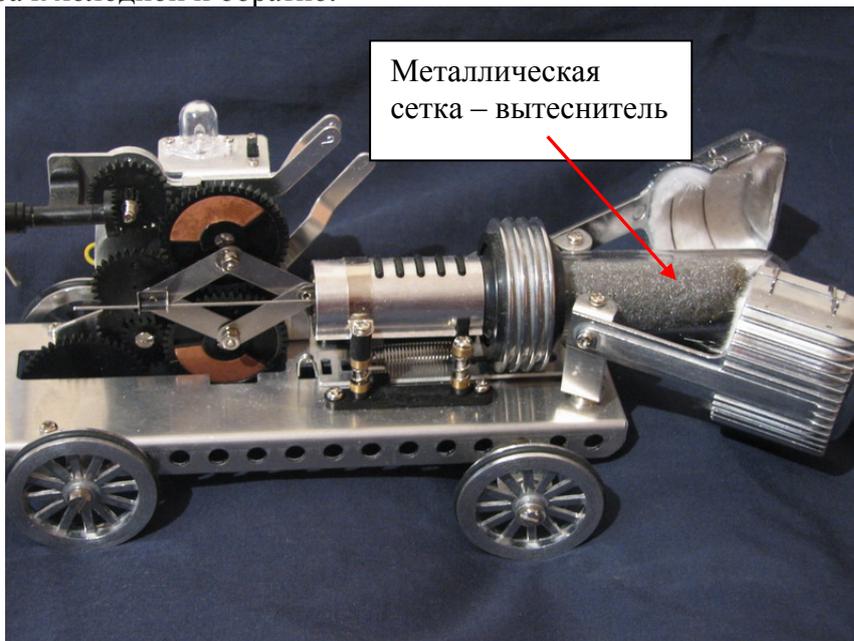
Эффективность использования *полученной* рабочим телом тепловой энергии Q^+ характеризуют коэффициентом полезного действия $\eta = A/Q^+ = 1 - Q^-/Q^+ < 1$. Знаком Q^+ обозначена сумма тех количеств теплоты, которые были *получены* рабочим телом.

На фотографии представлена модель двигателя «внешнего сгорания», который был придуман Стирлингом и носит его имя.



В этом двигателе тепловая энергия получается от газовой горелки (не показанной на фотографии). Теплота снаружи через гладкие стенки цилиндра (на фотографии слева) передаётся рабочему телу – газу, находящемуся внутри цилиндрического сосуда с поршнем. Часть полученной тепловой энергии переходит в работу расширяющегося газа, который давит на поршень. Работа газа превращается в механическую энергию маховика двигателя. Другая часть полученной рабочим телом теплоты передаётся окружающему воздуху (охладителю) через «оребрённую» часть цилиндра. При этом газ внутри цилиндра

охлаждается. Механической энергии, накопленной маховиком, хватает, чтобы вновь сжать газ и вернуть рабочее тело к началу нового рабочего цикла двигателя. Внутреннее устройство такого двигателя весьма интересно, и хотя о деталях мы рассказывать не будем, но об одном элементе конструкции упомянуть все-таки стоит. Во многих типах двигателей Стирлинга присутствует перепутанная и скомканная металлическая проволока или лента – своеобразный теплообменник. Воздух без большого сопротивления проходит сквозь неё, получая или отдавая теплоту. Металл имеет значительную теплоемкость, а то обстоятельство, что металл используется в виде проволоки или тонких ленточек, обеспечивает большую поверхность контакта металла с воздухом. В игрушечном двигателе Стирлинга эта проволочная конструкция, называемая вытеснителем, ещё и перемещается внутри рабочего цилиндра, «гоняя» воздух от горячей части цилиндра к холодной и обратно.

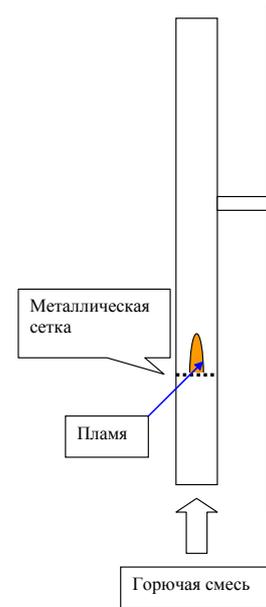


На следующих рисунках показаны экзотические двигатели. В первом двигателе рабочим телом является проволочное кольцо, сделанное из материала, способного запоминать форму, – нитинола.

Работает этот двигатель, получая теплоту от горячей ($65^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$) воды. Латунное колёсико двигателя окунается в воду, а все остальные части конструкции находятся в воздухе, имеющем комнатную температуру. После начального «толчка» двигатель начинает крутиться. При этом попавшая в воду проволока нагревается, а за время нахождения в воздухе проволока успевает охладиться. Объяснить «на пальцах», как работает нитиноловая проволока непросто. Заинтересовавшиеся таким рабочим телом читатели могут в поисках ответа обратиться к популярной литературе [**Ошибка!**

Источник ссылки не найден.].

