



Первый закон термодинамики

Термодинамические процессы

Любое состояние равновесия рабочего тела можно охарактеризовать его параметрами. Если в результате взаимодействия с окружающей средой хотя бы один из параметров изменяется, то происходит термодинамический процесс. Ранее было дано определение равновесного процесса, т.е. такого идеального процесса, когда в любой момент времени система находится в равновесии с окружающей средой.

В термодинамике существуют понятия *обратимых* и *необратимых* процессов. Обратимым называется идеальный процесс, после совершения которого в прямом, а затем в обратном направлении рабочее тело возвращается в свое первоначальное состояние без дополнительных затрат энергии. При этом как в самом рабочем теле, так и в окружающей среде не происходит никаких остаточных изменений. Все реальные процессы необратимы. Необратимость процессов обусловлена, во-первых, наличием трения при совершении работы. Часть работы неизбежно будет превращена в теплоту трения, а обратный переход без дополнительных затрат энергии невозможен. Во-вторых, при передаче теплоты нужно обеспечить соответствующий перепад между температурами рабочего тела и окружающей среды. На это также должна быть затрачена дополнительная энергия.

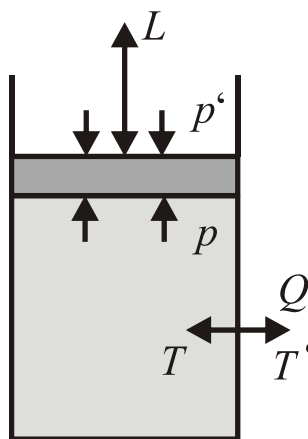


Рис. 1

Пусть p' и T' – параметры окружающей среды, а p и T – параметры рабочего тела (рис. 1). Чтобы произошел обмен энергией между системой и окружающей средой, должны быть выполнены условия:

$$p' \neq p;$$

$$T' \neq T.$$



Очевидно, что такой процесс окажется необратимым. С другой стороны при совершении равновесного термодинамического процесса, происходящего бесконечно медленно, параметры окружающей среды и рабочего тела должны быть одинаковы:

$$p' = p;$$

$$T' = T,$$

и процесс оказывается обратимым. Таким образом, все равновесные процессы являются обратимыми.

В термодинамике рассматриваются обратимые процессы, протекающие в идеализированных системах. В этом случае процесс поддается полному термодинамическому анализу при известных свойствах тел. В практических расчетах переход от обратимых процессов к действительным осуществляется с помощью эмпирических коэффициентов, учитывающих отклонения реальных процессов от идеальных.

Взаимодействие системы с окружающей средой

Первый закон термодинамики является частным случаем общего закона сохранения и превращения энергии. Он устанавливает количественные соотношения между подводимой к термодинамической системе теплотой, энергией системы и работой, совершаемой системой, в каком-либо термодинамическом процессе.

Рассмотрим закрытую термодинамическую систему в условиях, когда между рабочим телом и окружающей средой отсутствуют другие взаимодействия, кроме передачи теплоты и совершения работы. Пусть в начальный момент система находилась в состоянии равновесия и имела энергию E_1 . При обмене энергией с окружающей средой к системе было подведено (или отведено) какое-то количество теплоты Q и работы L , в результате чего она перешла в другое состояние равновесия с энергией E_2 . Под энергией E в общем случае будем понимать полную энергию, включающую механические составляющие энергии системы как материального тела, т.е. ее кинетическую E_k и потенциальную E_n энергию, и внутреннюю энергию U :

$$E = E_k + E_n + U.$$

Для рассматриваемого процесса баланс энергии запишется следующим образом:

$$E_2 - E_1 = Q - L.$$



В термодинамике принято следующее правило знаков: теплота, подведенная к системе, считается положительной (она увеличивает энергию системы), отведенная теплота – отрицательна; работа, совершенная над системой (т.е. подведенная к ней) считается отрицательной и увеличивает энергию системы, а работа, совершенная системой, уменьшает ее энергию и будет положительной.

