

Техническая термодинамика

Законы термодинамики

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Свойства веществ бывают **интенсивные** и **экстенсивные**.

Интенсивные – не зависят от количества вещества (температура, плотность и т.д.)

Экстенсивные – зависят от количества вещества (масса, объём, вес, теплоёмкость, внутренняя энергия и т.д.)

Экстенсивные свойства, отнесённые к количеству вещества, становятся интенсивными (удельный вес, удельный объём, удельная теплоёмкость, удельная внутренняя энергия и т.д.)

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Интенсивные свойства, определяющие состояние вещества, называются **параметрами состояния**.

Основные параметры состояния:

а) температура T, t ($^{\circ}\text{C}$) характеризует тепловое состояние вещества;

б) давление ($p=N/F, \text{Па}$) – это отношение силы N , действующей по нормали к поверхности F , к площади этой поверхности

$$1\text{бар} = 10^5 \text{Па} = 750,24 \text{мм.рт.ст.} = 1,02 \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$$

в) удельный объем (v) – это отношение объема тела к его массе, $\text{м}^3 / \text{кг}$,

ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Состояние любого вещества однозначно определяется любой парой параметров состояния:

$$(p, v), (p, t), (t, v)$$

Для каждого вещества существует функция состояния, которая называется **уравнением состояния данного вещества**:

График этой функции – термодинамическая поверхность.

$$F(p, v, t) = 0$$

ТЕРМОДИНОМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Термодинамическая система – это тело или совокупность тел, взаимодействующих между собой и окружающей средой.

Термодинамический процесс – это такой процесс, при котором изменяется хотя бы один из параметров состояния термодинамической системы.

Термодинамические процессы бывают равновесными и неравновесными.

В равновесных термодинамических процессах во всех точках термодинамической системы параметры состояния одинаковые.

ТЕРМОДИНОМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Частные случаи термодинамического процесса:

$p = \text{const}$ – изобарный процесс;

$v = \text{const}$ – изохорный процесс;

$T = \text{const}$ – изотермический процесс;

$q = 0$ – адиабатный процесс.

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Теплоёмкость – это количество теплоты, которое нужно подвести к телу для того, чтобы нагреть его на 1К.

Теплоёмкость – это экстенсивное свойство.

Теплоёмкость, отнесённая к количеству вещества, называется **удельной теплоёмкостью**.

Удельная массовая теплоемкость $c, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кгК}} \right]$

Удельная объемная теплоемкость $c', \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3\text{К}} \right]$

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Средняя теплоёмкость – это теплоёмкость, измеренная в интервале температур.

$$c_{1-2} = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1},$$

где q_{1-2} – это количество теплоты, которое нужно подвести к 1 кг тела для того, чтобы нагреть его от T_1 до T_2 .

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Истинная теплоемкость это теплоёмкость при конкретном значении температуры .

$$c_x = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_x, \quad x = const$$

где x - индекс процесса.

Изобарная:

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

Изохорная:

$$c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$$

ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Для газов справедливо: $\frac{c_p}{c_v} = k,$

где k -показатель адиабаты.

$k=1,4$ для двухатомных газов (H_2, N_2, O_2 , воздух)

Уравнение Майера :

$$c_p - c_v = R,$$

где R - газовая постоянная для данного вещества.

Для твердых и жидких тел $c_p = c_v$ (не зависит от вида процесса).

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Внутренняя энергия включает в себя:

- энергию поступательного и вращательного движения молекул,
- внутримолекулярную энергию,
- энергию взаимодействия между молекулами,
- внутриатомную и внутриядерную энергию.

В теплотехнических расчетах используют не абсолютное значение внутренней энергии, а величину её изменения в конкретном процессе.

Внутренняя энергия $U, [\text{Дж}]$

Удельная внутренняя энергия

$$u = \frac{U}{G}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]$$

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Внутренняя энергия – это функция состояния, т.е. её изменение не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием тела.

