

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Николай Дмитриевич Захаров, к.т.н., внс НИЦ ЦИАМ им. П.И. Баранова, г. Лыткарино

В статье с помощью единственного дополнительного понятия, связанного с определением внутренней энергии газа, раскрыт физический смысл энтропии, что позволило найти общее решение уравнения первого закона термодинамики относительно количества тепла, подводимого к термомеханической системе для нагрева газа, совершающего при этом работу расширения (при $p \neq \text{const}$).

In the article, with the only additional concepts associated with the definition of internal energy of the gas, revealed the physical meaning of entropy, which allowed us to find the General solution of the equation of the first law of thermodynamics concerning heat quantity supplied to the thermo-mechanical system for heating gas, doing the work of expansion (with $p \neq \text{const}$).

Ключевые слова: Внутренняя (тепловая) энергия газа, тепло, работа расширения, абсолютная теплоёмкость, энтропия, энтальпия, вспомогательная температура, равновесное состояние, уравнение состояния, основное уравнение молекулярно-кинетической теории газа.

Keywords: The internal (thermal) energy of gas, heat, work of expansion, the absolute heat capacity, entropy, enthalpy, auxiliary temperature, a state of equilibrium, equation of state, the basic equation of molecular-kinetic theory of gas.

Молекулы газа (и других веществ), обладая массой и находясь в непрерывном движении, создают в совокупности запас механической энергии - кинетической и потенциальной. Газ, сжатый в замкнутом объёме, создаёт давление на стенки сосуда, обусловленное импульсным воздействием молекул при отражении от стенок. Если податливость стенок сосуда допускает изменение объёма, то при каждом фиксированном значении внешнего давления возникает равное ему внутреннее противодействие (действие равно противодействию). Причиной увеличения противодействия являются увеличение числа соударений молекул на единицу уменьшившейся площади внутренней поверхности сосуда и увеличение скорости их движения из-за увеличения межмолекулярных сил отталкивания, происходящего вследствие сближения молекул друг с другом при уменьшении объёма. Второй фактор является весьма важным для уяснения свойств газа. Дело в том, что увеличение скорости молекул может быть достигнуто другим способом, например, путём непосредственного изменения энергетического их состояния подводом тепла (так принято называть тепловую энергию, подводимую к газу от внешней среды) через стенки сосуда. Заметим, что оба отмеченных выше фактора дают ясное понимание эквивалентности теплоты и механической работы. Давление, создаваемое внешней работой сжатия газа (газовой пружины), увеличивает динамическую энергию беспорядочно движущихся молекул, за счёт которой создаётся эквивалентное противодействие. Для оценки интенсивности внутренней тепловой энергии газа используется специально введённый измеряемый параметр - температура, отражающая кинетическую энергию молекул - не всю, а только один её вид, связанный с поступательным движением этих молекул [1]. Такая избирательность температуры связана с физической возможностью её измерения, так как переход тепловой энергии от тела к телу (в том числе и к телу измерительного прибора) происходит только через импульсы поступательного движения. Кинетическая энергия, связанная с вращательным и колебательным движениями молекул, и потенциальная энергия их собственных полей, входящие в состав тепловой энергии, учитываются с помощью теплоёмкости - сопряжённым с температурой параметром. Количество тепла, поглощаемого газом, определяется умножением его температуры на теплоёмкость. Таким образом, теплоёмкость газа является его свойством, зависит, как видно из сказанного, от многих факторов и, поэтому, чаще всего определяется экспериментально. Для газов (и других веществ - твёрдых или жидких) составлены подробные таблицы, отражающие зависимость теплоёмкости от параметров состояния веществ. Некоторые газы, главным образом состоящие из одноатомных молекул, обладают важным свойством: их кинетическая энергия зависит преимущественно от поступательного (с учётом хаотичности) движения молекул, а теплоёмкость - от размера молекул. Изучение закономерностей поведения таких газов значительно упрощается; их свойства хорошо описываются с помощью свойств

так называемого идеального газа, для которого принимается, что его теплоёмкость (и другие константы, о которых будет сказано ниже) является строго постоянной величиной.

