

Термодинамические законы

- Понятие энергии относится ко всем результатам проявления действия силы или движения, вызывающего эти результаты или вызываемого ими. Следовательно, это очень широкое понятие, связанное прежде всего с работой силы, точка приложения которой перемещается.
- Наиболее часто встречаются следующие формы энергии:
- механическая энергия, к которой относят потенциальную (гравитационную, упругую, магнитную или электростатическую) и кинетическую энергию;
- электрическая энергия;
- химическая энергия
- гидравлическая энергия;
- атомная энергия;
- тепловая энергия, которая соответствует движению молекул и, значит, является результатом этого движения.

- Среди этих различных форм энергии нас больше всего интересуют *механическая и тепловая энергия*, которые обычно называются просто ***работой и теплотой*** хотя эти два понятия обозначают не формы энергии, а, скорее, способы ее передачи.

- В своей книге "Теплота и беспорядок P.W.Atkins пишет: "Нагреть тело означает передать ему энергию особым способом (используя разность температур между этим телом и более горячим телом).
- Охладить тело означает отнять энергию, отводя ее с помощью разности температур с более холодным телом. Это замечательное открытие, что тепло не является формой энергии: это особый способ передачи энергии.
- Это в равной мере верно и для работы: произвести работу означает изменить энергию, не прибегая к разности температур. Например, нужно произвести работу; чтобы поднять какой-либо груз или чтобы автомобиль поднялся на вершину холма. Как и тепло, работа не является формой энергии: это только особый способ передачи энергии"
- Вот почему мы не должны использовать выражения типа "тепло превратилось в работу", следует говорить "энергия отбирается от источника путем отвода тепла, затем преобразуется путем совершения механической работы".
- Однако мы примем тот же вывод, что и P.W.Atkins, а именно: "строгость, тем не менее, очень утяжелит наше изложение, и в дальнейшем мы пожертвовали ею ради ясности; мы позволим себе использовать выражения типа "тепло передано системе", но мы будем помнить, что при этом следует всякий раз мысленно добавлять: "но это только для простоты выражения".

Работа

- Элементарное количество энергетического воздействия dz , приходящееся на каждую степень свободы, в механике выражают в виде произведения соответствующей *обобщенной силы* y на элементарное приращение сопряженной с ней *обобщенной координаты* x
 - $dz = ydx$
- Под обобщенной силой понимают параметр, который по физическому смыслу является движущей силой рассматриваемого воздействия, т.е. воздействие имеет место, если по обе стороны контрольной поверхности численные значения этого параметра различны. Для равновесных процессов это различие должно быть бесконечно мало.
- Обобщенная координата - параметр, который изменяется только при воздействии данного вида. Если рассматриваемое воздействие отсутствует, то изменение соответствующей обобщенной координаты равно нулю. Таким образом, изменение обобщенной координаты отражает **меру воздействия рассматриваемого вида**.

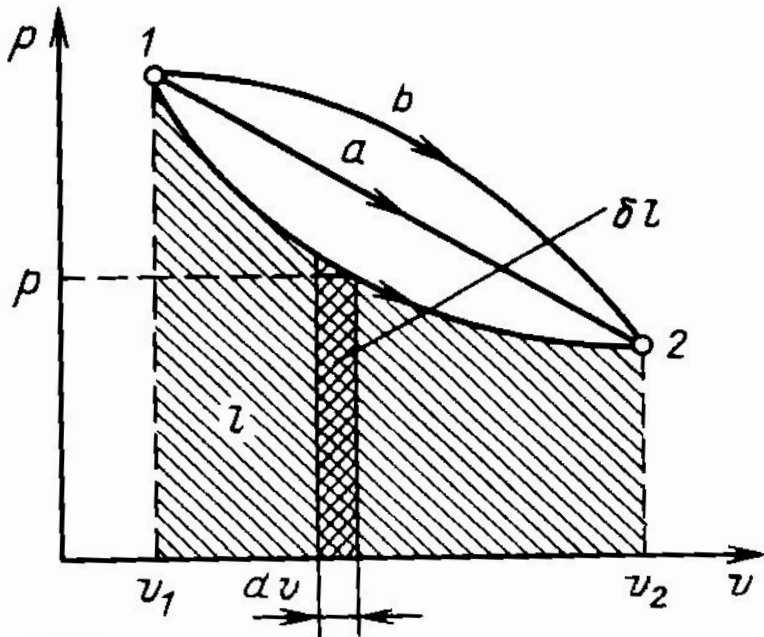
- *В случае деформационного воздействия (работа) роль обобщенной силы играет абсолютное давление P , а сопряженной обобщенной координаты – объем V .*
- При конечном изменении объема работа против сил внешнего давления, называемая работой расширения, равна $dW = PdV$
- где $W = L/M$ - удельная работа, Дж/кг.
- если $dV > 0$, то и $dW > 0$, т.е. при расширении работа тела положительна, при этом тело само совершает работу;
- если же $dV < 0$, то и $dW < 0$, т. е. при сжатии работа тела отрицательна: это означает, что не тело совершает работу, а на его сжатие затрачивается работа извне.