Во втором двигателе рабочим телом является жидкое вещество и его насыщенные пары, заключённые в стеклянный сосуд особой формы. Называется такая игрушка «Пьющая птичка». Достаточно «утёнку» (так мне хочется называть эту птицу) намочить клюв в сосуде с водой, как он начинает периодические движения: то окунает клюв в воду, то поднимает голову над сосудом. Нагревателем в этом случае является окружающий воздух, а «холодильником» является вода, которая испаряется с головы утёнка. Если убрать сосуд с водой (или спиртом) то утенок продолжает качать головой ещё очень продолжительное время (пока голова не высохнет). А если накрыть игрушку прозрачным для света, но непрозрачным для паров жидкости колпаком, то колебания игрушки быстро прекратятся, так как пар под колпаком со временем становится насыщенным. Можно говорить в шутку тем, кому демонстрируется эта игрушка, что получился вечный двигатель, или о том, насколько велика тяга к выпивке.



Третий экзотический двигатель является преобразователем тепловой энергии в механическую энергию в форме звуковых волн. На штативе вертикально закреплена стеклянная цилиндрическая труба. Внутри трубы установлена металлическая сетка в таком месте, что отношение длин отрезков трубы от сетки до верхнего отверстия трубы и от сетки до нижнего отверстия относятся как 3:1. В трубу подается горючая смесь, поджиг осуществляется у верхнего отверстия трубы. Пламя опускается вниз по трубе до металлической сетки, и останавливается. Как только это произошло, в трубе возбуждаются колебания столба воздуха на резонансной частоте этой трубы. На равномерное движение газов в направлении верхнего отверстия накладывается колебательное движение газа вверх – вниз. Место установки сетки выбрано так, что в нем амплитуды давления и скорости движения столба газа в звуковой волне не равны нулю. Складываясь, два движения газа модулируют поступление горючей смеси в область горения. При колебательном движении газа вверх сгорает больше горючей смеси, чем при колебательном движении газа вниз. Это обстоятельство обеспечивает подкачку энергии колебаний звуковой частоты в волну, которая теряет свою энергию, «озвучивая» окружающее пространство. Баланс подкачки и потерь устанавливается при определенном уровне громкости звучания.

По ссылке:

<http://www.animatedengines.com/index.shtml>

Можно попасть на сайт, где показываются схематично модели различных тепловых двигателей. Советую посмотреть ☺.

Наилучший в смысле КПД циклический процесс

Назовём тело, которое отдаёт теплоту рабочему телу тепловой машины, *нагревателем*. Пусть теплоёмкость нагревателя будет настолько большой, чтобы можно было считать его температуру практически постоянной. Полученная от нагревателя теплота Q_1 может быть полностью переведена в работу в процессе изотермического расширения термодинамической системы (рабочего тела), которая получает теплоту от нагревателя, находясь с ним в «тепловом контакте». При этом со стороны рабочего тела на внешние тела действуют силы, которые совершают работу. Правда, при этом состояние термодинамической системы, которая совершила работу, (рабочего тела) изменяется. Чтобы вернуть рабочее тело тепловой машины в исходное состояние (сделать процесс циклическим), и при этом получить не равную нулю суммарную работу A (сумму всех

работ на всех участках цикла), нужно провести процесс, в котором рабочее тело сжимается при меньших силах, действующих со стороны внешних тел, чем в процессе расширения. В таком процессе сжатия рабочее тело обязательно отдаёт теплоту Q_2 . Назовём тело, принимающее теплоту от рабочего тела, *холодильником*. Будем считать, что теплоёмкость и этого тела тоже очень велика, и поэтому его температура тоже не меняется при получении теплоты от рабочего тела. Схематическое изображение принципа действия такой тепловой машины дано на рисунке 13.09-1. Стрелками показаны переходы энергии от одного тела к другому.



Рисунок 1.09-1

Часть теплоты Q_1 , полученной рабочим телом (Р.Т.) от нагревателя, превращается в работу A , а оставшаяся часть Q_2 передаётся холодильнику.

Поскольку любые два тела, имеющие разные температуры, могут быть использованы для получения механической работы, то для получения максимально большой работы из полученной от нагревателя теплоты нужно избегать ситуаций, когда теплота передаётся от одного тела к другому без совершения работы. Гипотетическая тепловая машина, в которой в работу превращается максимальное количество тепловой энергии при заданных температурах нагревателя и холодильника, придумана французским физиком Сади Карно. В ней рабочее тело участвует в двух изотермических (при температурах нагревателя и холодильника) и в двух адиабатических процессах. В адиабатических процессах рабочим телом совершается работа, при этом внутренняя энергия рабочего тела уменьшается, если его работа положительна, и, наоборот, внутренняя энергия рабочего тела растёт, если его работа отрицательна.

Логический вывод о том, что для получения максимального КПД теплового двигателя нужно избегать ситуаций, когда происходит теплопередача между частями рабочего тела, имеющими разные температуры, приводит к необходимости проведения всех участков цикла достаточно медленно, чтобы в рабочем теле успевало установиться тепловое равновесие. При таких квазиравновесных процессах каждый из них является обратимым. То есть его можно провести и в обратном направлении. Для стадий процесса, когда рабочее тело контактирует с нагревателем или холодильником, такими обратимыми процессами являются проводимые очень медленно изотермические процессы (расширения и сжатия при наличии внешнего давления для газа). Для перехода от одной температуры к другой при отсутствии контакта с нагревателем или холодильником используются медленные обратимые адиабатические процессы расширения и сжатия рабочего тела, в которых тоже совершается работа.

