

РАЗДЕЛ 6

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ.

ЭНТРОПИЯ

- 1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ (МАССОВОЙ), ОБЪЕМНОЙ И МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ**
- 2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ c_v И c_p**
- 3. ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ**
- 4. ИСТИННАЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ**

- 5. ОТНОШЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ c_p И c_v**
- 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ q_v И q_p ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПО ТАБЛИЦАМ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ**
- 7. ТЕПЛОЕМКОСТЬ СМЕСЕЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ**
- 8. ЭНТРОПИЯ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ДЛЯ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**
- 9. ТЕПЛОВАЯ Ts - ДИАГРАММА**

1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ (МАССОВОЙ), ОБЪЕМНОЙ И МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ

Сообщение телу теплоты в каком-либо процессе вызывает изменение его состояния и в общем случае сопровождается изменением температуры.

Отношение элементарного количества теплоты δq , полученного телом при бесконечно малом изменении его состояния, к изменению температуры dt называется удельной теплоемкостью тела в данном процессе:

$$c_x = \delta q_x / dt \quad (6.1)$$

Общее количество теплоты, полученное в данном процессе:

$$q_{1-2,x} = \int_1^2 c_x dT \quad (6.2)$$

Поскольку количество теплоты зависит от характера процесса, то и теплоемкость системы c_x также зависит от условий протекания процесса.

Одна и та же система в зависимости от характера процесса обладает различными теплоемкостями, численная величина которых может изменяться в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

- **Удельная (массовая) теплоемкость c_x** — величина, равная отношению теплоемкости однородного тела к **его массе**.

Единица удельной теплоемкости — джоуль на килограмм·Кельвин [Дж/(кг·К)], он равен удельной (массовой) теплоемкости вещества, имеющего при массе 1 кг теплоемкость 1 Дж/К.

- **Объемной теплоемкостью c'** называют отношение теплоемкости рабочего тела к **его объему** при нормальных физических условиях, т. е. при давлении 101 325 Па и температуре $t = 0^\circ\text{C}$.

Единица объемной теплоемкости — джоуль на кубический метр · Кельвин [Дж/(м³·К)], он равен объемной теплоемкости рабочего тела, имеющего при объеме 1 м³ теплоемкость 1 Дж/К.

- **Молярной теплоемкостью** c_m называют величину, равную **произведению** удельной теплоемкости вещества на молярную массу этого вещества. Единицей молярной теплоемкости является джоуль на моль·Кельвин [Дж/(моль·К)], который равен молярной теплоемкости вещества, имеющего при количестве вещества **1 моль** теплоемкость **1 Дж/К**.

$$c_x = c'_x v_0 = c_m / M$$

v_0 — удельный объем при нормальных физических условиях; M — молярная масса

2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ c_v И c_p

- **теплоемкость при постоянном объеме** равная отношению количества теплоты δq_v в процессе при постоянном объеме к изменению температуры dT тела:

$$c_v = \delta q_v / dT \quad (6.3)$$

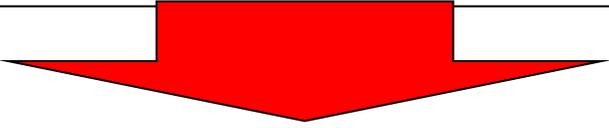
- **теплоемкость при постоянном давлении** равная отношению количества теплоты δq_p в процессе при постоянном давлении к изменению температуры dT тела:

$$c_p = \delta q_p / dT \quad (6.4)$$

При равновесном процессе нагревания тела элементарное количество теплоты определяем из уравнения (5.9):

$$\delta q = du + p dv$$

Так как из уравнения (5.3):

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$


$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]dv \quad (6.4')$$

При $v = \text{const}$ ($dv = 0$):

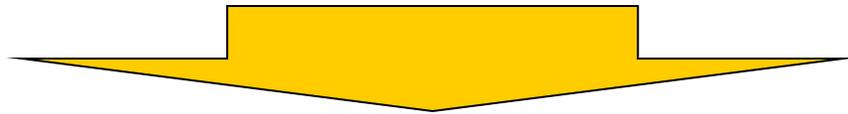
$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (6.5)$$

- теплоемкость c_v при $v = \text{const}$ равна частной производной от внутренней энергии u (рассматриваемой как функция T и v) по температуре T