- Введем понятие «**параметры начального состояния**» это параметры системы в начале процесса n_1, P_1, V_1, T_1 .
- Параметры определяющие конечное состояние системы обозначим n_k, P_k, V_k, T_k .
- Если в результате процесса или ряда процессов конечное состояние совпадает с начальным, т.е. если

$$n_1 = n_k, P_1 = P_k, V_k = V_1, T_1 = T_k$$

то говорят о **замкнутом процессе**, или **цикле**, в отличие от незамкнутого процесса, в котором начальное состояние не совпадает с конечным.

Графическое изображение работы



Поскольку величина dW пропорциональна перемещению рабочих тел, предназначенных для механической работы, целесообразно выразить ее через способность значительно увеличить

Этим качеством обладают газы и тепловые электрические станции; двигателях внутреннего сгорания или иного топлива.

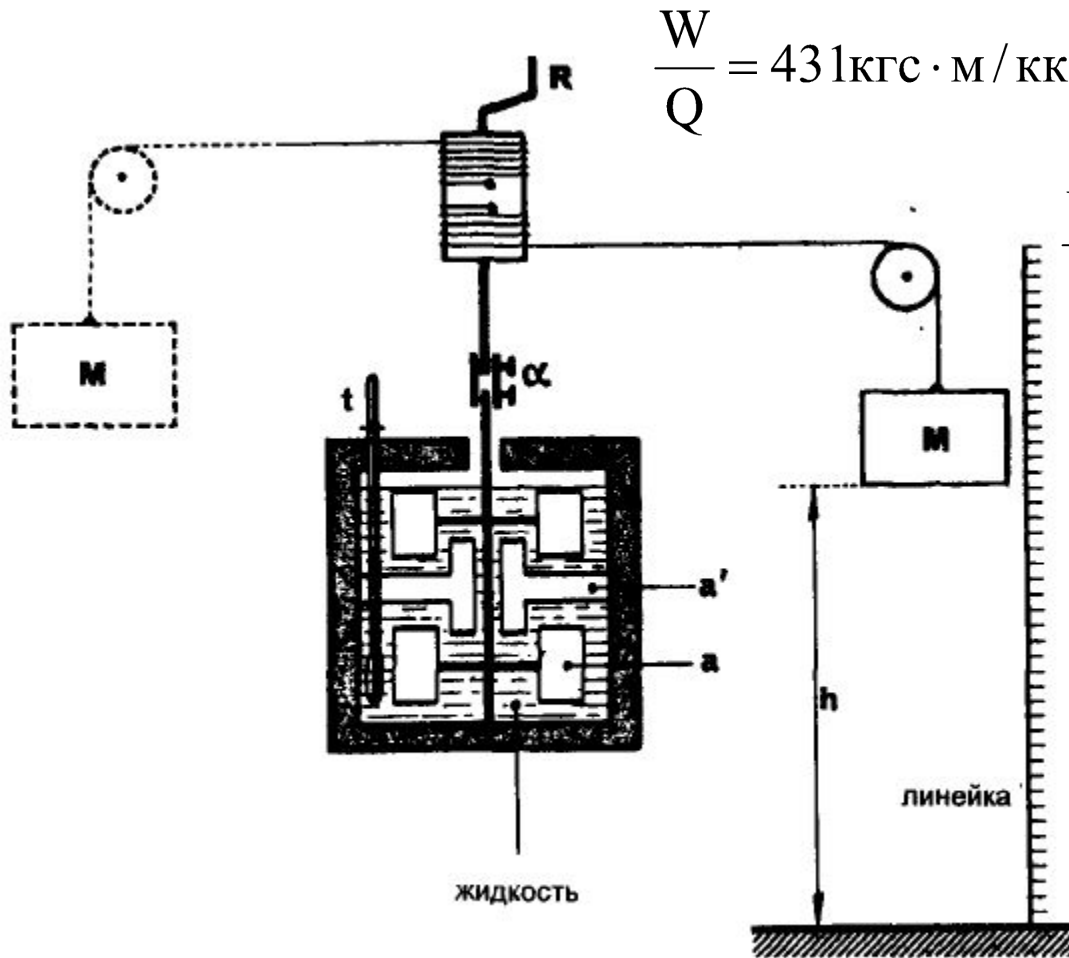
- Работа процесса изображается площадью, ограниченной кривой процесса, осью абсцисс и крайними ординатами.
- Каждому пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 (например, 1-2, 1a2 или 1b2) соответствует своя работа расширения.
- **Работа зависит от характера термодинамического процесса и не является функцией только исходного и конечного состояний системы.**
- Работа всегда связана с перемещением макроскопических тел в пространстве, например перемещением поршня, деформацией оболочки, поэтому она характеризует упорядоченную (макрофизическую) форму передачи энергии от одного тела к другому и является мерой переданной энергии.