Тепловая машина, совершающая максимальную работу в циклическом процессе с фиксированными температурами нагревателя и холодильника, называется идеальной тепловой машиной, работающей по циклу Карно.

Раздел 1.10 Второе начало термодинамики

На основе всех экспериментов, которые проводились с телами «разной степени нагретости» было установлено, что *самопроизвольно* теплопередача происходит только в одном направлении: от более нагретого тела к менее нагретому.

Представим себе фантастическую ситуацию, что мы находимся в машине времени и нам нужно узнать, в каком направлении во времени мы движемся. Для установления

направления достаточно последить за теплообменом между двумя телами, имеющими разные температуры, и выяснить в каком направлении идет передача теплоты.

Для того чтобы «отнять» теплоту от холодного тела и передать его горячему, нужно обязательно использовать «внешние силы», которые будут совершать работу. Основной феноменологический закон термодинамики, принимаемый как аксиома, формулируется в элементарной физике так:

Формулировка Клаузиуса

В природе невозможны процессы, единственным результатом которых является переход теплоты от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой.

Или так:

Невозможно осуществить процесс, в результате которого теплота была бы передана от холодного тела к горячему без совершения работы внешними силами.

Формулировка Томсона

Невозможен периодический процесс, единственным конечным результатом которого было бы совершение работы за счет теплоты, взятой от одного какого-то тела.

Можно показать эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона для второго начала термодинамики. Для этого достаточно предположить, что одна из формулировок несправедлива, и получить как следствие этого предположения противоречие с другой формулировкой.

Раздел 1.11 Теорема Карно

Для разных тепловых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателя и холодильника, «рабочими» могут служить разные тела = термодинамические системы. Чтобы получить максимальный коэффициент преобразования теплоты в работу, как мы выяснили, нужно использовать только обратимые тепловые процессы, при которых совершается работа. Сади Карно доказал теорему, что идеальные (обратимые) тепловые машины с разными рабочими телами, но с одинаковыми температурами нагревателей T_n и холодильников T_x имеют одинаковый КПД.

Доказательство теоремы основывается на признании справедливыми и первого начала и второго начала термодинамики (в любой из его эквивалентных формулировок).

Доказывается теорема методом «от противного»¹².

Допустим, что существуют две *обратимые* тепловые машины, работающие с одинаковыми нагревателями и холодильниками, но имеющие разные коэффициенты полезного действия. Пусть $\text{КПД}_1 > \text{КПД}_2$. Заставим машину с меньшим КПД работать в обратном направлении. То есть она будет забирать теплоту у тела с меньшей температурой (холодильника) и за счёт работы сил, действующих на рабочее тело со стороны внешних для него тел, передаёт теплоту горячему телу (нагревателю). Необходимую работу внешних сил для этой машины, работающей в обратном направлении, будет обеспечивать другая обратимая тепловая машина, работающая в прямом направлении (та, у которой КПД больше).

Напишем условия сохранения энергии для одного цикла работы обеих машин.

$$\text{а) } Q_n = Q_x + A_1, \quad \text{б) } q_n = q_x + A_2.$$

По условию $A_1 = A_2 = A$. Поскольку $\text{КПД}_1 > \text{КПД}_2$, то должно быть:

$$(Q_n - Q_x)/Q_n > (q_n - q_x)/q_n \quad \text{или} \quad A/Q_n > A/q_n.$$

То есть $q_n > Q_n$. Вычтем из соотношения б) соотношение а). При этом получим:

$$q_n - Q_n = q_x - Q_x > 0.$$

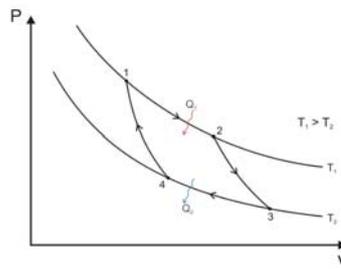
¹² Было бы, конечно, приятнее предполагать «приятное», а не «противное», но традиционное название уже прижилось ☺.

Итак, в результате одного проведённого цикла рабочие тела каждой машины вернулись в исходное состояние, работа внешних сил равна нулю, а от холодного тела была отнята теплота $q_x - Q_x = q_n - Q_n$ и передана горячему телу. Это противоречит второму началу термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Раздел 1.12 Коэффициент полезного действия тепловой машины Карно¹³

Поскольку максимальный КПД тепловой машины с заданными температурами нагревателя и холодильника не зависит от природы рабочего тела, то проще всего вычислить этот КПД для машины, в которой рабочим телом является, например, один моль *идеального газа* (смотри соответствующий раздел учебника).

Цикл Карно состоит из двух изотерм с температурами $T_{\text{нагревателя}} = T_1$ и $T_{\text{холодильника}} = T_2$, и двух адиабат.



Каждая адиабата и каждая изотерма имеют одну общую точку. Эти четыре точки характеризуются наборами параметров P, V, T . Точки 1 и 2 принадлежат изотерме с температурой нагревателя T_n , а точки 3 и 4 изотерме с температурой холодильника T_x .

Давление, температура и объём газа связаны соотношением: $P \times V / T = \text{const} = R$.