Из уравнений (6.3) и (6.5) следует, что в процессе при $\nu = const$, в котором тело не совершает внешней работы, вся теплота, сообщаемая телу, идет на изменение его внутренней энергии:

$$\delta q_\nu = du_\nu = c_\nu dT_\nu \quad (6.6)$$



$$q_{1-2,\nu} = u_2 - u_1 = c_\nu (t_2 - t_1)$$

Изменение внутренней энергии идеального газа равно произведению теплоемкости c_ν при постоянном объеме на разность температур тела в любом процессе

Для идеального газа, внутренняя энергия которого является функцией только температуры, частная производная:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

Тогда, независимо от характера процесса:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT \quad \text{или} \quad du = c_v dT$$

Интегрируем уравнение (6.6) для идеального газа от 0 до t° С:

$$u = \int_0^t c_v dt = \bar{c}_v \Big|_0^t t$$

—
 c_v

- средняя теплоемкость при $v = const$

Для любого конечного процесса изменения состояния идеального газа:

$$u_2 - u_1 = \overline{c_v} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = \overline{c_v} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v} \Big|_0^{t_1} t_1$$

Подставляя значение $du = c_v dT$ в основное уравнение первого закона термодинамики (5.9), имеем в общем случае для обратимого процесса при бесконечно малом изменении состояния идеального газа:

$$\delta q = c_v dT + p dv \quad (6.7)$$

Если в качестве независимых переменных принять T и v , то из уравнения первого закона термодинамики получим:

$$\delta q = \left(\partial u / \partial T \right)_v dT + \left[p + \left(\partial u / \partial v \right)_T \right] dv \quad (6.7')$$

Отсюда при $p = const$:

$$\delta q_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT_p + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv_p$$

или, поскольку $\delta q_p = c_p dT_p$

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (6.8)$$

Применяя уравнение (6.5), получаем:

$$c_p = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (6.9)$$

Уравнение (6.9) устанавливает в общем виде связь между теплоемкостями c_p и c_v

Для идеального газа, так как $(\partial u / \partial v)_T = 0$, а из уравнения состояния $pv = RT \rightarrow p(\partial v / \partial T)_p = R$,

Уравнение Майера:

$$c_p = c_v + R \quad \text{или} \quad c_p - c_v = R \quad (6.10)$$

Для 1 моль:

$$c_{mp} = c_{mv} + R_m,$$

$$c_{mp} - c_{mv} = 8,3142 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Следовательно, для идеальных газов разность между c_{mp} и c_{mv} есть величина постоянная.

Уравнение для теплоемкости c_p можно получить, если в качестве независимых параметров взять давление p и температуру T .

Согласно уравнению (5.13): $\delta q = dh - vdp$

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT - \left[v - \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \right] dp \quad (6.11)$$

откуда следует, что $p = const$: $\delta q_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT_p$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (6.12) \text{ или } c_p = dh / dT$$

Теплоемкость тела c_p при $p = const$ равна частной производной от энтальпии h по температуре T и является функцией p и T

Уравнение первого закона термодинамики:

$$\delta q = dh - v dp$$

Для идеального газа: $\delta q = c_p dT - v dp$ (6.13)

Первый закон термодинамики при независимых переменных v и T представляется в виде:

$$\delta q = c_v dT + p dv$$

Но $p = RT / v = T(\partial p / \partial T)_v$, где $R / v = (\partial p / \partial T)_v$

и $\delta q = c_v dT + T(\partial p / \partial T)_v dv$ (6.14)

С помощью последнего уравнения можно найти зависимость между теплоемкостями c_p и c_v . Для изобарного процесса (при $p = const$) уравнение (6.14) принимает вид:

$$\delta q_p = c_v dT_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv_p \quad (6.15)$$

Разделим левую и правую части уравнения (6.15) на dT_p :

$$\delta q_p / dT_p = c_v dT_p / dT_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv_p / dT_p$$

принимая во внимание, что $\delta q_p = c_p dT_p$, получаем:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (6.16)$$