Количество тепла, подводимого к идеальному газу, определяется с помощью следующей формулы (предполагается, что рассматриваемый газ сосредоточен в фиксированном объёме, поэтому используется теплоёмкость C_v

$$\Delta Q = C_v(T - T_0). \quad (1)$$

Из формулы (1) видно, что количество тепла, поглощаемого газом, определяется его тепловым состоянием до и после подвода тепла. Тепловое состояние газа характеризуется полной (суммарной) энергией его молекул, которую Клаузиус назвал внутренней энергией и определил её в виде произведения абсолютной температуры и теплоёмкости.

$$U = C_v T \quad (2)$$

Из формулы (1), раскрыв в ней скобки, получаем два одночлена типа (2), разность которых будет соответствовать приращению внутренней энергии. Для уяснения выражения (2) можно поступить иначе - принять, что до подвода тепловой энергии, которую принято называть просто теплом, газ имел нулевую температуру ($T_0 = 0$); тогда после подвода внутренняя энергия будет равна подводимой тепловой энергии,

Для дальнейшего изложения здесь важно заметить, что с помощью формул (1) и (2) можно получить два выражения для определения теплоёмкости газа, значения которой будут одинаковыми, так как $C_v = \text{const}$, но ввиду важности самих выражений первую из теплоёмкостей будем далее называть локальной ($C_v = Q/T$), а вторую ($C_v = Q/T$) - абсолютной.

При выводе уравнения, отражающего связь между внутренней энергией газа и внешней потенциальной механической энергией удержания газа в сжатом состоянии в рассмотрение вводится, как уже сказано выше, противодействие (термодинамическое давление), которое при равновесном состоянии газа равно внешнему давлению. Для определения термодинамического давления вначале была использована простейшая модель движения молекул газа, а именно - упорядоченное движение. Принималось, что все молекулы имеют одинаковую скорость и что они движутся встречно только в направлениях трёх осей декартовой системы координат. Кроме того, принималось, что плотность молекул по всему объёму сосуда одинакова. Для такой модели молекулярного движения не трудно определить полное изменение импульса, происходящее на единице площади стенок сосуда за единицу времени, которое и будет равно давлению

$$p = 2mv \cdot vN/6V.$$

После простейших преобразований получается окончательный вид этого равенства, которое принято называть основным уравнением молекулярно - кинетической теории газа

$$pV = 2/3N(1/2mv^2) = 2/3U.$$

Указанные выше предположения, которые использовались при выводе этого уравнения, названы в [2] "совершенно невероятными"; позже вывод этого уравнения был сделан при менее грубых допущениях, но, как оказалось, результат получается одинаковым. Если в основном уравнении сделать подстановку выражения для внутренней энергии (2), то получим известное уравнение состояния газа

$$pV = RT, \quad (3)$$

где $R = \gamma C_v$; здесь через γ обозначена константа, входящая в основное уравнение. Величину R принято называть универсальной газовой постоянной, что справедливо, вообще говоря, только для идеальных газов.

Полученные выше термодинамические соотношения, характеризующие свойства идеального газа, позволяют получить решение дифференциального уравнения первого закона термодинамики в аналитическом виде. Рассмотрим некоторые исходные положения, которые определяют вид этого уравнения. Тепловая энергия в силу своей физической природы может рассматриваться в виде потока и, поэтому, для внутренней энергии газа можно записать уравнение неразрывности

$$dU/dt = q_{вх} - q_{вых},$$

где с помощью q обозначены тепловые потоки - соответственно входные и выходные для некоторой системы. Поскольку внутренняя энергия зависит от подвода/отвода не только тепла, но и механической работы, которая, как известно, не имеет потоковой формы и записывается только в виде дифференциала, то для учёта работы возникает необходимость приведенное выше уравнение неразрывности преобразовать к равенству дифференциалов

$$dU = (q_{вх} - q_{вых}) dt = dQ.$$

Дополняя полученное равенство дифференциалом работы и записывая его относительно дифференциала тепла, получаем уравнение первого закона

