

1.2. Аналитические выражения первого закона термодинамики

Первый закон термодинамики устанавливает, что изменение энергии системы E в результате ее взаимодействия с окружающими телами равно алгебраической сумме теплоты и всех видов работы, переданных через границы системы. С учетом установленного выше правила знаков можно записать

$$Q = E_2 - E_1 + \sum L_i \quad (1.6)$$

В термомеханических системах основным видом энергии является внутренняя энергия U , представляющая собой собственную энергию частиц (атомов, молекул и т.д.), составляющих систему, и равная сумме кинетической энергии движения этих частиц и потенциальной энергии их взаимодействия. Она есть функция состояния $U = f(T, V)$ и, следовательно, для нее справедливо

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad (1.7)$$

Абсолютное значение внутренней энергии может быть определено лишь с точностью до неизвестной величины U_0 – энергии вещества при абсолютном нуле температуры. Поэтому ее всегда отсчитывают от некоторого состояния, принимаемого за начало отсчета, что в технической термодинамике не вызывает каких-либо затруднений, так как в уравнение первого закона термодинамики входит разность энергий.

Член $\sum L_i$ уравнения (1.7) включает все виды работ, которые могут совершаться системой (или над системой). Элементарная работа сил любой природы – механических, электрических, магнитных – определяется как произведение обобщенной силы X на изменение обобщенной координаты Y

$$dL_i = X_i dY_i$$

Мы будем рассматривать системы, в которых совершается только работа механических сил. В этом случае (Рис. 1.4) элементарная работа, связанная с изменением объема системы – *работа расширения* – рассчитывается как

$$dL = p' dV \quad (1.8)$$

где p' – давление внешней среды, против которого совершается работа. В случае равновесного процесса давление системы и внешнее равны $p = p'$ и для него справедливо

$$dL = p dV \quad (1.9)$$

Следовательно, в диаграмме p, V (Рис. 1.3) для равновесного процесса работа расширения может быть представлена площадью под линией, изображающей процесс.

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.10)$$

С учетом сказанного выше, для равновесного процесса термомеханической системы уравнение первого закона термодинамики (1.6), переходя к удельным величинам, запишем

$$q = u_2 - u_1 + l \quad (1.11)$$

$$q = u_2 - u_1 + \int_v^{v_2} p dv \quad (1.12)$$

и в дифференциальном виде

$$dq = du + p dv \quad (1.13)$$

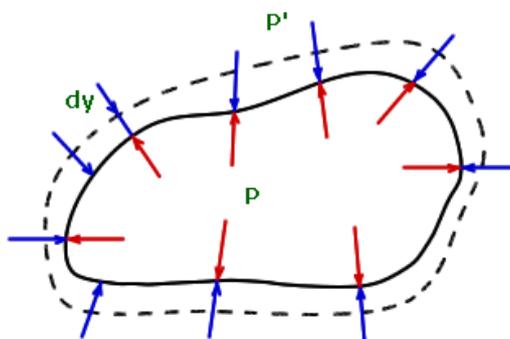


Рис. 1.4

Если теперь использовать простое математическое преобразование, известное в термодинамике как *преобразование Лежандра*

$$d(pv) = p dv + v dp, \quad (1.14)$$

то можно получить

$$dq = d(u + pv) - v dp$$

и, введя новую величину — *энтальпию*, равную

$$h = u + pv, \quad (1.15)$$

представить уравнение первого закона термодинамики в виде

$$dq = dh - v dp \quad (1.16)$$

и в интегральном виде

$$q = h_2 - h_1 - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (1.17)$$

Правая часть выражения (1.15), определяющего энтальпию, содержит только функции состояния и, следовательно, энтальпия также является функцией состояния $h=f(p,T)$. Для нее справедливы все соотношения, полученные ранее для этого вида функций, в частности

$$dh = (\partial h / \partial T)_p dT + (\partial h / \partial p)_T dp \quad (1.18)$$

Поскольку энтальпия включает в себя внутреннюю энергию, абсолютное значение которой не известно, то она так же должна быть отсчитываема от некоторого выбранного начала отсчета. Очевидно только, что для данного вещества состояние начала отсчета может быть задано лишь

для одного из этих свойств –внутренней энергии или энтальпии. Отсчет другого свойства при этом производится с учетом соотношения (1.15)

Рассмотрим теперь, что изменится в написании уравнения первого закона при применении его к неравновесному процессу. Пусть система представляет собой цилиндр с поршнем, который при расширении газа перемещается с трением (Рис. 1.5). Очевидно, что в этом случае $p > p'$. Если бы процесс был равновесным, то в диаграмме p, V он был бы представлен кривой 1 –2. При наличии трения затраченная на его преодоление работа превращается в теплоту и усваивается газом, что приводит к тому, что параметры газа изменяются не как в обратимом процессе.

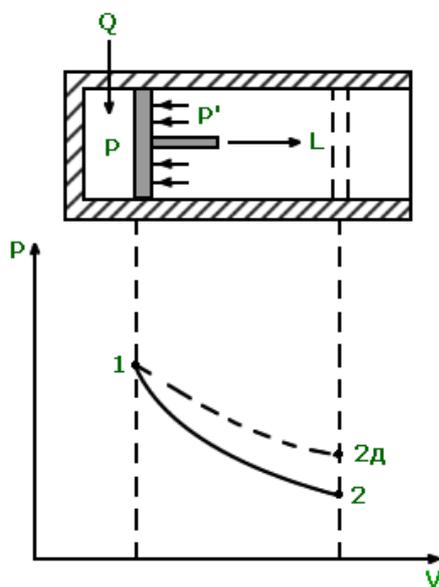


Рис. 1.5

Изобразить такой процесс в диаграмме p, V можно лишь условно пунктирной линией 1-2_д, так как для него известно лишь конечное состояние 2_д, а характер изменения свойств газа не известен. Для него можно записать

$$\int_{V_1}^{V_2} p' dV + L_{mp} = L + L_{mp} \quad (1.19)$$

Заменив работу трения теплотой трения и перейдя к удельным величинам, получим

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv - q_{тр} , \quad (1.20)$$

а после подстановки в (1.11) и перехода к записи в дифференциальном виде

$$dq = du + pdv - dq_{тр} \quad (1.21)$$

К этому уравнению также можно применить преобразование Лежандра (1.14), что позволяет использовать в нем энтальпию

$$dq = dh - vdp - dq_{\text{тр}} \quad (1.22)$$

Отметим, что внешне уравнения для неравновесного процесса (1.21, 1.22) отличаются от аналогичных уравнений для равновесного (1.13, 1.16) только присутствием в них члена $dq_{\text{тр}}$. Однако получить на их основе для процесса интегральные величины нельзя, так как при этом нужно интегрировать функции процесса по определенному пути, а он неизвестен. Поэтому провести расчет неравновесного процесса чисто термодинамическими методами невозможно. Уравнения (1.21, 1.22) применимы лишь для качественного анализа неравновесных процессов.