Адиабатические процессы происходят при отсутствии теплообмена с окружением, поэтому для них выполняется дифференциальное соотношение:

$$1.12-1 \quad \Delta Q = 0 = C_V \Delta T + P \Delta V = \frac{C_V}{R} (P \Delta V + V \Delta P) + P \Delta V$$

Откуда следует:

$$1.12-2 \quad 0 = \left(\frac{C_V + R}{C_V} \right) \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta P}{P} \Rightarrow P \times V^{\frac{C_V + R}{C_V}} = \text{const}$$

Для четырёх точек пересечения изотерм с адиабатами выполняются, следовательно, соотношения:

$$1.12-3 \quad P_1 V_1 / T_n = P_2 V_2 / T_n = P_3 V_3 / T_x = P_4 V_4 / T_x.$$

$$1.12-4 \quad P_1 \times V_1^{\frac{C_V + R}{C_V}} = P_4 \times V_4^{\frac{C_V + R}{C_V}} ; \quad P_2 \times V_2^{\frac{C_V + R}{C_V}} = P_3 \times V_3^{\frac{C_V + R}{C_V}} .$$

В приведенных соотношениях пять знаков равенства, поэтому четыре параметра можно исключить, и между оставшимися параметрами обязательно останется определённая связь. Исключим все четыре давления. Останется связь¹⁴:

$$1.12-5 \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

¹³ Этот раздел при первом чтении можно пропустить, так как для доказательства используются газовые законы, которые подробно рассматриваются в последующих разделах.

¹⁴ Получите эту формулу самостоятельно.

Это соотношение не зависит от температур изотерм. Осталось вычислить работу, совершенную газом за один цикл. Элементарная работа газа равна $P\Delta V$. Суммарная работа равна $\oint P\Delta V$. На изотермах внутренняя энергия идеального газа не изменяется, поэтому вся теплота, полученная газом на этих участках, превращается в работу, то есть:

$$A_{1-2}=Q_H, \text{ и } A_{3-4}=-Q_C.$$

На участках 1-2 и 2-3 работа газа положительна. А на участках 3-4 и 4-1 работа газа отрицательна. На всех четырёх участках цикла суммарная работа газа будет равна:

$$1.12-6 \quad A = Q_{12} - Q_{34} = \oint P\Delta V = RT_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_C \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

Кстати, отсюда же следует, что на участках адиабат в цикле Карно работы идеального газа одинаковы по величине, но противоположны по знакам, то есть $A_{2-3} = -A_{4-1}$.

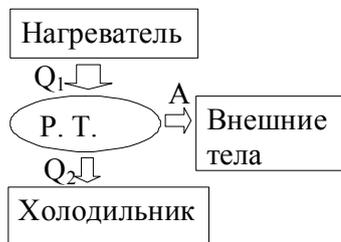
КПД рассматриваемой тепловой машины равен:

$$1.12-7 \quad \eta = \frac{Q_{12} - Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_C \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

Теоретики сразу «увидели» в этой формуле способ сравнения разных температур. Нужно устроить тепловую машину Карно, работающую с телами, имеющими эти температуры, в качестве нагревателя и холодильника, и измерить КПД такой машины. Выбрав одну единственную температуру в качестве опорной точки, можно для всех других температур получить числовое значение. Поскольку такая гипотетическая тепловая машина имеет КПД, не зависящий от природы рабочего тела, то получается универсальный измерительный прибор с одной опорной точкой. За такую точку можно принять тройную точку какого-либо вещества, которое легко получить в чистом виде, и получить экспериментально в «обычном» диапазоне температур. Например, для сохранения исторической традиции можно взять тройную точку воды (273,16К). К сожалению, практически реализовать такой термометр невозможно, то есть он существует только в воображении теоретиков. И дело даже не в том, что нельзя создать реальную тепловую машину, работающую по циклу Карно, а в том, что в практических целях такой термометр совершенно не нужен. ⁽¹⁵⁾

Раздел 1.13 Режимы работы тепловых машин

При циклической работе в тепловой машины «прямом» направлении *полезным* следствием её работы является превращение части полученной от нагревателя тепловой энергии в механическую работу или в какой-либо другой вид нетепловой энергии, например, в электрическую или в химическую.



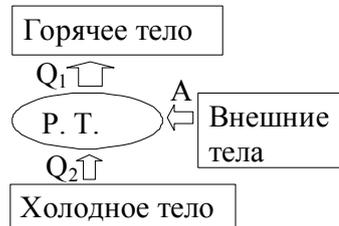
В таком случае ясно, как вычислять КПД.

Для идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно, КПД равен:

¹⁵ В этом смысле он сродни знаменитому *неуловимому* ковбою Джо, который неуловим вовсе не потому, что его трудно поймать, а потому, что он просто никому не нужен.

$$1.13-1 \quad \eta = 1 - \frac{T_x}{T_n}$$

Если же тепловая машина циклически работает в «обратном» направлении, то в этом случае внешние силы совершают работу, а теплота отбирается от холодного тела и передаётся горячему. В зависимости от того, *что именно* считается в этом случае *полезным*, можно найти коэффициент эффективности использования работы, совершаемой внешними силами.



Если *полезным* результатом считается теплота, передаваемая горячему телу, то тепловая машина, работающая в таком режиме, называется *тепловым насосом*. Коэффициент эффективности равен в этом случае отношению переданной теплоты к совершенной внешними силами работе. Максимальный коэффициент эффективности теплового насоса при заданных температурах горячего и холодного тела будет достигнут, если тепловая машина работает по обращенному циклу Карно. Этот коэффициент равен:

$$1.13-2 \quad \mu = \frac{1}{\eta} = \frac{T_n}{T_n - T_x} = 1 + \frac{T_x}{T_n - T_x}$$

Как видно, коэффициент эффективности машины Карно, работающей в режиме теплового насоса, всегда больше 1 и тем больше, чем меньше разница температур горячего и холодного тела.