Теплота

- Помимо макрофизической формы передачи энергии — работы существует также и микрофизическая, т. е. осуществляемая на молекулярном уровне форма обмена энергией между системой и окружающей средой.
- В этом случае энергия может быть передана системе без совершения работы. Мерой количества энергии, переданной микрофизическим путем, служит теплота (обозначается Q).

- Теплота может передаваться либо при непосредственном контакте между телами (теплопроводностью, конвекцией), либо на расстоянии (излучением), причем во всех случаях этот процесс возможен только при наличии разности температур между телами.
- *Теплота и работа — это энергетические характеристики процессов механического и теплового взаимодействий системы с окружающей средой. Они характеризуют те количества энергии, которые переданы системе или отданы ею через ее границы в определенном процессе.*

Эквивалентность тепла и работы



$$\frac{W}{Q} = 431 \text{ кгс} \cdot \text{м} / \text{ккал}; \text{ если } 1 \text{ кгс} \cdot \text{м} / \text{ккал} = 9,81 \text{ Дж}$$

$$\frac{W}{Q} = J = 431 \times 9,81 = 4228 \text{ Дж} / \text{ккал}$$

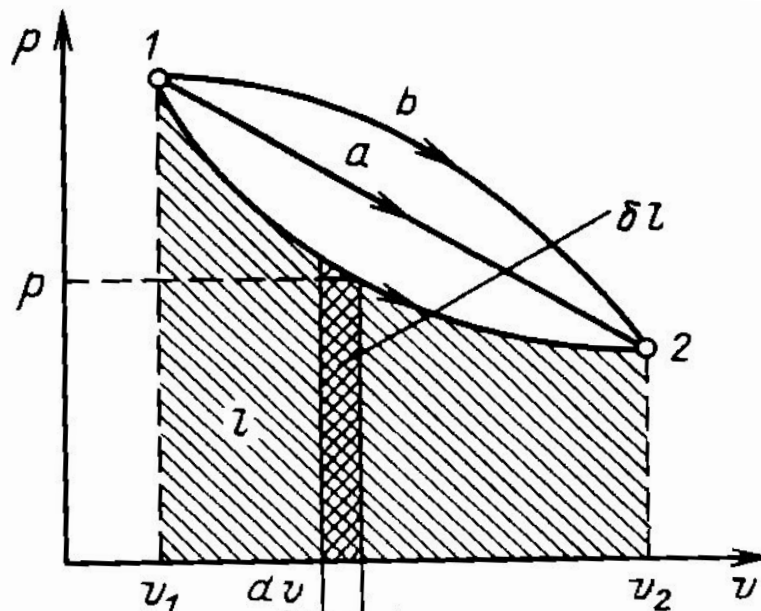
$$\frac{W}{Q} = J = 4,1855 \text{ Дж} / \text{кал}$$