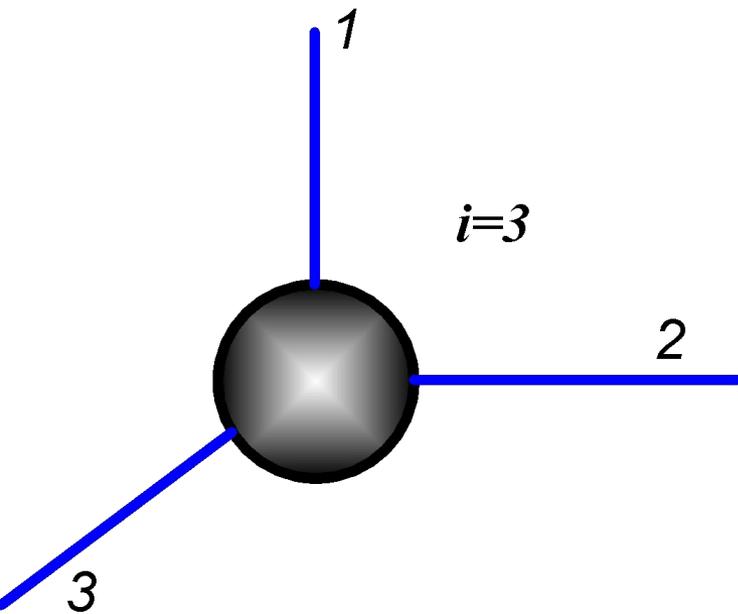
Если для реального газа известно уравнение состояния и c_p , которая может быть определена из опыта, то формула (6.16) позволяет определить и c_v , которую из опыта определить очень трудно.

Для реальных газов

$$c_p - c_v > R$$

Это неравенство объясняется тем, что при расширении реальных газов (при $p = \text{const}$) совершается не только внешняя, но и внутренняя работа, связанная с изменением внутренней потенциальной энергии тела, что и вызывает больший расход теплоты.

3. ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ТЕОРИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ



Поступательное движение молекулы можно разложить по направлениям **трех координатных осей**, в соответствии с этим говорят, что молекула имеет три степени свободы поступательного движения. Количество вращательных степеней свободы будет зависеть **от атомности газа**.

Одноатомный газ имеет $i=3$

Молекула двухатомного газа имеет $i=5$

Молекулы трех - и многоатомных газов имеют $i=6$

Расчет доли внутренней энергии, приходящуюся на одну степень свободы одноатомного идеального газа:

$$p = \left(2/3\right)n \frac{m \overline{w^2}}{2} \quad (6.17)$$

где $\overline{w^2} = (w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 + \dots + w_n^2) / n$

Умножая обе части уравнения (6.17) на объем моля $V_{m'}$, получим уравнение для 1 моль:

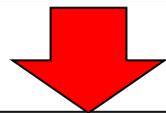
$$pV_m = \left(2 / 3\right)nV_m \frac{m \overline{w^2}}{2}$$

Произведение $nV_m = N$ есть число атомов в 1 моль газа (число Авогадро):

$$pV_m = (2/3)N \frac{m\overline{w^2}}{2}$$

Величина $m\overline{w^2} / 2$ представляет собой среднюю кинетическую энергию поступательного движения одного атома газа, а так как общее число атомов равно N , то вся внутренняя энергия 1 моль одноатомного газа, равная кинетической энергии всех атомов, равна:

$$Mu = N m \overline{w^2} / 2$$



$$pV_m = (2/3)Mu \longrightarrow Mu = (3/2)pV_m \quad (6.18)$$

Заменяя pV_m его значением из уравнения состояния, находим:

$$Mu = (3/2)R_m T \quad (6.19)$$

Так как $R_m = 8,3142$ Дж/(моль·К), то для одноатомного газа:

$$Mu = (3 / 2)8,3142 \cdot T = 12,5 \cdot T \quad (6.20)$$

Взяв из уравнения (6.19) производную от внутренней энергии по температуре, имеем:

$$dMu / dT = c_{mv} = (3 / 2)R_m \quad (6.21)$$

Из уравнения видно, что c_{mv} не зависит от температуры. Следовательно, уравнение (6.19) выражает внутреннюю энергию одноатомного идеального газа, который подчиняется уравнению $pV_m = R_m T$ и у которого $c_{mv} = const.$

Числовое значение мольной теплоемкости для одноатомного газа:

$$c_{mv} = (3 / 2)R_m = 12,5, \text{ Дж/(моль·К)}$$

Отсюда на каждую степень свободы движения в одноатомном газе расходуется энергия — $12,5:3 = 4,16$ Дж/(моль·К).