$$dQ = dU + pdV, \quad (4)$$

Для определения количества тепла с помощью уравнения (4) необходимо проинтегрировать обе его части. Трудность состоит в том, что правая часть равенства (4) зависит от двух переменных интегрирования и, поэтому, необходимо использовать методы математической теории криволинейных интегралов. В общем случае, когда известно выражение для пути интегрирования, криволинейный интеграл может быть сведён к виду обычного интеграла, зависящего от одной из двух переменных. Известно, что если криволинейный интеграл задан в координатной форме, а эта форма представляет собой полный дифференциал некоторой функции, то функция, получаемая после интегрирования, будет являться первообразной. В математике сформулировано условие интегрируемости криволинейного интеграла, при выполнении которого можно получить первообразную. В соответствии с формулой Ньютона-Лейбница определяемое значение криволинейного интеграла будет равно разности значений первообразной в конечной и начальной точках пути интегрирования, то есть не зависит от формы этого пути.

В термодинамике было найдено, что для одного из процессов совершения газом работы расширения, а именно - изобарического, условие интегрируемости для правой части уравнения (4) выполняется, поэтому можно интегрировать отдельно каждое слагаемое (выбирается удобный путь интегрирования - вдоль координатных осей). После интегрирования получаем

$$Q = U + pV. \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что количество тепла зависит только от параметров состояния газа, поэтому Q становится в этом случае тоже параметром состояния. По этой причине она получила специальное название - энтальпия, для которой используется новое обозначение - обычно вместо Q пишут H . Если в правой части равенства (5) сделать подстановку из (2) и (3), то для энтальпии получим ещё более простое выражение

$$H = C_p T, \quad (6)$$

где $C_p = C_v + R$. Следует заметить, что теплоёмкость C_p (также как и C_v в формулах (1) и (2)) может быть определена с по-

мощью как абсолютных значений энтальпии и температуры, так и их приращений.

Переходим теперь к выводу соотношения для количества тепла, поглощаемого термомеханической системой при взаимосвязанных процессах повышения внутренней энергии газа и совершения им работы расширения без наложения ограничения в виде постоянства давления, используемого при выводе формулы для вычисления энтальпии, то есть для любых процессов. При анализе цикла Карно можно получить следующее равенство

$$Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0, \quad (7)$$

где Q_1 и Q_2 - теплоты, соответствующие изотермическим работам расширения и сжатия газа. Из равенства (7) видно, что левая его часть представляет собой разность двух одинаковых теплоёмкостей, связанных с абсолютной температурой. Чтобы убедиться в этом, достаточно вместо Q_1 и Q_2 сделать подстановку выражений для изотермических работ, совершаемых при T_1 и T_2 и учесть равенство отношений удельных объёмов

$$v_2/v_1 = v_3/v_4,$$

где индексы соответствуют номерам точек обхода цикла Карно, а точка 4 выбрана так, чтобы выходящая из неё адиабата сжатия проходила через начальную точку этого цикла [3]. Если указанные в равенстве (7) температуры T_1 и T_2 сближать, устремляя их к некоторому единственному промежуточному значению (температуру, имеющую это значение, назовём вспомогательной), то для сохранения знака в равенстве (7) теплоты тоже должны стремиться к единственному значению, поэтому будем иметь $Q \rightarrow 0$. В математике нулевое предельное значение какой-либо переменной величины принято называть бесконечно малой величиной и обозначать с помощью префикса d (знак дифференциала) для того, чтобы иметь возможность использовать это нулевое значение в различных функциональных преобразованиях. Заметим, что при делении всех значений Q в процессе предельного перехода к dQ на вспомогательную температуру T , будут получаться не равные нулю приращения абсолютной теплоёмкости, так как в соответствии с равенством (7) теплоты Q_1 и Q_2 , определяющие Q , должны иметь разные значения. В предельной же точке, в которой $T_1 = T_2 = T$, их значения совпадут и, поэтому, при $Q \rightarrow dQ$ одновременно совершается предельный переход $C \rightarrow dC$, где через C обозначено приращение абсолютной теплоёмкости. Логика приведенных рассуждений позволяет записать следующее равенство

$$dQ/T = dC. \quad (8)$$

Таким образом, левая часть полученного равенства определяет дифференциал абсолютной теплоёмкости, которую изначально было принято называть энтропией и обозначать буквой S .

