

2.2. Энтродия и T,s –диаграмма

Ранее результат энергообмена в виде работы был представлен в виде произведения обобщенной силы на приращение обобщенной координаты. Результат теплообмена -теплоту -в обратимом процессе представим в таком же виде

$$Q = TdS \quad (2.1)$$

Здесь вводится новая величина – *энтродия* S, которая является функцией состояния и, следовательно, функцией двух параметров системы, например, $S = f(p,T)$. Поскольку энтродия вводится как дифференциальная величина, равная для обратимого процесса

$$dS = dQ/T, \quad (2.2)$$

значение ее при параметрах p и T должно вычисляться как

$$S(p,T) = \int_0^{p,T} dS + S_0$$

В рамках первого и второго законов термодинамики определить значение постоянной интегрирования S_0 невозможно. Для этого существует *третий закон термодинамики*, согласно которому при абсолютном нуле температуры при любых давлениях энтродия всех веществ равна нулю. Знание абсолютного значения температуры необходимо для расчета химического равновесия, а в технической термодинамике ее чаще всего отсчитывают от некоторого условного начала отсчета, так как в технических расчетах интерес представляют изменения энтродии в каких – либо процессах.

Для вычисления изменения энтродии можно предложить несколько формул, получаемых интегрированием (2.2). Так, если, перейдя к удельным величинам, подставим для dq его выражение из (1.34), то получим

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_x dT / T \quad (2.3)$$

Для идеального газа, применив (1.16) и уравнение Клапейрона – Менделеева (1.28), получим

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT / T - R \ln p_2 / p_1$$

При приближенных расчетах, принимая, что теплоемкость идеального газа согласно молекулярно – кинетической теории не зависит от температуры, это уравнение можно использовать как

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln p_2 / p_1$$

В инженерных же расчетах следует использовать значения интеграла, вычисленные для различных температур при стандартном давлении $p_{ст} = 100$ кПа (1 бар) с учетом изменения теплоемкости с температурой интегрированием от начала отсчета при $T_0 = 0$ К Эти величины

получили название стандартной энтропии $S^0(T)$ и имеются во всех справочных материалах [1 –4]. В этом случае энтропия идеального газа при произвольном давлении и температуре вычисляется как

$$s(T, p) = S^0(T) - R \ln p \quad (2.4)$$

где значение давления выражено в барах, а разность энтропий в любом процессе - как

$$\Delta s = s_2 - s_1 = S_2^0(T_2) - S_1^0(T_1) - R \ln p_2 / p_1 \quad (2.5)$$

Энтропию удобно использовать в качестве одной из координат для построения термодинамических диаграмм. Наибольшее применение из них нашла диаграмма T, s (рис.2.1). В этой диаграмме площадь фигуры $12ab$ согласно (2.1), представляет теплоту, подводимую в процессе, причем в данном случае именно подводимую, так как $ds > 0$ и, следовательно, $dq > 0$. С помощью диаграммы можно показать теплоемкость вещества в любой точке процесса, например в точке А (рис.2.1).