Рис. 1.3.6-2. Схема опыта, осуществленного Джоулем в 1845 г. и позволившего ему рассчитать механический эквивалент теплоты.

a – подвижные лопатки; a' – неподвижные лопатки; α – соединительная муфта; h – высота, с которой падают грузики M; t – термометр; R – рукоятка маховика смесителя

Внутренняя энергия системы

- «Внутренняя энергия», определяет энергетическое состояние системы в данный момент времени.
- Если обозначить через U_1 начальную внутреннюю энергию системы в состоянии 1 и если $W+Q$ представляет сумму (алгебраическую) совершенной над системой работы и полученного ею тепла, то ее конечная внутренняя энергия в состоянии 2 будет равна $U_2 = U_1 + (W+Q)$ или $U_2 - U_1 = (W+Q) = \Delta U$



- Уравнение $U_2 = U_1 + (W + Q)$ показывает, что вычислить конечную внутреннюю энергию можно, только зная начальную внутреннюю энергию.
Поскольку нет экспериментального способа измерить эту величину, мы должны сделать вывод что внутренняя энергия системы определяется с точностью до произвольной постоянной, т.е. только изменения внутренней энергии доступны для определения в эксперименте.
- Функция внутренней энергии U системы зависит лишь от состояния системы (в отличие, например, от работы или теплоты, которые, каждая по отдельности зависят от того, каким образом протекал процесс перехода из начального состояния в конечное) и поэтому U называется "функцией состояния".

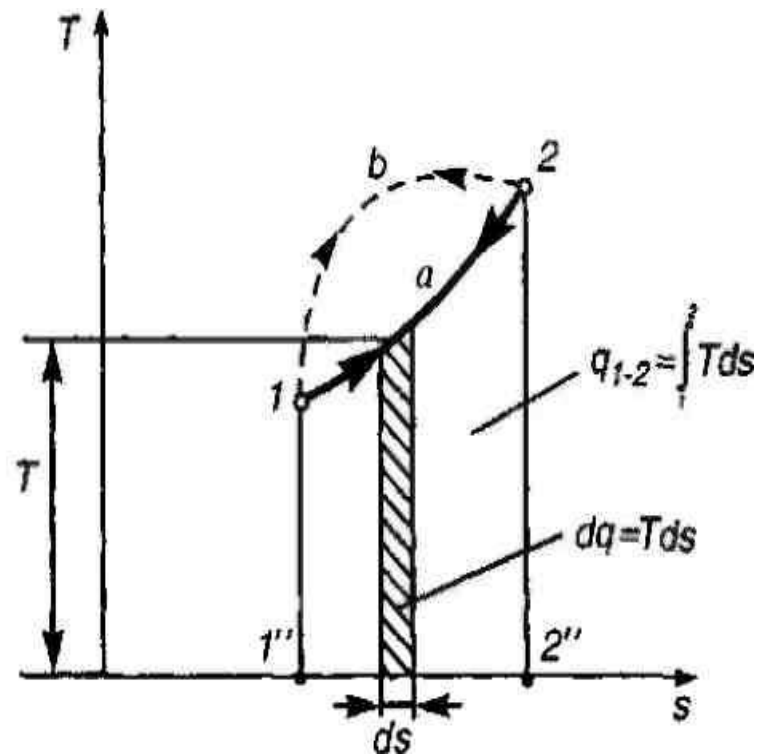
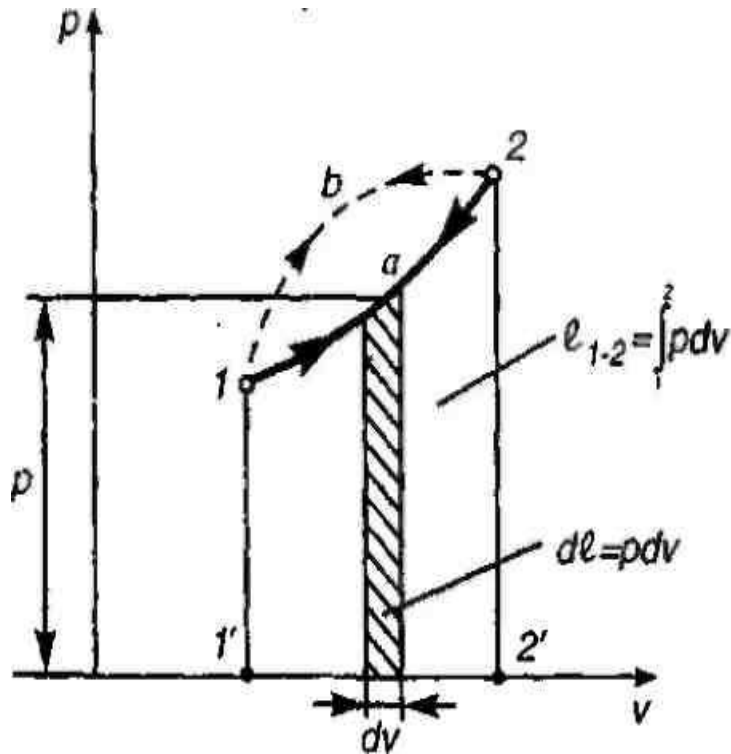
Энтальпия