При исследовании термодинамических процессов механические составляющие энергии можно исключить, если систему отсчета связать с изучаемым объектом. Тогда

$$E_2 - E_1 = U_2 - U_1 = \Delta U$$

и баланс энергии можно представить в виде:

$$Q = \Delta U + L. \quad (1)$$

Это и есть аналитическое выражение первого закона термодинамики. В соответствии с ним *вся теплота, подведенная к телу, расходуется на изменение внутренней энергии тела и на совершение телом внешней работы.*

Слагаемые первого закона термодинамики **Внутренняя энергия**

Под внутренней энергией понимают всю энергию, заключенную в теле или системе тел. Она складывается из кинетической энергии молекул $U_{кин}$, потенциальной энергии их взаимодействия $U_{пот}$, внутриатомной и внутриядерной энергии и т.д. Внутренняя энергия газа равна:

$$U = U_{кин} + U_{пот} + U_0.$$

Величина U_0 представляет собой начальную энергию или внутреннюю энергию при температуре абсолютного нуля. Методами термодинамики она не поддается измерению, поэтому невозможно определить абсолютное значение внутренней энергии. Вместе с тем при анализе термодинамических процессов чаще приходится иметь дело не с абсолютным значением внутренней энергии, а с ее изменением, поэтому для большинства задач значение U_0 не требуется и ее полагают равной нулю.

Изменение внутренней энергии в термодинамическом процессе равно разности ее значений в начальном и конечном состояниях равновесия и не зависит от способа подвода энергии извне, т.е. от вида процесса. Такие величины, как известно, называются *параметрами*, или *функциями*, состояния. Поскольку кинетическая составляющая внутренней энергии целиком определяется температурой тела, а потенциальная составляющая зависит еще и от удельного объема (расстояния между молекулами), то



полная внутренняя энергия будет являться функцией двух параметров – температуры и объема.

$$U = U(T, V).$$

Изменение внутренней энергии есть полный дифференциал этой функции:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2)$$

Здесь производная от внутренней энергии по температуре при постоянном объеме, т.е. когда не совершается работа, представляет собой теплоемкость тела в процессе при постоянном объеме C_V . Производная по объему при постоянной температуре имеет смысл лишь для реальных газов, т.к. по определению идеального газа в нем отсутствуют силы потенциального взаимодействия между молекулами. Независимость внутренней энергии от объема для идеальных газов доказана, в частности, Джоулем результатами проведенного им в 1854 г. опыта. Это соответствует и выводам молекулярно-кинетической теории идеальных газов, в соответствии с которыми температура газа определяется среднеквадратичной скоростью поступательного движения молекул, т.е. их кинетической энергией:

$$\frac{m \cdot \bar{\omega}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, внутренняя энергия идеальных газов является функцией только температуры. Ее изменение в процессе равно изменению кинетической энергии молекул и для любого термодинамического процесса определяется в соответствии с (2):

$$dU = dU_{\text{кин}} = C_V dT.$$

Внутренняя энергия – величина экстенсивная, т.е. ее численное значение U и изменение ΔU зависит от количества вещества. Поэтому в практических расчетах используют *удельную внутреннюю энергию* – энергию l кг газа:

$$u = \frac{U}{m}, [\text{Дж/кг}].$$

Ее изменение в процессах определяется через массовую (удельную) теплоемкость

$$du = c_V dT \quad (3)$$



и для конечного процесса в общем случае равно:

$$\Delta u = \int_1^2 c_v(T) dT, \quad (4)$$

а в случае, когда теплоемкость не зависит от температуры:

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1).$$

Работа

Работа – это форма обмена энергий между системой и окружающей средой. В этом случае всегда происходит перемещение каких-либо макротел (например, поршня в цилиндре), изменение объема или его деформация.

Пусть в цилиндре под поршнем площадью S , m^2 находится газ при давлении p (рис. 2). В процессе подвода теплоты газ расширяется и, не изменяя давления, перемещает поршень на величину Δh . Как известно из физики, работа есть произведение силы на путь и в нашем случае она равна:

$$L = F \cdot \Delta h = p \cdot S \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V, \text{ [Дж]}.$$