Существуют другие логические методы обоснования равенства (8), в котором вместо dC используется dS . Так, Р. Клаузиус [3] для введения понятия энтропии использовал аналогию между дифференциалом работы и тепла, то есть принимал, что

$$dQ = T \cdot dC, \quad (9)$$

где T - аналог давления, входящего в дифференциал работы, а для S аналога не нашлось, поэтому, как сказано в [3], S представляет собой "неизвестную величину". В современных книгах по термодинамике [4, 5] отмечается, что "довольно нелегко понять физический смысл энтропии" - остаётся только "научиться с ней обращаться", а в [6] приводятся слова Дж. фон Неймана, которые он в беседе сказал Шеннону: "никто не знает, что же такое эта энтропия на самом деле".

Равенство (9) можно обосновать иначе. Подвод тепла от термостата завершается в тот момент, когда наступает равновесие (равенство температур) между термостатом и термомеханической системой. Очевидно, что количество подведённого тепла зависит от теплоёмкости системы, поглощающей тепло. Из уравнения первого закона видно, что эта теплоёмкость обусловлена двумя факторами и связана в каждом из них с абсолютной температурой, поэтому количество подводимого тепла естественно должно быть представлено в виде зависимости

$$Q = T \cdot C, \quad (10)$$

где C - абсолютная теплоёмкость термомеханической системы

(об абсолютной теплоёмкости сказано выше), а T - температура в этой системе, равная температуре источника тепла. В дифференциальной форме равенство (10) принимает вид

$$dQ = T \cdot dC + C \cdot dT, \quad (11)$$

но, так как температура источника постоянна в процессе подвода тепла, то в правой части (11) остаётся только первое слагаемое, второе равно нулю. Отсюда следует, что $S=C$. Дальнейшие преобразования уравнения первого закона, проводимые путём подстановки (9) в (4), связываются с математическим формализмом выбора значения температуры источника тепла, поэтому температура T принимается в качестве интегрируемой переменной в уравнении равновесного состояния общей системы, состоящей из источника тепла и системы, поглощающей тепло.

Делая теперь очевидные подстановки в правой части уравнения первого закона (4), получаем

$$T S \cdot dS = C_v dT + RT/V \cdot dV \quad \text{и} \quad dS = C_v \cdot dT/T + R/V \cdot dV.$$

Для интегрирования правой части последнего равенства необходимо использовать, как и ранее, криволинейный интеграл. Легко проверить, что подынтегральное выражение является полным дифференциалом, поэтому сразу можем записать результат интегрирования на непрерывном интервале равновесных состояний системы между граничными точками 1 и 2

$$S_2 - S_1 = C_2 - C_1 = C_v \cdot \ln(T_2/T_1) + R \cdot \ln(V_2/V_1). \quad (12)$$

Возвращаясь к равенству (11) и интегрируя его (при $T=\text{const}$), получаем

$$\Delta Q = T \cdot \Delta C. \quad (13)$$

Подстановка (12) в (13) (полагая, что $C_2 - C_1 = \Delta C$, даёт

$$\Delta Q = C_v \cdot \ln(T_2/T_1) + R \cdot \ln(V_2/V_1) T. \quad (14)$$

Замечаем, что равенство (14) можно использовать для определения значения T . Если учесть, что первое слагаемое правой части (14) определяет часть подведённого количества тепла, которая необходима для повышения внутренней энергии газа, и, с другой стороны, это же количество тепла определяется с помощью исходных данных, то можно записать следующее равенство

$$C_v \cdot \ln(T_2/T_1) T = C_v \cdot \ln(T_2 - T_1),$$

из которого легко найти значение искомой температуры

$$T = (T_2 - T_1) / \ln(T_2/T_1). \quad (15)$$

После подстановки (15) в правую часть равенства (14), получаем

$$Q = [C_v + R \cdot \ln(V_2/V_1) / \ln(T_2/T_1)] \cdot (T_2 - T_1) \quad (16)$$

Правильность расчёта количества тепла с помощью получен-

ной формулы можно проверить, применяя её для двух процессов - изохорического и изотермического. При $V=\text{const}$ имеем $\ln(V_2/V_1)=0$ Подстановка нулевого значения логарифма в (16) даёт правильный результат