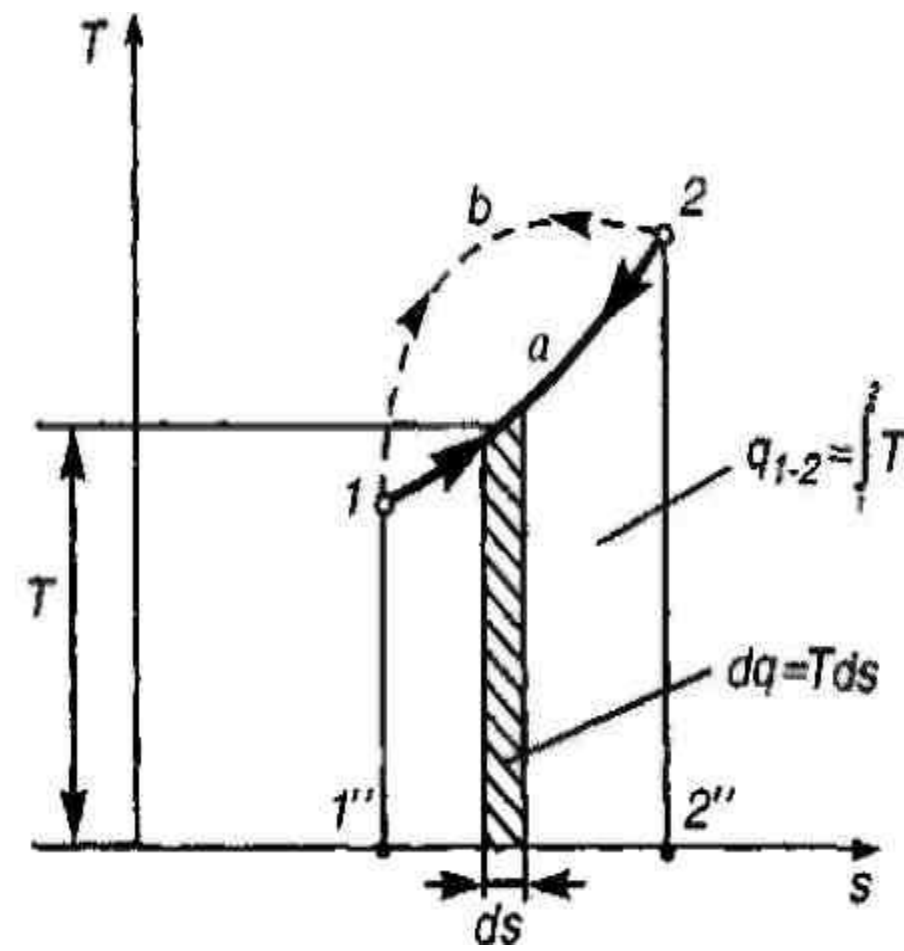
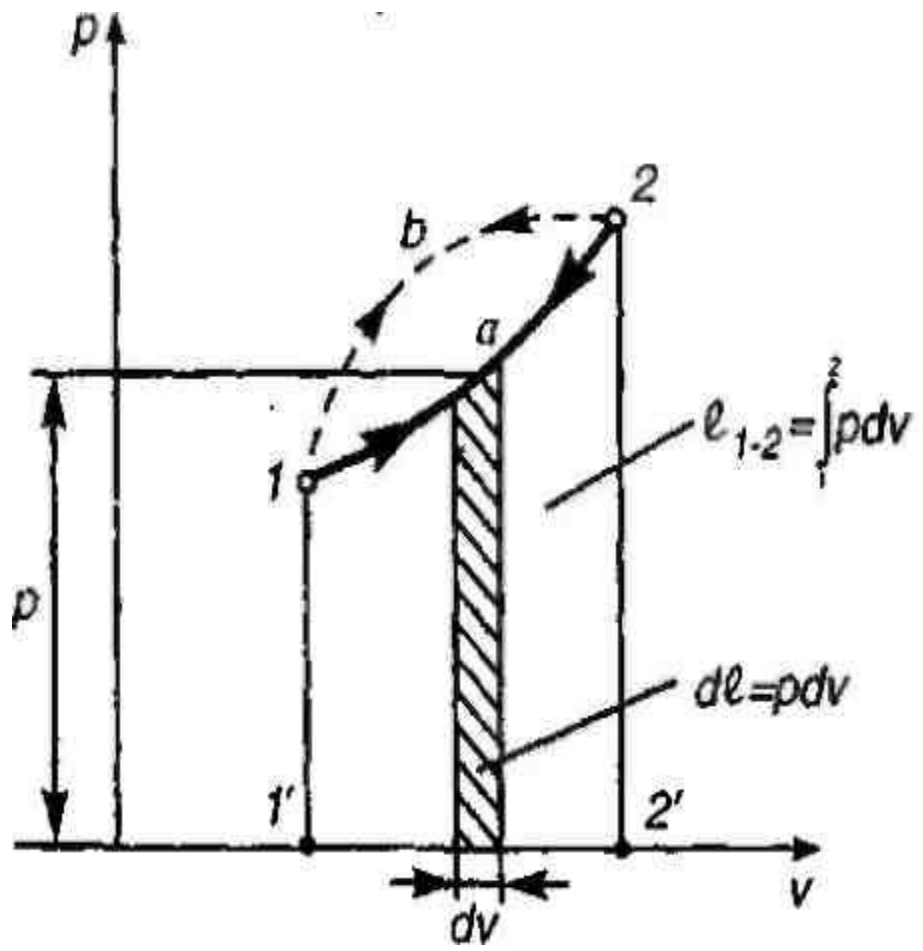
- $\Delta U = Q + W$ - изменение внутренней энергии
- $W = -P(\Delta V)$ - работа сил давления
- $\Delta U = Q - P\Delta V$
- $Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} + P(\Delta V)_{1,2}$ - давление поддерживается постоянным и система под его действием переходит из состояния 1 в состояние 2
- $U_1 + P(V)_1 = H_1$ - обозначим так сумму внутренней энергии и работа сил давления в состоянии 1
- $U_2 + P(V)_2 = H_2$ - и в состоянии 2
- Запишем теперь так $Q_{1,2} = Q_2 - Q_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$
- Определенная таким образом функция H называется энтальпией; это также функция состояния, поскольку она получается из других **функции** состояния (из внутренней энергии и произведения $p \cdot V$).
- Энтальпия системы **равна** сумме ее внутренней энергии и механической работы сил давления