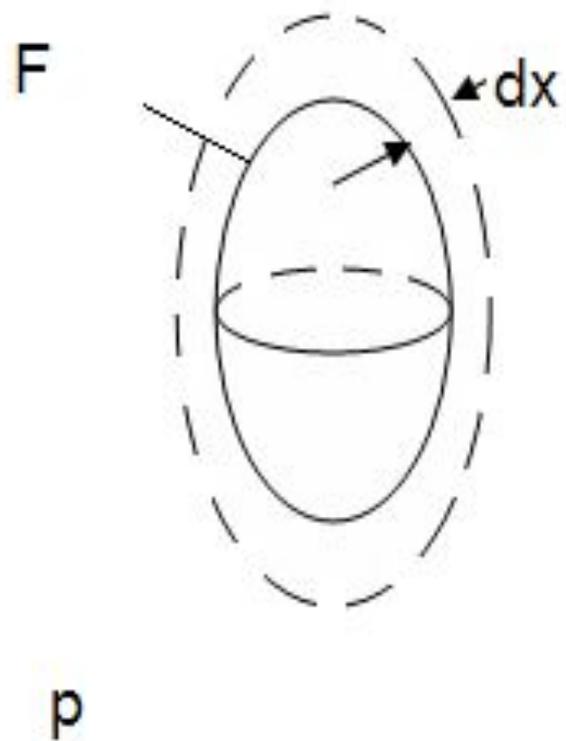
Внутренняя энергия определяется однозначно любой парой параметров состояния:

$$u(p, v)$$

$$u(p, t)$$

$$u(v, t)$$

РАБОТА РАСШИРЕНИЯ



РАБОТА РАСШИРЕНИЯ

F -площадь поверхности данного тела.

Тело помещено в среду с давлением p . Преодолевая это давление, тело расширяется на величину dx .

При этом тело совершило работу расширения:

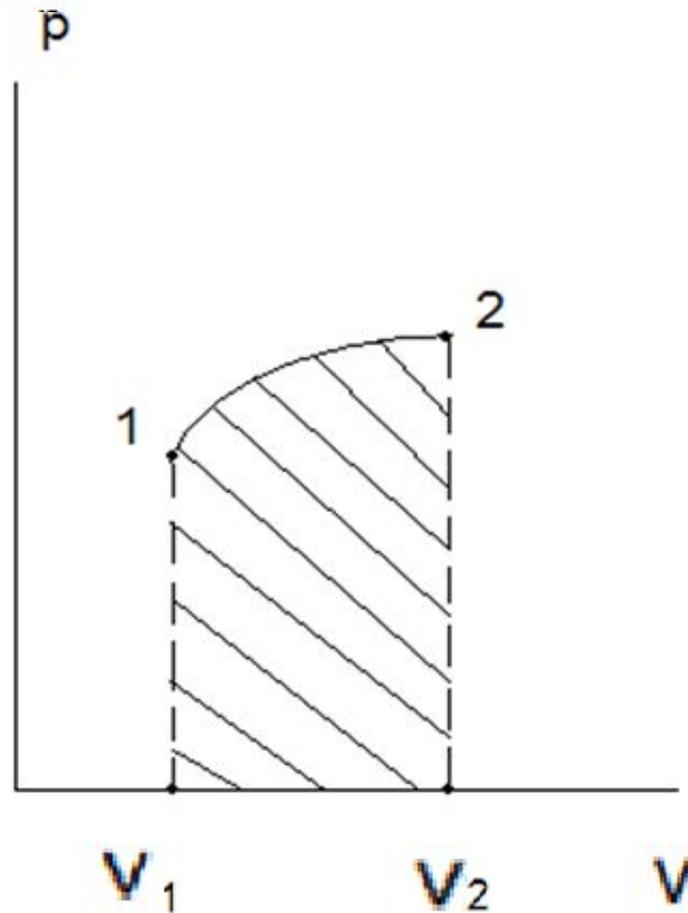
$$dW_{\text{рас}} = Ndx = pFdx = pdV,$$

Удельная работа расширения:

$$dl = \frac{dW_{\text{рас}}}{G} = \frac{pdV}{G} = pdv, \left[\frac{\text{---}}{\text{---}} \right]$$

РАБОТА РАСШИРЕНИЯ

Рабочая диаграмма



РАБОТА РАСШИРЕНИЯ

Тело переходит из состояния 1 в состояние 2.
При этом тело совершает работу расширения

$$l = \int_{1-2} dl = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

ФОРМУЛИРОВКА ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ:

Теплота, подведенная к телу, расходуется на изменение его внутренней энергии и на совершение работы.