$$\Delta Q = C_v (T_2 - T_1).$$

При постоянстве температуры имеем равенство $T_2=T_1$, использование которого в формуле (16) приводит к неопределённости типа $0/0$. Эта неопределённость, однако, легко раскрывается с помощью известного математического правила: необходимо продифференцировать отдельно числитель и знаменатель и, далее, сделать предельный переход в полученной таким образом дроби. Обозначая T_2/T_1 через χ , имеем

$$T_1 \lim_{\chi \rightarrow 1} (\chi - 1) / \ln(\chi) = T_1 = T.$$

Подставляя значение предела во второе слагаемое формулы (16) (первое становится равным нулю), получаем выражение для количества теплоты, эквивалентное работе изотермического расширения газа:

$$\Delta Q = RT \ln(V_2/V_1).$$

Формула (14) не охватывает изобарический процесс; может быть получена другая, аналогичная этой, но в этом нет необходимости, так как существуют интегральные выражения для энтальпии. Таким образом, полученная формула (16), является аналитическим решением дифференциального уравнения первого закона термодинамики. Использование этой формулы значительно упрощает расчёты по сравнению с графическими расчётами, которые проводятся с помощью TS -диаграмм. **□**

Литература

1. Б.М. Смирнов Введение в физику плазмы. М: "Наука", 1982.
2. Дж. Майер, М.Гепперт-Майер Статистическая механика. Пер. с англ. М: "Мир", 1980.
3. В. Шюле Техническая термодинамика. Пер. с нем. М-Л: ГРЭЛ, 1935.
4. Р. Хейвуд Термодинамика равновесных процессов. Пер. с англ. М: "Мир", 1983.
5. Р. Беккер Теория теплоты. Пер. с нем. М: "Энергия", 1974.
6. Н. Мартин, Дж. Инглэнд Математическая теория энтропии. Пер. с англ. М: "Мир", 1988.

Связь с автором: zaharov@rtc.ciam.ru

ИНФОРМАЦИЯ

Технологии трехмерной печати металлом используются все шире и шире для создания различных узлов реактивных двигателей, деталей автомобилей, самолетов и т.д. Но пока в данной технологии находит применение лишь небольшая часть из нескольких тысяч видов металлов и их сплавов. Проблема заключается в том, что в большей части металлов и сплавов после быстрого плавления от мощного излучения лазера и последующего быстрого охлаждения возникают трещины, раковины и другие дефекты, снижающие прочность детали.

Однако, исследователи из американской лаборатории HRL Laboratories, выяснили, что наночастицы определенного типа, добавленные в металлический порошок, препятствуют возникновению дефектов в ходе трехмерной печати. Это вселяет надежду на то, что вполне возможно расширение номенклатуры используемых для печати металлов и сплавов. А это позволит расширить список как изделий, изготавливаемых по технологии трехмерной печати, так и областей техники, в которых эти изделия найдут применение.

Исследователи сначала воспользовались специальной компьютерной программой для проведения анализа более 4,5 тысяч комбинаций различных сплавов и различных видов наночастиц, которые, по мнению ученых, смогут стабилизировать процесс трехмерной печати, что, в свою очередь, должно увеличить прочность создаваемых деталей. Наночастицы, смешанные с порошком металла, ведут себя подобно каплям воды, которые собирают на своей поверхности частички пыли при движении в атмосфере.

Теоретические расчеты показали, что для большинства алюминиевых сплавов идеальным стабилизатором являются частицы из циркония, стабилизированного водородом. Теория с успехом была проверена на практике. Исследователи предполагают, что изменился процесс кристаллизации: когда расплавленный лучём лазера металл подходил к точке кристаллизации, из него формировалось "зерно" с наночастицей в центре. Это обеспечивало более равномерный процесс охлаждения материала, что препятствовало возникнове-

нию микротрещин и других дефектов.

Исследователи считают, что подобный подход может быть использован не только для обеспечения высококачественной трехмерной печати сплавами алюминия, но и для печати другими металлами, для которых потребуется лишь найти соответствующие им наночастицы-стабилизаторы. И после этого при помощи трехмерной печати можно будет производить детали, способные выдерживать огромные нагрузки, к примеру, лопатки турбин и другие компоненты гиперзвуковых реактивных двигателей. **□**