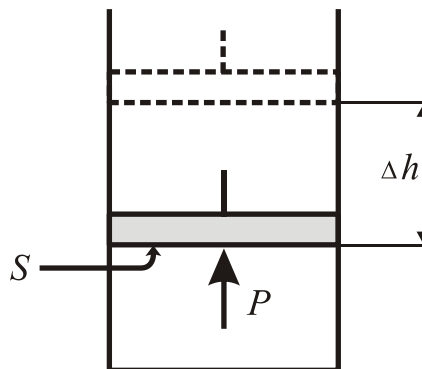


Рис. 2

При бесконечно малом изменении объема получим элементарную работу:

$$dL = p dV, \quad (5)$$

а для произвольного термодинамического процесса:

$$L_{12} = \int_1^2 p dV. \quad (6)$$

По аналогии с внутренней энергией работа l кг газа – *удельная работа* – будет равна:



$$l = \frac{L}{m}, [\text{Дж/кг}].$$

Тогда

$$dl = p \cdot d\nu, \quad (7)$$

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot d\nu. \quad (8)$$

Из уравнений (5) и (7) видно, что работа имеет тот же знак, что и изменение объема, т.к. абсолютное давление – величина положительная. В результате работа будет положительной, когда $d\nu > 0$ – процессы расширения, и отрицательной, когда $d\nu < 0$ – процессы сжатия.

Термодинамические процессы изображают графически на *термодинамических диаграммах состояния*. На осях координат таких диаграмм откладываются значения каких-либо параметров состояния рабочего тела. Точка на диаграмме соответствует состоянию равновесия, линия – равновесному термодинамическому процессу. Термодинамическая диаграмма p - ν обладает удобным свойством: площадь под линией процесса в соответствии с (8) представляет собой количество работы, в связи с чем эту диаграмму называют *рабочей диаграммой*. Направление процессов на диаграммах обычно указывают стрелками (см. рис. 3), поэтому вместе с количеством работы на диаграмме p - ν определяется и ее знак.

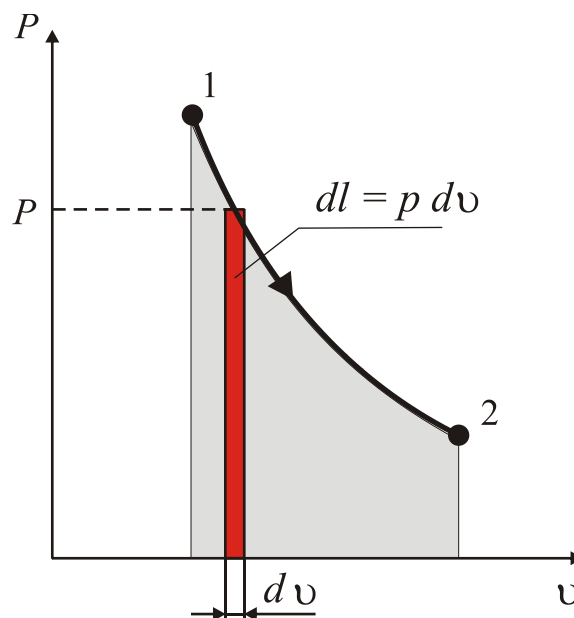


Рис. 3

Очевидно, что переход из начального в конечное состояние на диаграмме можно осуществить по различным кривым (линиям процессов), каждой из которых будет соответствовать свой интеграл (количество)



работы. Таким образом, работа зависит от вида термодинамического процесса и является *функцией процесса*.

При расширении газа не вся работа может быть полезно использована. Пусть 1 кг газа под поршнем расширяется от начального состояния с параметрами p_1 , v_1 до конечного состояния с параметрами p_2 , v_2 , преодолевая при этом давление окружающей среды p' (рис. 4). В этом случае, когда система совершает работу во внешней среде с давлением p , элементарная работа расширения будет равна

$$dl = p' \cdot dv$$

Часть работы, произведенной газом в процессе расширения, будет затрачена на вытеснение среды, давление которой в процессе изменяется от p'_1 до p'_2 . Эта работа вытеснения будет равна:

$$p'_2 v_2 - p'_1 v_1.$$

Каждое из слагаемых в этом выражении равно работе, которую надо затратить, чтобы ввести газ объемом v в среду с давлением p . Тогда *полезная*, или, как ее обычно называют, *располагаемая*, работа l' будет равна разности между работой расширения газа и работой вытеснения:

$$l'_{12} = \int_1^2 p' dv - (p'_2 v_2 - p'_1 v_1).$$

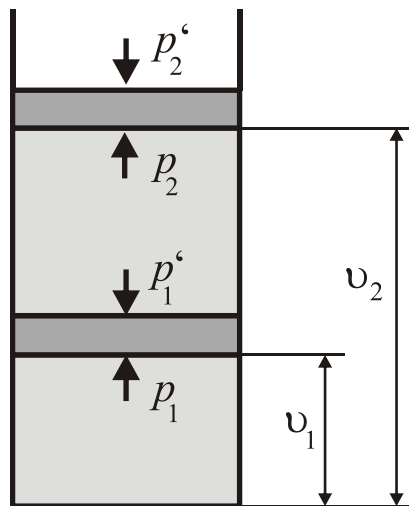


Рис. 4

При равновесном процессе давление среды $p' = p$. Тогда:



$$l'_{12} = \int_1^2 p dv - (p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