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + L_{1-2}, \quad (1)$$

где Q_{1-2} - количество теплоты, подведённой к телу;

ΔU_{1-2} - изменение внутренней энергии тела;

L_{1-2} - работа, совершенная телом

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Правило знаков :

«+» - теплота поводится к телу;

«- » - теплота отводится от тела;

«+» - работа, совершаемая телом;

«- » - работа, совершаемая над телом.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Запишем уравнение (1) первого закона термодинамики:

в удельной форме:

$$q_{1-2} = \Delta u_{1-2} + l_{1-2} \quad (2)$$

в дифференциальной форме:

$$dQ = dU + dL \quad (3)$$

уравнение (2) в дифференциальной форме
(уравнение (3) в удельной форме) :

$$dq = du + dl \quad (4)$$

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если единственным видом работы является работа расширения, то уравнение (4) примет вид:

$$dq = du + pdv$$

при изохорном процессе ($dv=0$)

$$dq = du,$$

т.е. в изохорном процессе вся теплота, подведенная к телу, расходуется на изменение его внутренней энергии. Тогда:

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

ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпия – это функция состояния, определяемая уравнением:

$$I = U + pV, [\text{Дж}]$$

Удельная энтальпия: $i = u + pv, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]$

Величина изменения энтальпии не зависит от пути процесса, т.к. она функция состояния. Ее величина определяется начальным и конечным состоянием тела. Значение энтальпии однозначно определяется любой парой параметров состояния:

$$i(p, v), i(p, T), i(v, T)$$

ЭНТАЛЬПИЯ

Выведем уравнение первого закона термодинамики через энтальпию. $dq = du + dl = du + pdv,$

$$d(pv) = pdv + vdp \Rightarrow$$

$$pdv = d(pv) - vdp$$

Тогда: $dq = du + d(pv) - vdp$

$$dq = d(u + pv) - vdp = di - vdp$$

уравнение первого закона термодинамики,
выраженное через энтальпию:

$$dq = di - vdp$$

ЭНТАЛЬПИЯ

Если изобарный процесс ($dp=0$), то :

$$dq = di,$$

т.е. вся теплота, подведённая к телу, расходуется на изменение его энтальпии. Тогда:

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p$$

Второй закон термодинамики

Обратимыми называются такие процессы, при совершении которых как в прямом, так и в обратном направлении не происходит ни каких остаточных изменений, как в самой системе, так и в окружающей среде, в противном случае процесс будет необратимый.

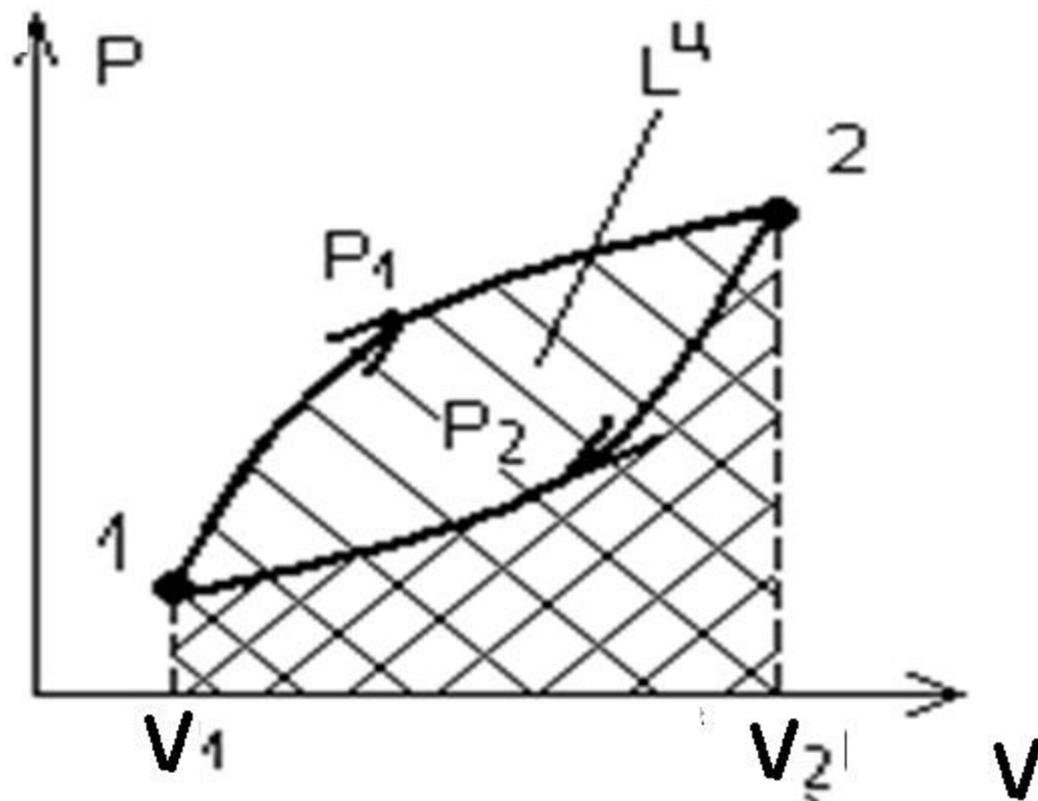
Формулировка второго закона термодинамики в наиболее общей форме:

Все реальные самопроизвольные процессы являются необратимыми.

Частная формулировка Клаузиуса:

Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому.

Понятие о циклах



Понятие о циклах

Тело переходит из состояния 1 в состояние 2. При этом совершается работа расширения, затем тело возвращается в исходное состояние. Таким образом тело совершает круговой процесс - цикл.

Понятие о циклах

Работа расширения: $L_{1-2}^P = \int_{V_1}^{V_2} P dV$

Работа сжатия: $L_{2-1}^C = \int_{V_2}^{V_1} P dV$

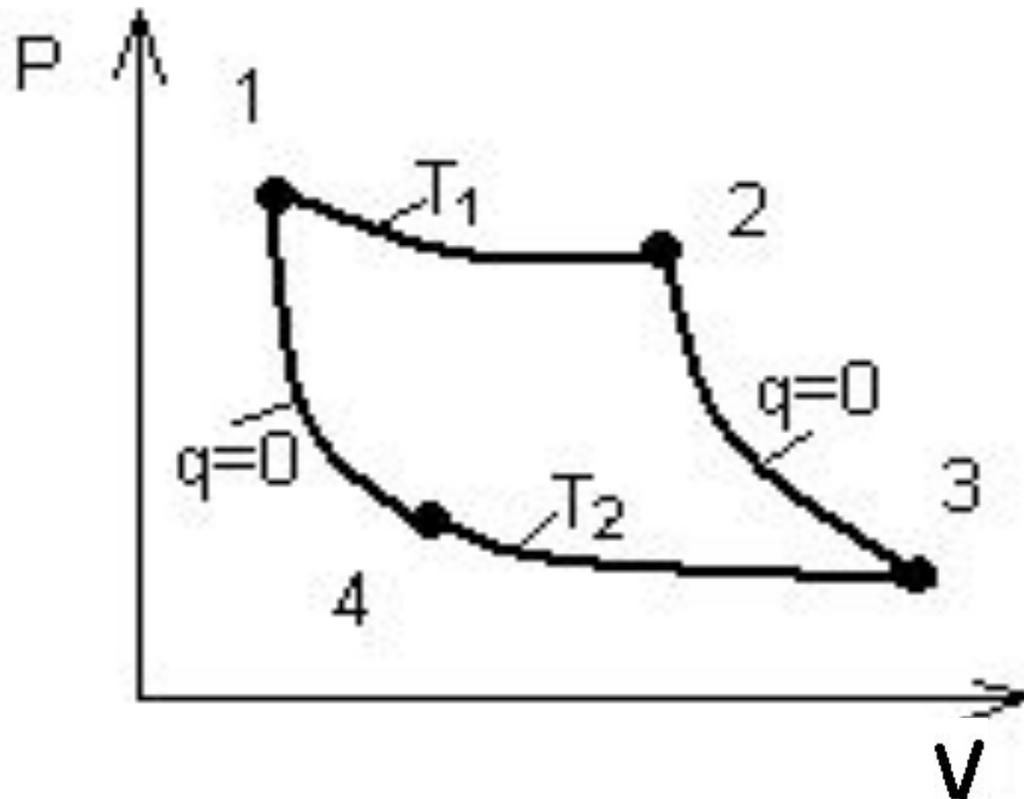
Работа цикла:

$$L^u = L_{1-2}^P + L_{2-1}^C = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_1}^{V_2} p dV \neq 0$$