- Энтальпия единицы массы идеального газа равна
- $\Delta h = c_p(T_2 - T_1)$, а $c_p/c_v = k = \Delta h/\Delta u$

Энтропия

- При обмене энергией в форме теплоты (теплообмен) обобщенной силой является абсолютная температура T , а обобщенной координатой - физическая величина, называемая энтропией S . Таким образом, для элементарной удельной теплоты имеем выражение $dq = Tds$ где $s = S/M$ - удельная энтропия, Дж/кг · К





$$ds = \frac{dq}{T} \text{ (для 1кг газа)}$$

Если

температура постоянна, то изменение энтропии равно частному от деления количества тепловой энергии, полученной или отданной, а значит, участвующей в процессе (в обратимом процессе), на абсолютную температуру, при которой происходит этот процесс

Следовательно, если температура переменная, то из предыдущего уравнения получим $Q_{1,2} = U_1 - U_2 + P(V_1 - V_2) \Rightarrow$
при $U_1 = U_2 = m \cdot c_v (T_2 - T_1)$

в дифференциальной форме для единицы массы

Где v - удельный объем,

получаем

$$dq = c_v \cdot dT + p \cdot dv$$

Разделив обе части на T получаем $ds = c_v \cdot \frac{dT}{T} + p \cdot \frac{dv}{T}$

- Понятие **энтропии** позволяет дать количественную оценку способу, с помощью которого запасается энергия: когда она запасается при высокой температуре, то энтропия будет относительно малой и качество энергии высоким, когда же такое количество энергии запасается при низкой температуре, его энтропия велика и качество энергии низкое.