Подставляя значение теплоемкости c_{mv} из (6.21) в уравнение Майера, находим

$$c_{mp} = \left[(i + 2) / 2 \right] R_m \quad (6.22)$$

или для одноатомного газа:

$$c_{mp} = \left[(3 + 2) / 2 \right] 8,3142 \approx 20,8 \text{ , Дж/(моль·К)}$$

Для двухатомного газа:

$$c_{mv} = 4,16 \cdot 5 \approx 20,8 \text{ , Дж/(моль·К)}$$

$$c_{mp} = \left[1(5 + 2) / 2 \right] 8,3142 \approx 29,1 \text{ , Дж/(моль·К)}$$

Эйнштейн, пользуясь квантовой теорией *Планка*, получил следующее выражение для молярной теплоемкости, достаточно точное для температур, применяемых в теплотехнике:

$$c_{mv} = i_1 R_m / 2 + \sum_1^{i_2} R_m \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \left[\frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \right] \quad (6.23)$$

где i_1 — число степеней свободы поступательного и вращательного движений молекулы; i_2 — число степеней свободы внутримолекулярных колебаний; θ — характеристическая температура колебательного движения, равная $\theta = h\omega / k$ (h — постоянная *Планка*, k — постоянная *Больцмана*, ω — число колебаний в секунду); e — основание натуральных логарифмов; T — абсолютная температура газа.

| Атомность газа | $C_{тр'}$ Дж/(моль·К) | $C_{mv'}$ Дж/(моль·К) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Одноатомный | 12,5 | 20,8 |
| Двухатомный | 20,8 | 29,1 |
| Трех и много атомный | 29,1 | 37,4 |

4. ИСТИННАЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Теплоемкость, определяемая уравнениями (6.1), (6.3), (6.4) при данных значениях параметров состояния v и T или p и T (т. е. в данном состоянии тела), называют **ИСТИННОЙ теплоемкостью c_x** . Следовательно, **ИСТИННОЙ теплоемкостью называется отношение элементарного количества теплоты, сообщаемой термодинамической системе в каком-либо процессе, к бесконечно малой разности температур.**

$$c_x = c_{x0} + \Delta c_x$$

Первое слагаемое c_{x0} представляет собой теплоемкость данного газа в разреженном (идеально газовом) состоянии (при $p \rightarrow 0$ или $v \rightarrow \infty$) и зависит только от температуры.

$$c_{x0} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3$$

Второе слагаемое Δc_x определяет зависимость теплоемкости от давления или удельного объема и связано с изменением потенциальной составляющей внутренней энергии реального газа.

Средней теплоемкостью данного процесса в интервале температур от t_1 до t_2 называют отношение количества теплоты q_{1-2} к конечной разности температур $t_2 - t_1$:

$$\overline{c}_x \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2,x}}{t_2 - t_1} \quad (6.24)$$

Так как количество теплоты $q_{1-2,x}$ полученное системой в процессе $x = const$, определяется уравнением (6.2), где c_x — истинная теплоемкость в данном процессе, то

$$\overline{c}_x \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_x dt \quad (6.25)$$

Если средние теплоемкости даны в таблице для интервала температур от 0 до $t^\circ\text{C}$, то средняя теплоемкость может быть вычислена по формуле:

$$\overline{c_x} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\overline{c_x} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1} \quad (6.26)$$

Величина средней
теплоемкости есть
высота
прямоугольника 3456,
площадь которого
равновелика пл. 1234.