Если *полезным* результатом работы тепловой машины считается отбор теплоты от холодного тела, то в этом случае её называют холодильной машиной и для такого режима её работы вводят холодильный коэффициент, как отношение отобранного количества теплоты к величине работы, совершенной внешними телами. И в этом случае максимальный холодильный коэффициент при заданных температурах холодного и горячего тела будет достигнут, если тепловая машина работает по обращенному циклу Карно:

$$1.13-3 \quad \mathcal{G} = \frac{T_x}{T_n - T_x}$$

Из формулы для холодильного коэффициента видно, что он тем больше, чем меньше разница температур горячего и холодного тела.

Раздел 1.14 Энтропия¹⁶

Вещество массы M , находящееся в состоянии теплового равновесия, характеризуется макроскопическими параметрами T , P и V , которые не могут быть произвольными, а связаны между собой определённым образом. Для сильно разреженного вещества в состоянии газа эта связь устанавливается уравнением Менделеева – Клапейрона. Для других фаз вещества существует другая, но тоже вполне определённая, связь температуры, объема и внешнего давления.

Внутренняя энергия U одного моля молекул какого-либо вещества является функцией его состояния, то есть полностью определяется любой парой из полного набора параметров T , P и V . Напомним, что внутренняя энергия вычисляется в такой инерциальной системе отсчёта, в которой тело в данный момент покоится как целое. Эта энергия может изменяться по двум причинам: телу передаётся тепловая энергия каким-либо механизмом

¹⁶ Этот раздел при первом чтении тоже можно пропустить.

теплопередачи (или одновременно несколькими) и/или внешние силы, действуя на тело, совершают работу.

$$\Delta U = Q - P\Delta V.$$

Рассмотрим в качестве примера термодинамической системы идеальный газ, у которого внутренняя энергия зависит от температуры и количества молей и сорта газа, но не зависит от занимаемого газом объема. Для малых относительных изменений макроскопических параметров, характеризующих ν молей идеального газа, в *равновесных* процессах можно вывести следующие соотношения:

$$1.14-1 \quad \Delta P/P + \Delta V/V = \Delta T/T.$$

$$1.14-2 \quad \delta Q/T = \nu (C_V) \Delta T/T + \nu R \Delta V/V.$$

Величина C_V (молярная теплоёмкость при постоянном объёме) зависит только от параметров состояния вещества T , P и V . Имеется в виду, что в теплоёмкость

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=const}$$
 входит кинетическая энергия хаотического теплового движения и

потенциальная энергия взаимодействия *только* частей системы, и не входит потенциальная энергия взаимодействия этих же частей с внешними телами, например гравитационная энергия в поле тяжести, а также не входит кинетическая энергия движения тела как целого.

Заметим, что соотношение (1.14-2.) содержит в правой части изменение (дифференциал) некоторой функции S от параметров T и V .

Название этой функции: *энтропия*. Если термодинамической системе, находившейся в состоянии теплового равновесия, (например, газу) передается теплота, то энтропия этой системы увеличивается $\delta Q/T > 0$. Если такая же система отдает теплоту $\delta Q < 0$, то энтропия системы уменьшается. Адиабатные равновесные процессы происходят при сохраняющейся величине энтропии. Кстати, цикл Карно в координатах T - S имеет вид прямоугольника со сторонами, параллельными координатным осям.

Температура, давление, объем характеризуют состояние газа (или вещества в другой фазе). Внутренняя энергия определяется этими же параметрами, следовательно, S тоже является функцией состояния вещества. Это так называемая *экстенсивная*, а не *интенсивная* функция.

Напомним, что к интенсивным параметрам относятся: температура, давление, плотность вещества, концентрация молекул, а к экстенсивным параметрам относятся: масса, объём, количество молекул, внутренняя энергия, энтропия и др. Для однородного вещества (одной фазы) энтропия пропорциональна массе вещества, количеству молекул или занимаемому объёму.

Такая функция – энтропия – существует для любого физически малого объёма⁽¹⁷⁾ вещества, в котором можно считать, что существует тепловое равновесие (локальное). То есть вещество в этом локальном объёме должно характеризоваться одинаковым по всему этому объёму давлением и одинаковой температурой. При этом неважно, находится вещество в твёрдом, жидком или газообразном состоянии, соответствующая функция состояния существует, и она однозначна. Если отдельные части системы движутся друг относительно друга, то для вычисления энтропии, как и для вычисления внутренней энергии, для каждого локального объёма вещества нужно будет выбирать свою локальную

¹⁷ Физически малый объём должен быть *настолько велик*, чтобы в нём содержалось большое число частиц. Это нужно, чтобы можно было считать их относительное движение тепловым, хаотическим. И в то же время этот объём должен быть *настолько мал*, чтобы можно было считать, что во всех его частях средняя энергия теплового движения (или температура) одинакова, и концентрация частиц (давление) тоже одинакова.