Уравнение второго закона термодинамики для цикла:

$$Q^u = \int_0^{\Delta U} J^u + L^u \Rightarrow Q^u = L^u$$

Цикл Карно



Цикл Карно

Процессы: 1-2, 3-4 - изотермические,
2-3;4-1 - адиабатные;

1-2 - расширение тела в изотермическом режиме при T_1 , при этом к телу от горячего источника подводится теплота Q_1 , в соответствии со вторым законом термодинамики ($T_2 > T_1$);

2-3 - расширение тела в адиабатном режиме;

3-4 - сжатие тела в изотермическом режиме, при этом от тела к холодному источнику отводится теплота Q_2 , в соответствии со вторым законом термодинамики ($T_1 < T_2$);

4-1 - сжатие тела в адиабатном режиме.

Цикл Карно

Рассмотрим осуществление цикла Карно в обратном направлении.

Процессы:

1-4 - возможен;

4-3 - невозможен, т.к. противоречит второму закону термодинамики, в формулировке Клаузиуса;

3-2- возможен;

2-1- невозможен т.к. противоречит второму закону термодинамики, в формулировке Клаузиуса;

Таким образом цикл Карно в данной постановке является необратимым.

Цикл Карно

Обратимый цикл Карно.

Пусть в процессе 1-2: $T_{\Gamma} = T_1 + \oint_0 dT \Rightarrow T_{\Gamma} = T_1$

- второму закону термодинамики процесс не противоречит.

При совершении процесса 3-4:

$$T_x = T_2 - \oint_0 dT \Rightarrow T_x = T_2$$

- второму закону термодинамики процесс не противоречит.

Цикл Карно

Пусть при совершении цикла в обратном направлении:

$$T_x = T_2 + \oint_0 dT \Rightarrow T_x = T_2$$

$$T_\Gamma = T_1 - \oint_0 dT \Rightarrow T_\Gamma = T_1$$

Таким образом процессы 2-1 и 4-3 уже не противоречат второму закону термодинамики.

Энтропия

Термический КПД цикла определяется формулой:

$$\eta^T = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (1)$$

где Q_1 и Q_2 – количество теплоты, подведенной к телу за время цикла и отведенной от него соответственно.

Энтропия

Можно доказать, что для обратимого цикла Карно термический КПД определяется по формуле:

$$\eta^T = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2)$$

где T_1 и T_2 – температура тела, при изотермическом расширении и изотермическом сжатии.

Энтропия

Формула (1) справедлива для любого цикла

Из (1) и (2) получим:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{1 - 2}{1}$$

Эта формула справедлива только для обратимого цикла Карно.

Энтропия

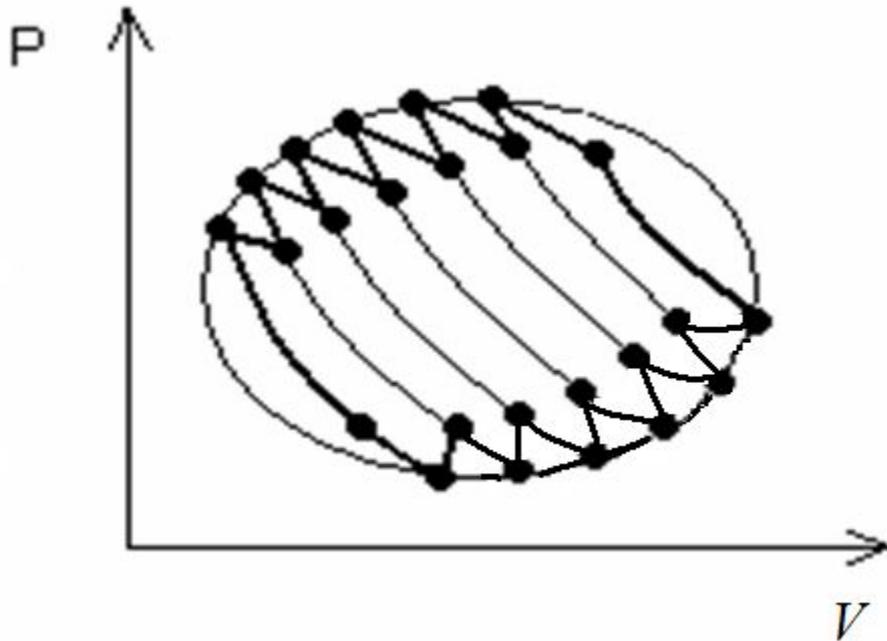
$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