Таким образом, если в каком-либо процессе идеальный газ был нагрет от температуры t_1 до t_2 , то количество теплоты, затраченное на нагревание, равно:

$$Q_x = m \left[\overline{c_x} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x} \Big|_0^{t_1} t_1 \right] =$$
$$= V_H \left[\overline{c_x} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x} \Big|_0^{t_1} t_1 \right] \quad (6.27)$$

5. ОТНОШЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

$$c_p \text{ И } c_v$$

Отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме, обозначаемое

обычно k :

$$k = c_p / c_v = c'_p / c'_v = c_{mp} / c_{mv}$$

Согласно классической кинетической теории газов, величина k определяется числом степеней свободы молекулы. Из уравнений (6.21) и (6.22) следует:

$$k = \frac{i + 2}{2} R / \left(\frac{i}{2} R \right) = 1 + 2 / i \quad (6.28)$$

Если считать $c_x = \mathit{const}$, то получаем:

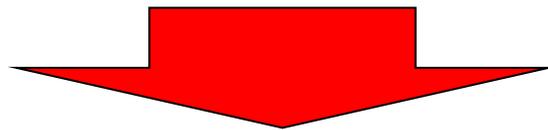
для одноатомного газа $k = 1,66$;

для двухатомного газа $k = 1,4$;

для трех- и многоатомных газов $k = 1,33$.

При $c_x \neq \mathit{const}$ для идеальных газов k зависит от температуры, что и видно из формулы:

$$k = c_p / c_v = (c_v + R) / c_v = 1 + R / c_v$$



$$c_v = R / (k - 1); c_p = k \cdot R / (k - 1) \quad (6.29)$$

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ q_v И q_p ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПО ТАБЛИЦАМ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

$$q_{p,1-2} = \overline{c_p} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_p} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1 \quad (6.30)$$

$$q_{v,1-2} = \overline{c_v} \Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v} \Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1 \quad (6.31)$$

Следовательно, для определения теплоты q_p и q_v необходимо знать:

либо теплоемкости в интервале температур от 0 до t° С,

либо значения удельных энтальпий и внутренних энергий.

7. ТЕПЛОЕМКОСТЬ СМЕСЕЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Если смесь газов задана массовыми долями, то **удельная теплоемкость смеси** определяется как сумма произведений массовых долей на удельную теплоемкость каждого газа:

$$c_{vсм} = g_1 c_{v1} + g_2 c_{v2} + \dots + g_n c_{vn} = \sum_1^n g_i c_{vi} \quad (6.32)$$

$$c_{pсм} = g_1 c_{p1} + g_2 c_{p2} + \dots + g_n c_{pn} = \sum_1^n g_i c_{pi} \quad (6.33)$$

Если смесь газов задана объемными долями, то **объемная теплоемкость смеси** равна сумме произведений объемных долей на объемную теплоемкость каждого газа:

$$c'_{vсм} = r_1 c'_{v1} + r_2 c'_{v2} + \dots + r_n c'_{vn} = \sum_1^n r_i c'_{vi} \quad (6.34)$$

$$c'_{pсм} = r_1 c'_{p1} + r_2 c'_{p2} + \dots + r_n c'_{pn} = \sum_1^n r_i c'_{pi} \quad (6.35)$$

Молярная теплоемкость смеси газов равна произведению объемных долей на молярные теплоемкости составляющих смесь газов:

$$C_{mvсм} = r_1 C_{mv1} + r_2 C_{mv2} + \dots + r_n C_{mvn} = \sum_1^n r_i C_{mvi}$$

$$C_{mpсм} = r_1 C_{mp1} + r_2 C_{mp2} + \dots + r_n C_{mpn} = \sum_1^n r_i C_{mpi}$$

Удельная теплоемкость смеси газов может быть определена, если известны плотность и удельный объем смеси газов при нормальных физических условиях:

$$C_{vсм} = c'_{vсм} v_{см} 0^\circ = c'_{vсм} / \rho_{см} 0^\circ$$

$$C_{pсм} = c'_{pсм} v_{см} 0^\circ = c'_{pсм} / \rho_{см} 0^\circ$$

8. ЭНТРОПИЯ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ДЛЯ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

$$\delta q = du + p dv \quad \longrightarrow \quad \delta q = c_v dT + RT dv / v$$

$$\delta q / T = c_v dT / T + R dv / v \quad (6.36)$$

Отсюда выражение $\delta q/T$ при обратимом изменении состояния газа есть полный дифференциал некоторой функции переменных T и v (c_v зависит только от температуры, а R — величина постоянная). Клаузиус назвал эту функцию энтропией и обозначил S . Выражается полная энтропия S в джоулях на градус (Дж/К), а удельная энтропия s - в джоулях на килограмм·градус [Дж/(кг·К)].