Разность в скобках можно представить в виде интегралов:

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = \int_1^2 d(pv) = \int_1^2 p dv + \int_1^2 v dp.$$

Тогда

$$l'_{12} = \int_1^2 p dv - \int_1^2 p dv - \int_1^2 v dp = - \int_1^2 v dp.$$

Таким образом, элементарная располагаемая работа равна

$$dl' = -v dp, \quad (9)$$

а располагаемая работа при конечном изменении параметров:

$$l'_{12} = - \int_1^2 v dp. \quad (10)$$

На рабочей диаграмме количество располагаемой работы в соответствии с (10) изобразится в виде площади *слева* от линии процесса (рис. 5). Она может быть как больше, так и меньше работы расширения в зависимости от наклона кривой процесса. Следует иметь в виду, что размерность работы в выражениях (9) и (10) Дж/кг, т.е. по сути, она является *удельной располагаемой работой*.

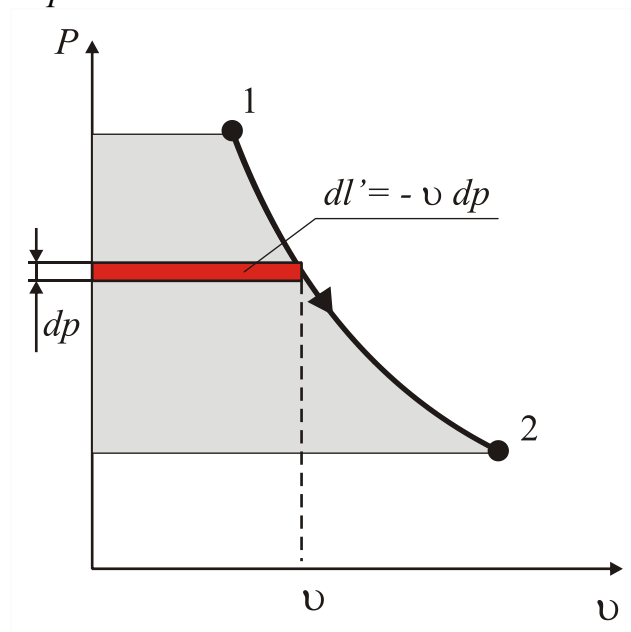




Рис. 5

Теплота

Теплота – это тоже форма обмена энергией между системой и окружающей средой. Обмен энергией в этом случае происходит при взаимодействии атомов и молекул окружающей среды и системы без видимых перемещений макротел. Количество теплоты в процессе подсчитывается через теплоемкость данного процесса, которая должна быть заранее определена. С учетом того, что теплоемкость веществ может быть выражена в различных единицах измерения, элементарное количество теплоты определяют одним из трех способов:

$$dQ = m \cdot c \cdot dT = V \cdot c' dT = \nu \cdot c_{\mu} \cdot dT .$$

Теплота, подведенная к 1 кг вещества, называется *удельной теплотой*:

$$q = \frac{Q}{m}, [\text{Дж/кг}].$$

Тогда элементарная удельная теплота:

$$dq = c \cdot dT , \quad (11)$$

а в пределах термодинамического процесса

$$q_{12} = \int_1^2 c(T) dT . \quad (12)$$

Если теплоемкость в процессе не изменяется, то

$$q_{12} = c \cdot (T_2 - T_1) . \quad (13)$$

Поскольку теплоемкость зависит от вида термодинамического процесса, теплота также является *функцией процесса*.