Энтропийный кризис Земли

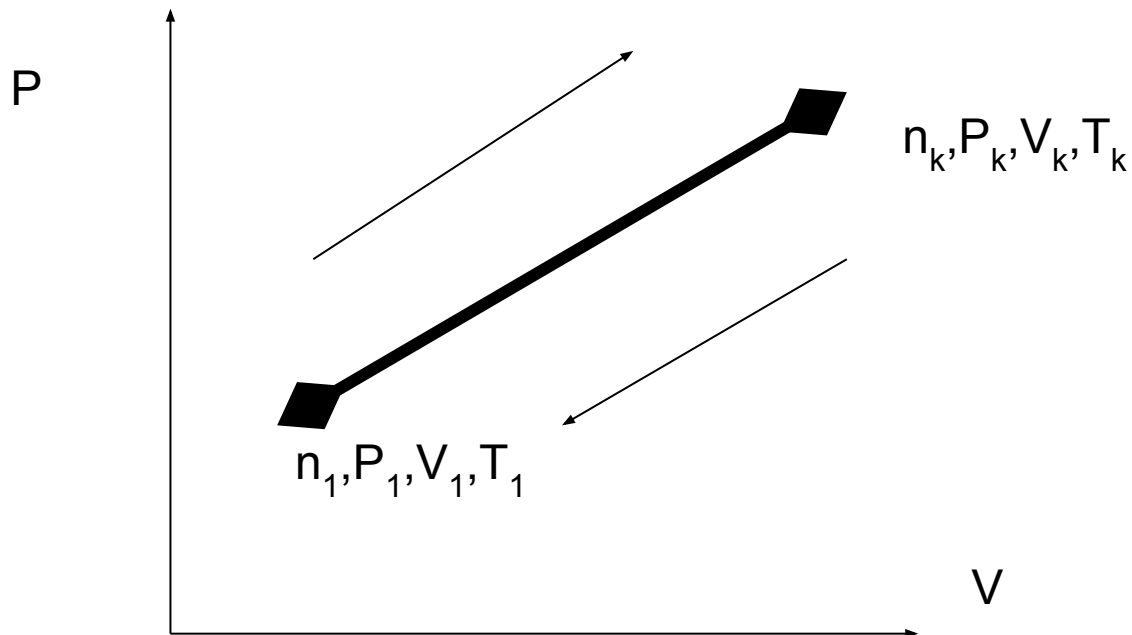
"Такой подход к рассмотрению энтропии как величины, дающей количественную оценку способа, которым запасается энергия, имеет громадное практическое значение. Первое начало [термодинамики] утверждает в действительности, что энергия изолированной системы (а может быть, всей Вселенной) постоянная (и, может быть, нулевая). Следовательно, когда мы сжигаем горючие ископаемые - уголь, нефть или ядерное топливо, мы не уменьшаем нашего запаса энергии. С этой точки зрения никогда не будет энергетического кризиса: энергия Вселенной не изменяется. Однако каждый раз, когда мы сжигаем кусок угля или несколько капель нефти или когда вызываем деление ядра атома урана, мы увеличиваем энтропию Вселенной (поскольку все эти процессы являются стихийными); другими словами, каждое из этих действий вносит свой вклад в снижение качества энергии во Вселенной. Чем больше ресурсов потребляет общество, тем более неумолимо возрастает энтропия Вселенной, а качество энергии все больше продолжает снижаться. Нас ждет не энергетический, а, скорее, энтропийный кризис. Современная цивилизация основана на все возрастающем ухудшении запасов энергии во Вселенной. Нет необходимости экономить энергию: природа наделена ею достаточно: что мы должны делать, так это экономно распоряжаться ее качеством. Самая большая проблема в том, чтобы найти способы заставить нашу цивилизацию действовать и развиваться, ограничивая производство энтропии: именно сохранение качества энергии есть наш долг перед будущими поколениями"