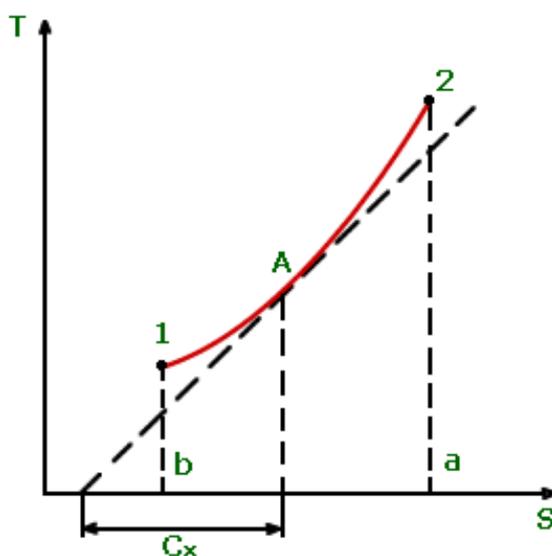


Рис. 2.1

Действительно, из (2.2) следует, что

$$(\partial T / \partial s)_x = T / c_x \quad (2.6)$$

и подкасательная есть теплоемкость рабочего тела. Из этого, кстати, можно сделать и полезное заключение о взаимном расположении в T, s диаграмме кривых, изображающих изохорный и изобарный процессы. Так как $c_v < c_p$, то угол наклона изохоры больше и она изображается в T, s – диаграмме кривой, более крутой, чем изобара (рис. 2.2).

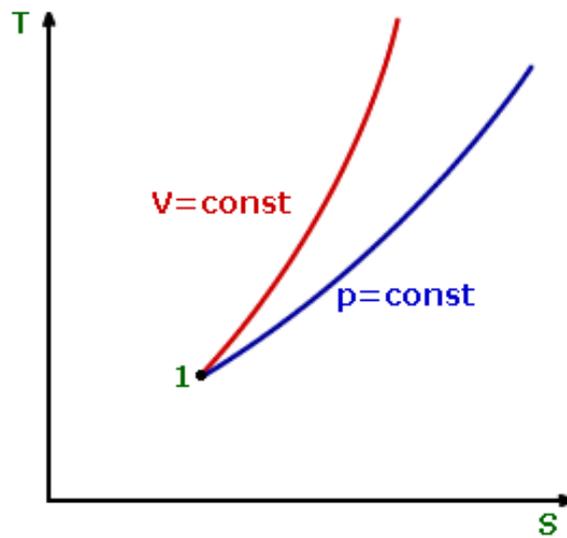


Рис. 2.2

Широко применяемое в дальнейшем понятие *среднеинтегральная температура подвода (отвода) теплоты* также можно проиллюстрировать в этой диаграмме (рис.2.3).

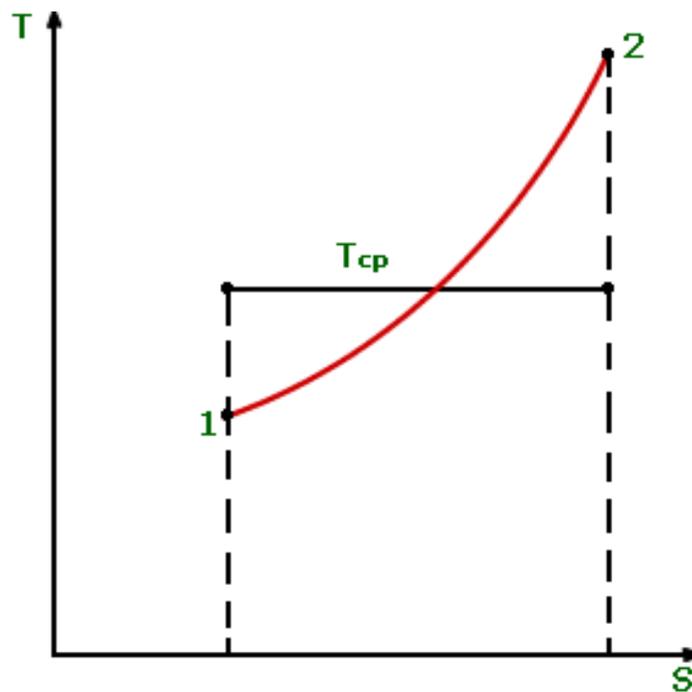


Рис. 2.3

Под этой температурой понимается температура в изотермическом процессе, в котором в данном интервале изменения энтропии к рабочему телу подводится (отводится) такое же количество теплоты, как и в некотором процессе 1 – 2.

$$q = \int_1^2 T ds = T_{cp} (s_2 - s_1)$$

Отсюда

$$T_{cp} = q / (s_2 - s_1) = \int_1^2 T ds / (s_2 - s_1) \quad (2.7)$$