Аналитические выражения первого закона термодинамики. Энтальпия



Ранее была приведена так называемая интегральная форма записи первого закона (1), согласно которой для произвольного количества вещества:

$$Q_{12} = (U_2 - U_1) + L_{12}, [\text{Дж}]. \quad (14)$$

Для 1 кг вещества:

$$q_{12} = (u_2 - u_1) + l_{12}, [\text{Дж/кг}], \quad (15)$$

или с учетом (4), (8) и (12):

$$\int_1^2 c(T) dT = \int_1^2 c_v(T) dT + \int_1^2 p dv. \quad (16)$$

Для элементарного участка процесса эти выражения записывают в дифференциальной форме:

$$dq = du + dl, \quad (17)$$

а также

$$c dT = c_v dT + p dv. \quad (18)$$

Дифференциальная форма записи уравнения первого закона при анализе термодинамических процессов часто оказывается более удобной.

Уравнение первого закона термодинамики можно представить в другом виде. К выражению

$$dQ = dU + p dV$$

прибавим и вычтем слагаемое Vdp :

$$dQ = dU + p dV + V dp - V dp = dU + d(pV) - V dp = d(U + pV) - V dp.$$

Последнее слагаемое представляет собой элементарную располагаемую работу. Функцию $I = U + pV$, измеряемую в Дж, в термодинамике называют *энтальпией*. Энтальпия, отнесенная к 1 кг

$$i = u + p v, [\text{Дж/кг}], \quad (19)$$

называется *удельной энтальпией*. Входящие в выражение (19) величины u , p , v являются параметрами состояния, поэтому и сама энтальпия также будет параметром (функцией) состояния. Тогда аналитические выражения для первого закона примут вид:

$$Q_{12} = (I_2 - I_1) + L'_{12}, [\text{Дж}], \quad (20)$$



$$q_{12} = (i_2 - i_1) + l'_{12}, [\text{Дж/кг}], \quad (21)$$

$$dq = di - v dp.$$

Записывая последнее выражение для изобарного процесса $p = \text{const}$, получаем:

$$c_p dT = di, \quad (22)$$

т.е. изменение энтальпии численно равно количеству теплоты, подводимому к системе в изобарном процессе. Тогда по аналогии с (16) и (18) можно записать:

$$\int_1^2 c(T) dT = \int_1^2 c_p(T) dT - \int_1^2 v dp, \quad (23)$$

$$c dT = c_p dT - v dp. \quad (24)$$

Смысл энтальпии можно пояснить на следующем примере (рис. 6).

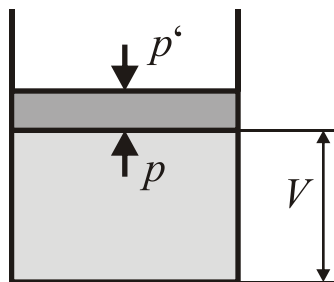


Рис. 6

Пусть при постоянном давлении p в цилиндр вводится газ, поднимая поршень. Чтобы поднять поршень на некоторую высоту, соответствующую объему V , преодолевая давление окружающей среды p' , к газу надо подвести извне работу $p'V$, которая увеличит энергию газа. В равновесном процессе $p' = p$ и, таким образом, полная энергия газа в цилиндре будет равна:

$$I = U + pV.$$

Энтальпия в термодинамике считается функцией температуры и давления $I = I(T, p)$. Изменение энтальпии в элементарном процессе равно полному дифференциалу этой функции:



$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T dp.$$

Здесь производная

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = c_p,$$

а производная во втором слагаемом имеет смысл только для реальных газов.

Поэтому для идеальных газов изменение энтальпии подсчитывают по формуле (22), а если теплоемкость газа в процессе не изменяется:

$$\Delta i_{12} = c_p (T_2 - T_1).$$

В заключение следует отметить, что общее уравнение первого закона термодинамики

$$dq = du + dl$$

можно записать и для произвольной системы отсчета не связанной с телом. В этом случае нужно учесть изменение механической энергии – потенциальной, обусловленной изменением высоты z , и кинетической:

$$dq = du + dl + d\left(\frac{w^2}{2}\right) + g dz.$$

Уравнение первого закона справедливо для любых рабочих тел – реальных и идеальных, а также для любых процессов – обратимых и необратимых. В частности, для необратимых процессов при наличии трения:

$$dq + dq_{mp} = du + dl + dl_{mp},$$

где q_{mp} и l_{mp} – соответственно теплота и работа сил трения. Поскольку работа сил трения полностью переходит в теплоту трения и вновь подводится к телу, т.е.

$$dq_{mp} = dl_{mp},$$

наличие трения не изменяет общего баланса энергии.