Формы энергии

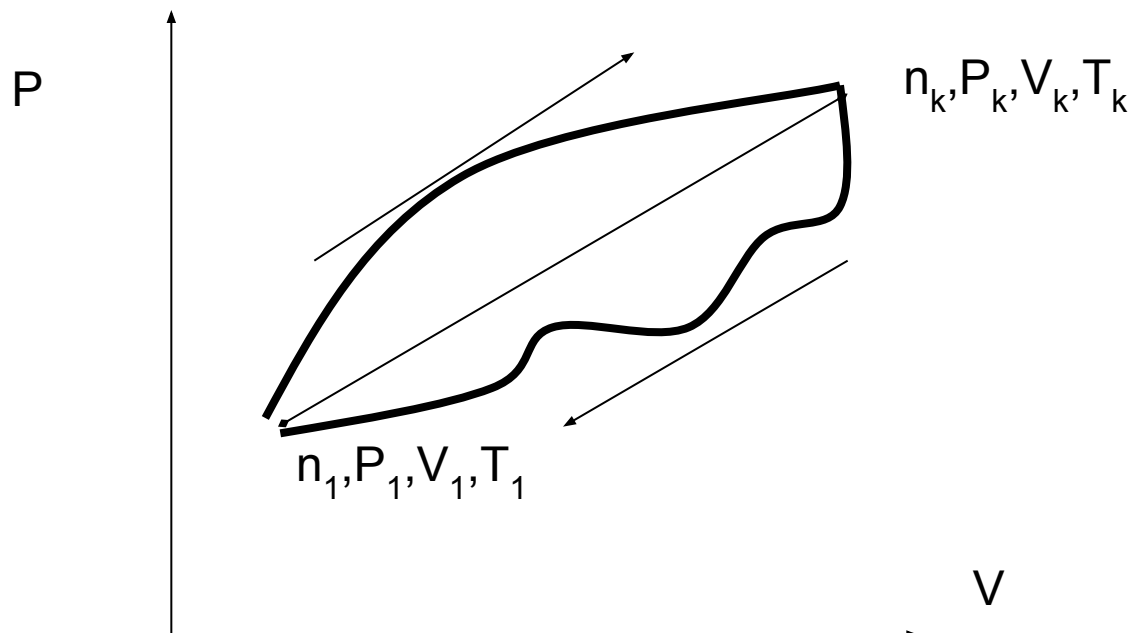
- Различные формы энергии могут быть разделены на две группы:
- первая включает формы энергии, способные переходить без какого-либо ограничения в любую другую форму (например, механическая энергия - потенциальная или кинетическая - и электрическая энергия), они называются эксергией
- ко второй группе относятся такие формы энергии, переход которых в другие формы может произойти только частично (например, тепловая энергия) и полностью не способные превращаться в другие формы (например, внутренняя энергия). Эта часть энергии называется анергия

- вся энергия состоит частично из эксергии и частично из анергии, причем одна из этих частей может быть равна нулю . Отсюда следует, что
- энергия = эксергия + анергия

- Если процесс может развиваться в зависимости от нашего желания в прямом или в обратном направлении, проходя через одни и те же точки термодинамического состояния, то такой процесс **обратим**. Такой процесс образован непрерывным рядом бесконечно близких состояний равновесия.



- В случае же **необратимого процесса** невозможно перейти из конечного состояния в начальное через ту же последовательность промежуточных состояний, которая была в процессе перехода от начального состояния в конечное.



- Если все промежуточные состояния являются состояниями равновесия, говорят о **квазистатическом процессе**; однако такой процесс остается чисто теоретическим, поскольку для того, чтобы промежуточные состояния были состояниями равновесия, скорость процесса должна быть бесконечно малой, т.е. стремиться к нулю.

- "В любом термодинамическом процессе алгебраическая сумма работы, совершенной над системой, и количества полученного ею тепла $Q+W$ зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от того, каким способом осуществлялся процесс".

Соглашение о знаке

- Если система образованна некоторым количеством вещества , то условились считать, что :
- количества тепла или работы, сообщенные окружающей средой системе - **положительными**,
- количества тепла или работы, сообщенные системой окружающей среде - **отрицательными**.