систему отсчёта, в которой этот малый объём в данный момент не движется. При таком способе вычислений исключается *нетепловая* энергия частиц системы: и кинетическая, связанная с движением тела или его частей как целого, и потенциальная, связанная с взаимодействием тела как целого с другими телами. Это следует подчеркнуть, напомнив, что размерность энтропии равна (Дж/К). Энтропия характеризует именно тепловое, то есть неупорядоченное, хаотическое движение частиц.

Просуммировав величины энтропий по всем локальным объёмам, можно вычислить суммарную энтропию вещества, не находящегося в целом в состоянии теплового равновесия.

Если между любыми двумя участками замкнутой термодинамической системы происходит теплообмен, при котором теплота переходит от одного участка к другому участку, а локальные температуры этих участков разные, то в этом случае суммарная энтропия системы возрастает. То есть энтропия для изолированных (замкнутых) термодинамических систем в отличие, скажем, от суммарной энергии или импульса не сохраняется. Когда изолированная от других тел термодинамическая система пришла к тепловому равновесию, её энтропия перестаёт изменяться, так как при тепловом равновесии прекращаются в макроскопическом масштабе все процессы теплопередачи. Можно сказать, что при постоянстве суммарной внутренней энергии системы, которое может осуществиться, например, при отсутствии механического взаимодействия со стороны окружающих тел, и теплового контакта с окружающими телами, энтропия в изолированной термодинамической системе, находящейся в состоянии теплового равновесия, достигла своего максимума.

Для ν молей идеального газа при переходе от состояния с параметрами T_1 и V_1 к состоянию с параметрами T_2 и V_2 изменение энтропии равно:

$$1.14-3 \quad S = \nu (C_v) \ln(T_2/T_1) + \nu (R) \ln(V_2/V_1)$$

Используя уравнение Менделеева – Клапейрона, можно изменение этой функции S для идеального газа выразить через любую пару параметров (P, T) , (P, V) или, как это уже и сделано, через (T, V) .

Такая функция состояния существует для вещества и в любой другой фазе (жидкой или твердой), однако вычисление этой функции иногда представляет весьма непростую задачу, которая в рамках школьной физики не решается.

Энтропия, как и внутренняя энергия, определена с точностью до константы. По договорённости эту константу для реальных термодинамических систем, находящихся в состоянии теплового равновесия, выбирают так, чтобы энтропия системы при абсолютном нуле температуры равнялась нулю (¹⁸).

Законы квантовой механики показывают, что теплоёмкости процессов при постоянном давлении и при постоянном объёме зависят от температуры. При стремлении абсолютной температуры к нулю они тоже стремятся к нулю. Поэтому при любой не равной нулю температуре энтропия конечная положительная величина. При стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия любой термодинамической системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, тоже стремится к нулю (так выбрана константа) Это неочевидное утверждение доказано Нернстом и носит название *теоремы Нернста*. Его ещё называют *третьим началом термодинамики*.

Известна «физическая байка», связанная с разными началами термодинамики и с их авторами:

¹⁸ Из уравнения 1.14-3 видно, что его нельзя использовать при $T_1=0$. Однако при низких температурах не работают классические уравнения (законы), описывающие поведение вещества, в частности газов. Все вещества при низких температурах подчиняются квантовым законам.

Нулевое начало термодинамики установлено эмпирически таким большим числом авторов, что никто из них не рискнул объявить это своим открытием, то есть его можно назвать *народным* началом. Первое начало термодинамики установлено тремя авторами: Майером, Джоулем и Гельмгольцем. У второго начала термодинамики два «родителя»: Клаузиус и Томсон. Третье начало термодинамики установил всего один автор: Нернст. Если продолжить ряд, то выясняется, что четвертого начала термодинамики быть не может, так как авторов у него не должно быть ни одного ☺!

Если термодинамическая система при низкой температуре не находится в тепловом равновесии, например, она попала в метастабильное состояние с бесконечным временем релаксации, то в этом случае энтропия системы и при абсолютном нуле не равна нулю.

Тепловые двигатели и энтропия

Рассмотрим термодинамическую систему, включающую в себя нагреватель, холодильник и рабочее тело тепловой машины.

Если тепловая машина работает по обратимому циклу Карно, то в этом случае суммарное изменение энтропии всей системы равно нулю. Действительно, при передаче теплоты от нагревателя к рабочему телу или от рабочего тела к холодильнику температуры контактирующих тел одинаковы. У одного тела, входящего в систему, энтропия растёт, а у другого тела, тоже входящего в систему, при такой теплопередаче энтропия убывает, но температуры контактирующих тел одинаковы (¹⁹), и поэтому сумма $\sum \delta Q/T$, для всей системы *в целом* равна нулю на всех этапах цикла.

Если процессы теплопередачи в термодинамической системе не являются обратимыми, то в этом случае суммарная энтропия системы не остается неизменной. Например, чтобы нагреватель передал рабочему телу теплоту за конечное время, он должен иметь большую температуру, чем имеет рабочее тело. В процессе такой теплопередачи суммарное изменение энтропии системы будет больше нуля.

Второе начало термодинамики

Все тепловые процессы в замкнутой термодинамической системе протекают так, что суммарная энтропия термодинамической системы *не убывает*. Такое изменение энтропии соответствует естественному ходу тепловых процессов: самопроизвольно тепловая энергия при тепловом контакте переходит только от горячего тела к холодному. Поэтому второе начало термодинамики можно сформулировать так:

Энтропия замкнутой термодинамической системы не убывает.