или с учетом правила знаков:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (3)$$

Энтропия

Изобразим реальный цикл произвольной формы и впишем в него обратимые циклы Карно:



Энтропия

В реальный цикл произвольной формы вписали n обратимых циклов Карно с n пар тепловых источников.

Тогда формула (3) примет вид:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (4)$$

Чем больше количество вписанных обратимых циклов Карно, тем в большей степени они заменяют реальный цикл.

Энтропия

Пусть $n \rightarrow \infty$, тогда формула (4) примет вид:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0, \quad (5)$$

т.е. интеграл по замкнутой кривой:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (6)$$

Энтропия

Тогда для любого реального цикла справедлива формула (6). Обозначим подынтегральное выражение:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

где S - энтропия , Дж/К

Энтропия

$\oint \frac{dQ}{T}$ - интеграл Клаузиуса.

$\frac{1}{T}$ - интегрирующий множитель, он превращает функцию процесса в функцию состояния.

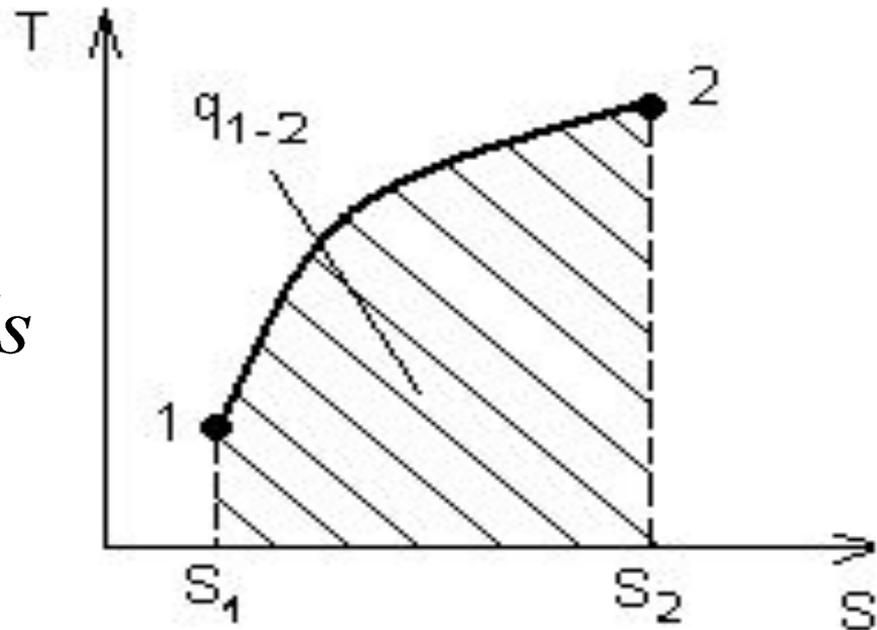
Удельная энтропия:

$$ds = \frac{dq}{T} \Rightarrow dq = Tds$$

Энтропия

Пусть тело переходит из состояния 1 в состояние 2.
Количество теплоты,
подведенное к телу:

$$q_{1-2} = \int_{(1,2)} dq = \int_{s_1}^{s_2} T ds$$



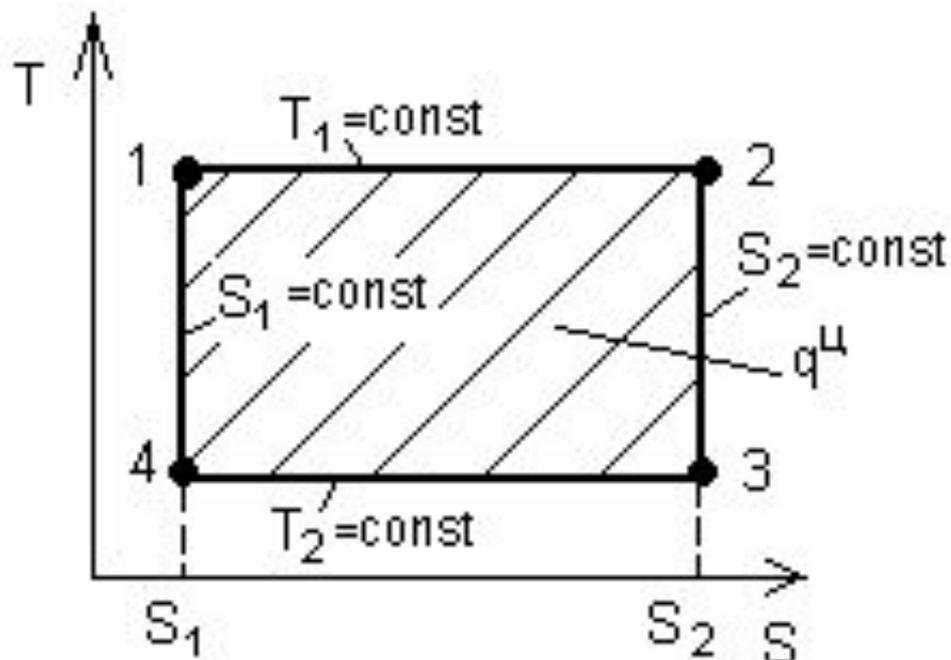
Энтропия

Построим диаграмму цикла Карно в Ts - координатах.

При $q=0$; $Tds=0$.

При $T=const$; $ds=0$.

В адиабатном процессе энтропия не меняется, он является изоэнтропным процессом.



ЭКСЕРГИЯ

Основываясь на втором начале термодинамики, установим количественное соотношение между работой, которая могла бы быть совершена системой при данных внешних условиях в случае протекания в ней равновесных процессов, и действительной работой, производимой в тех же условиях, при неравновесных процессах.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из горячего источника с температурой T_1 , холодного источника (окружающей среды) с температурой T_0 и рабочего тела, совершающего цикл.

ЭКСЕРГИЯ

Работоспособностью (или эксергией) теплоты Q_i , отбираемой от горячего источника с температурой T_i , называется максимальная полезная работа, которая может быть получена за счет этой теплоты при условии, что холодным источником является окружающая среда с температурой T_0 .

ЭКСЕРГИЯ

Из предыдущего ясно, что максимальная полезная работа теплоты Q , представляет собой работу равновесного цикла Карно, осуществляемого в диапазоне температур T_i — T_0 :

$$L^I_{\text{макс}} = \eta_t Q_1,$$

где

$$\eta_t = 1 - T_0 / T_1$$

ЭКСЕРГИЯ

Таким образом, эксергия теплоты Q_1 :

$$L^I_{\text{макс}} = Q_1 (1 - T_0 / T_1),$$

т. е работоспособность теплоты тем больше, чем меньше отношение T_0/T_1 .

При $T_1 = T_0$ она равна нулю.

ЭКСЕРГИЯ

Полезную работу, полученную за счет теплоты Q_1 горячего источника, можно представить в виде:

$$L_1 = Q_1 - Q_2,$$

где Q_2 — теплота, отдаваемая в цикле холодному источнику (окружающей среде) с температурой T_0 .

ЭКСЕРГИЯ

Если через $\Delta S_{хол}$ обозначить приращение энтропии холодного источника, то

$$Q_2 = T_0 \Delta S_{хол},$$

тогда

$$L^I = Q_1 - T_0 \Delta S_{хол}$$

ЭКСЕРГИЯ

Если бы в рассматриваемой изолированной системе протекали только равновесные процессы, то энтропия системы оставалась бы неизменной, а увеличение энтропии холодного источника равнялось бы уменьшению энтропии горячего. В этом случае за счет теплоты Q_1 можно было бы получить максимальную полезную работу:

$$L^I_{\text{макс}} = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{гор}}$$

ЭКСЕРГИЯ

Величина

$$\Delta L = L^I_{\text{макс}} - L^I$$

определяет потерю работы, обусловленную рассеиванием

энергии вследствие неравновесности протекающих в системе процессов.

Чем больше неравновесность процессов, мерой которой, является увеличение энтропии изолированной системы, тем меньше производимая системой работа.