Дифференциал энтропии для обратимого изменения состояния определяется как

$$ds = \delta q/T \quad (6.37)$$

Удельная энтропия есть однозначная функция состояния газа, принимающая для каждого его состояния вполне определенное значение.

Является **ЭКСТЕНСИВНЫМ** (зависит от массы вещества) параметром состояния, и изменение ее полностью **определяется крайними состояниями тела и не зависит от пути процесса**. В связи с этим энтропия газа, являясь параметром состояния, в процессах, *1-3-2*, *1-4-2*, *1-5-2*, *1-6-2* (рис. 6.2) будет изменяться одинаково. Это свойство относится как к обратимым, так и необратимым процессам.

$$\Delta s_{1-3-2} = \Delta s_{1-4-2} = \Delta s_{1-5-2} = \Delta s_{1-6-2} = s_2 - s_1 = f(p_2 v_2) - f(p_1 v_1)$$

Так как удельная энтропия обладает свойством аддитивности, то **алгебраическая сумма изменений энтропии отдельных тел**, составляющих термодинамическую систему, будет равна **изменению энтропии всей термодинамической системы в целом**. Причем изменения удельной энтропии отдельных тел в зависимости от процесса могут быть как **положительными**, так и **отрицательными** величинами.

Удельная энтропия может быть определена как функция основных параметров состояния:

$$s = f_1(p, v); s = f_2(p, T); s = f_3(v, T).$$

Для получения изменения удельной энтропии как функции T и v соотношение (6.36) представим в следующем виде:

$$ds = c_v dT / T + R dv / v \quad (6.38)$$

Интегрируя, при $c_v = const$ найдем для идеального газа:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln T_2 / T_1 + R \ln v_2 / v_1 \quad (6.39)$$

Для получения изменения энтропии как функции T и p следует из уравнения (6.38) исключить v . Из уравнения Клапейрона после дифференцирования получим:

$$pv = RT; pdv + vdp = RdT; dv / v = dT / T - dp / p$$

Подставляя значение dv/v в уравнение (6.38), имеем:

$$ds = c_v dT / T + RdT / T - Rdp / p = c_p dT / T - Rdp / p$$

Интегрируя, при $c_p = const$ находим:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln p_2 / p_1 \quad (6.40)$$

Для получения изменения удельной энтропии как функции p и v следует из уравнения (6.38) исключить T , Пользуясь тем же методом, получим:

$$ds = c_v dv / v + c_v dp / p + R dv / v$$


$$ds = (c_v + R) dv / v + c_v dp / p = c_p dv / v + c_v dp / p$$


$$s_2 - s_1 = c_p \ln v_2 / v_1 + c_v \ln p_2 / p_1 \quad (6.41)$$

Полученные уравнения (6.39), (6.40) и (6.41) применимы как для обратимых, так и для необратимых процессов.

Удельная теплоемкость c_x любого процесса x равна произведению абсолютной температуры T на частную производную удельной энтропии s по температуре T при $x = const$:

$$c_x = T \left(\partial s / \partial T \right)_x \quad (6.42)$$

Подставив в уравнения (5.9) и (5.13) значение δq из уравнения (6.37), получим:

$$Tds = du + pdv \quad (6.43)$$

$$Tds = dh - vdp \quad (6.44)$$

Равенства (6.43) и (6.44) содержат только параметры состояния и их дифференциалы и носят название **термодинамических тождеств**; они относятся к обратимым процессам.

Если в термодинамической системе кроме работы изменения объема совершается работа δl_v , не связанная с изменением объема тела, то термодинамические тождества имеют такой вид:

$$Tds = du + pdv + \delta l_v \quad (6.45)$$

$$Tds = dh - vdp + \delta l_v \quad (6.46)$$

В термодинамике внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, теплоемкости называются **калорическими свойствами вещества**, а удельный объем, абсолютное давление, температура — **термическими свойствами**.

9. ТЕПЛОВАЯ Ts - ДИАГРАММ

$$T = f(s)$$

$$q_{1-2} = \text{пл. } 513265 = \int_1^2 T ds$$

Обратимый круговой процесс на Ts -диаграмме изображается пл. 13241 .