Из этой формулировки, если принять её за основное положение, можно вывести другие эквивалентные по силе формулировки второго начала термодинамики.

Фазовые переходы и энтропия

Рассмотрим, например, жидкую и твердую фазы вещества, находящиеся в тепловом равновесии при температуре плавления при постоянном давлении ($T_{пл} = T_{тв} = T_{жидк}$, $P = P_{тв} = P_{жидк}$).

Предположим, что порция вещества из твёрдой фазы переходит в жидкую фазу. При этом увеличивается внутренняя энергия этой порции $\Delta U = U_{жидк} - U_{тв}$. Изменение плотности вещества приводит к изменению объёма $\Delta V = V_{жидк} - V_{тв}$. Соответственно, совершается работа против сил внешнего давления $A = PV_{жидк} - PV_{тв}$ (положительная или отрицательная в зависимости от того увеличивается объём вещества при изобарном плавлении или уменьшается). И для того чтобы такой переход совершился, вещество

¹⁹ Получается противоречие: теплота передаётся, а разности температур нет. Разрешается это противоречие так: разность температур есть, но она близка к нулю, поэтому для передачи конечного количества теплоты требуется очень большой промежуток времени. То есть мощность тепловой машины Карно близка к нулю.

должно извне получить тепловую энергию $Q = \Delta U + A$. Поскольку плавление происходит при постоянной температуре, то теплота фазового перехода Q связана с изменениями энтропии частей системы (жидкой и твердой) $Q = T\Delta S = T(S_{\text{жидк}} - S_{\text{ТВ}})$.

Отсюда следует:

$$U_{\text{жидк}} - U_{\text{ТВ}} + PV_{\text{жидк}} - PV_{\text{ТВ}} = T(S_{\text{жидк}} - S_{\text{ТВ}}).$$

Или:

$$1.14-4 \quad U_{\text{ТВ}} - T_{\text{пл}}S_{\text{ТВ}} + PV_{\text{ТВ}} = U_{\text{жидк}} - T_{\text{пл}}S_{\text{жидк}} + PV_{\text{жидк}}.$$

Итак, из закона сохранения энергии и существования функции состояния вещества энтропии следует, что при температуре фазового перехода для каждой фазы вещества выполняется равенство удельных (на массу или на число молей) величин, являющихся определенными функциями состояния:

$$1.14-5 \quad U - TS + PV.$$

Эта функция носит название *термодинамический потенциал Гиббса*.

Равенство потенциалов Гиббса при температуре фазового перехода (не только перехода, связанного с плавлением или затвердеванием, но любого фазового перехода) представляет собой *макроскопическое* выражение. Оно не выявляет на *микроскопическом* уровне (на уровне статистического поведения молекул) условия, при котором начинается переход.

Молекулярно – кинетическое содержание энтропии

Фигурирующие в макроскопической термодинамике внутренняя энергия системы и её энтропия вводятся так, что они никак не связаны с идеями о молекулярном строении вещества. Здесь есть полная аналогия ситуации с давлением, внутренней энергией и температурой. Эти параметры обрели свое «молекулярно – кинетическое» объяснение в молекулярно – кинетической теории. Какое «молекулярно – кинетическое» содержание у внутренней энергии термодинамической системы мы уже знаем: это сумма кинетической энергии хаотического (теплого) движения молекул и потенциальной энергии взаимодействия молекул. А вот с энтропией нужно ещё разобраться.

Начнём издалека, или, как говорят, «от печки».

В статистической физике вводятся такие понятия, как макросостояние и микросостояние. Макросостояние системы, состоящей из заданной массы M вещества, характеризуется, например, объемом и суммарной внутренней энергией термодинамической системы (V, U) .

Каждое макросостояние, при котором система имеет определенную суммарную внутреннюю энергию и находится в определенном объеме, может быть реализовано *конечным числом* существенно отличающихся ⁽²¹⁾ друг от друга микросостояний. Микросостояние характеризуется расположением и состоянием движения всех частиц, входящих в термодинамическую систему. Число возможных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние, называется статистической суммой. Оказалось, что энтропия термодинамической системы это величина, пропорциональная логарифму статистической суммы для этой системы. При тепловом равновесии термодинамическая система имеет максимально возможную статистическую сумму для данных внутренней энергии и объема. Если термодинамическая система находится в состоянии теплового равновесия, то её статистическая сумма и, соответственно, энтропия имеют максимальные значения при заданных параметрах макросостояния. Таким образом, молекулярно – кинетическое происхождение закона *неубывания* энтропии в том, что осуществляются наиболее вероятные распределения молекул по различным микросостояниям, то есть такие макросостояния, которые могут быть реализованы максимальным числом способов.

²⁰ Можно выбрать и другие пары параметров, например, температуру и внешнее давление (T, P) , или температуру и объём (T, V) , или давление и внутреннюю энергию (P, U) .

²¹ Критерии этих существенных отличий формулируются в квантовой механике.

Конечность числа микросостояний при заданном объёме и внутренней энергии термодинамической системы (или какой-либо другой паре параметров, определяющих её состояние) с точки зрения классической физики необъяснима. А объясняется она тем, что микрочастицы, из которых состоит система, подчиняются квантовым законам движения, а не классическим законам. В наибольшей степени отличие в поведении моделей, состоящих из «квантовых» и «классических» частиц, проявляются при низких температурах и при высоких плотностях частиц. Студенты физики на старших курсах своих Вузов изучают предмет: «Квантовая статистика».

Раздел 1.15 Задачи к главе 1

Дополнительные задачи к этой главе приведены ниже. Некоторые из предлагаемых задач вполне можно решать экспериментально. Не упускайте такой возможности.

Задача 6: Оцените количество воды, которое должен каждую секунду испарять с поверхности кожи человек, находящийся в парилке «сухой» финской бани, чтобы не перегреться. Температура воздуха и стен в парилке 120°C . Площадь поверхности тела человека приблизительно равна $1,5\text{ м}^2$. Человек не обмахивается веником, а старается сидеть неподвижно, чтобы конвекция воздуха способствовала его нагреванию в меньшей степени.

Задача 7: В морозильной камере холодильника было приготовлено 200г льда в пластиковом стаканчике. Этот лед бросили в кипяток объемом 0,8л (в литровую банку). Измерена установившаяся температура после того, как лед растаял ($+50^{\circ}\text{C}$). По результатам эксперимента требуется установить, какова температура в морозилке холодильника. Известны удельные теплоемкости воды и льда и теплота плавления льда.

Задача 8: Чистый лед на озере имеет толщину 10см. Вода подо льдом имеет температуру 0°C , а температура воздуха -10°C . Дует сильный ветер. За какое время толщина льда увеличится на 1см? Удельная теплота плавления льда $3,4 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$. Теплоемкость льда $2100 \text{ Дж/(кг} \times \text{град)}$.

Задача 9. Известно, что температура внутри Земли растёт с глубиной. На глубинах порядка 3км, достигнутых в процессе бурения, температура достигает 400К. Средний поток теплоты изнутри Земли к поверхности составляет $0,05 \text{ Вт/м}^2$. Оцените максимальную глубину промерзания Северного Ледовитого Океана во время продолжительного ледникового периода при средней годовой температуре на всей поверхности Ледовитого Океана -20°C . Считайте, что лед с поверхности океана не испаряется, осадки на его поверхность не выпадают, и Ледовитый Океан «блокирован», то есть не сообщается с другими океанами Земли. Оцените продолжительность ледникового периода с той же среднегодовой температурой, за время которого толщина слоя льда достигает половины от максимально возможной.

Задача 10: Известно, что в некоторых районах Сибири и Канады толщина слоя «вечной мерзлоты» составляет более 100м. Средний тепловой поток изнутри Земли к её поверхности по данным геологических измерений составляет $0,05 \text{ Вт/м}^2$. В течение какого периода среднегодовая температура была минус 10°C ? Считайте, что слой мерзлоты на 10% состоит из воды, а под ним вода, пропитывающая почву (глину и песок), имеет температуру 0°C . Теплопроводность мерзлой породы примите равной теплопроводности чистого льда. Оцените время, за которое такой слой «вечной мерзлоты» исчезнет, если на поверхности установится среднегодовая температура 0°C .

Задача 11. Два сосуда с водой при температурах 0°C и 100°C соединены двумя горизонтальными трубками сечением 1 см^2 . Какая тепловая мощность переносится по трубкам? Плотность воды при 100° на 5% меньше плотности воды при 0°C . Разность высот подключения трубок 1м.

Задача 12: Среднегодовая температура воды Тихого и Атлантического океана вблизи поверхности у экватора равна $+25^{\circ}\text{C}$. Соответствующая среднегодовая температура у берегов Антарктиды равна $+5^{\circ}\text{C}$. Толщина слоя воды, в котором температура уменьшается от среднегодовой величины у поверхности до величины порядка $+3^{\circ}\text{C}$, которая остаётся такой до самого дна океана, равна примерно 100 м. Оцените тепловой поток из экваториальных вод в сторону Антарктиды, обусловленный конвекцией воды в поверхностном слое.

Задача 13: Сравните тепловые потери одинаковых по площади стеклопакетов (окон с пластиковыми рамами и резиновыми уплотнителями) с двумя и тремя слоями стёкол при одинаковой разности температур внутреннего и наружного воздуха.

Задача 14: Осенью вода в озере охладилась до температуры $+2^{\circ}\text{C}$, с берега вода выглядит темной. Пошел снег. Температура воздуха и снега 0°C . На берегу слой снега увеличивается в толщину на 2 см за 1 час. Через какое время поверхность озера станет белой? Считайте, что плотность снега в воздухе и в воде одинакова и равна 200кг/м^3 . Вода проникает сквозь поры в снегу и полностью без воздушных пузырьков заполняет пространство между кристалликами льда.

Задача 15: Во времена ледниковых периодов уровень Океана на Земле понижался примерно на 100 м. Оцените толщину ледяного покрова суши на географических широтах от 40° до 70° , где в основном и накапливался лёд за счёт осадков, выпадавших на поверхность.

Задача 16: Предположим, что в результате внутренних геологических процессов тепловой режим Земли изменился, действие парникового эффекта усилилось (как на Венере), и средняя температура у поверхности Земли поднялась до 100°C . При этом формы твёрдой части поверхности Земли, и в частности, формы всех материков не изменились. Оцените установившееся атмосферное давление, уровень Океана, если вся вода до самого дна океана приобрела температуру 100°C .