

# Тема № 2. Первый закон термодинамики

## ■ 2.1. ЭНЕРГИЯ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

- Энергия является мерой различных форм движения материи. Увеличение или уменьшение энергии системы означает изменение в ней движения в количественном и качественном отношении.
- Всеобщий закон сохранения и превращения энергии в термодинамике трансформируется в "первое начало" или "первый закон термодинамики".
- В термодинамике полная энергия макросистемы равна

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U ,$$

где  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия системы;  $E_{\text{пот}}$  – потенциальная энергия системы во внешних силовых полях;  $U$  – внутренняя энергия.

- Кинетическая энергия системы, имеющей массу  $m$  и скорость  $w$ , определяется по формуле

$$E_{\text{кин}} = \frac{mw^2}{2} .$$

- Изменение потенциальной энергии системы равно работе, совершаемой над системой при перемещении ее из одного места силового поля в другое.
- Внутренняя энергия – это энергия, заключенная в системе. Она состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия молекул, энергии внутриатомных и внутриядерных движений частиц и др.
- Внутренняя энергия является однозначной функцией внутренних параметров состояния (температуры, давления) и состава системы. Ввиду того, что внутренняя энергия является функцией состояния, то ее изменение  $\Delta U$  не зависит от формы пути процесса, а определяется лишь ее значениями в конечном и начальном состояниях т.е.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

## 2.2. ТЕПЛОТА И РАБОТА

- При протекании термодинамического процесса тела, участвующие в нем, обмениваются между собой энергией. В итоге энергия одних тел возрастает, а других – уменьшается. Передача энергии от одних тел к другим может происходить двумя способами.
- Первый способ передачи энергии представляет собой передачу энергии в форме теплоты. Такая передача энергии происходит между телами, имеющими различную температуру и приведенными в соприкосновение, либо между телами, находящимися на расстоянии, посредством электромагнитных волн (тепловое излучение). При этом передача энергии происходит от более нагретых к менее нагретым телам. Количество энергии, переданное таким способом, называют количеством теплоты.
- Теплота, как и любая энергия, измеряется в Джоулях. Произвольное количество принято обозначать буквой  $Q$ , а удельное (отнесенное к 1 кг) –  $q$ . Подведенная теплота считается положительной, отведенная – отрицательной.

- Второй способ передачи энергии называется передачей энергии в форме работы, а количество переданной энергии называется работой. Передача энергии в этом случае происходит при перемещении всего тела или его части в пространстве. Для передачи энергии этим способом тело должно либо двигаться в силовом поле, либо изменять свой объем под действием внешнего давления.
- Если тело получает энергию в форме работы, то считается, что над этим телом совершается работа. При отдаче телом энергии в форме работы – тело затрачивает работу. Затраченная телом работа считается положительной, а работа, совершенная над телом, – отрицательной. Работа, как и теплота, измеряется в Джоулях. Произвольное количество энергии, переданное в форме работы, обозначается буквой  $L$ , а удельное –  $l$ .
- Таким образом, теплота и работа являются двумя качественно и количественно различными формами передачи энергии от одних тел к другим.
- Работа представляет собой макрофизическую форму передачи энергии, а теплота является совокупностью микрофизических процессов. Передача энергии в виде теплоты происходит на молекулярном уровне без видимого движения тел.

## 2.3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

- Первый закон (первое начало) термодинамики в общем виде представляет собой закон сохранения и превращения энергии. Этот закон налагает строгое условие на все процессы природы, которые при всем их разнообразии ограничены условием сохранения энергии. Дадим несколько формулировок первого закона.
- 1. Все виды энергии могут взаимно превращаться в строго равных друг другу количествах, т.е. энергия не возникает из ничего и не исчезает, а переходит из одного вида в другой. При переходе механической энергии в теплоту ее отношение к соответствующему количеству теплоты называется термическим эквивалентом работы, который равен  $J=L/Q=4,1868$  Дж/кал, если работа измеряется в Джоулях, а теплота в калориях. Если теплота и работа измеряются в одних единицах, то  $J=1$ . Величина, обратная термическому эквиваленту работы, называется механическим эквивалентом теплоты  $A=1/J=Q/L$ .
- 2. Невозможно построить такую периодически действующую машину, с помощью которой можно было бы получить полезную работу без затраты энергии извне, т.е., черпая энергию из ничего. Подобное устройство называется вечным двигателем первого рода, построение и работа которого в соответствии с законом сохранения энергии невозможно.

- 3. *Внутренняя энергия полностью изолированной системы есть величина постоянная. Доказательство этой формулировки будет дано ниже.*

- Некоторое количество теплоты  $Q$ . Эта теплота будет затрачена на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $L$ . Тогда для  $m$  кг массы тела уравнение эквивалентности будет  $Q = \Delta U + L$  , (2.1)*

- где  $Q = mq$ ;  $\Delta U = m\Delta u$ ;  $L = ml$*

- Для одного кг массы ( $m=1$ ) соотношение (2.1) примет вид*

- $$q = \Delta u + l$$

*где  $q$ ,  $\Delta u$ ,  $l$  – удельные количества теплоты, изменения внутренней энергии и работы.*

- Для бесконечно малого процесса

$$dQ = p dv$$

- Соотношение (2.2) представляет собой математическую запись уравнения первого закона термодинамики. Из этого уравнения следует, что теплота, подведенная к рабочему телу, затрачивается на изменение внутренней энергии и на совершение работы.
- Применим к уравнению (2.2) условия полной изоляции, т.е.  $dq=0$  и  $dl=0$  (система не обменивается с окружающей средой ни теплотой, ни работой). Тогда получим  $du=0$  или  $u=const$ , т.к. дифференциал постоянной величины равен нулю. Таким образом, мы доказали, что какие бы процессы не происходили в изолированной системе, ее внутренняя энергия есть величина постоянная.
- Найдем выражение работы через основные параметры состояния (см. рис. 2.2.).
- При бесконечно малом перемещении поршня вправо работа 1 кг газа будет  $dl = pSdr$ , где  $p$  – давление в точке 3;  $S$  – площадь поперечного сечения поршня;  $r$  – перемещение поршня. Так как  $Sdr = dv$ , то

$$\delta q = du + \delta l \quad (2.3).$$

- Из формулы (2.18) следует, что работа есть площадь под элементарным участком процесса 1 – 2. Работа всего процесса 1 – 2 будет равна площади под кривой этого процесса, т.е. площади  $v_1$  1 3 2  $v_2$   $v_1$ .

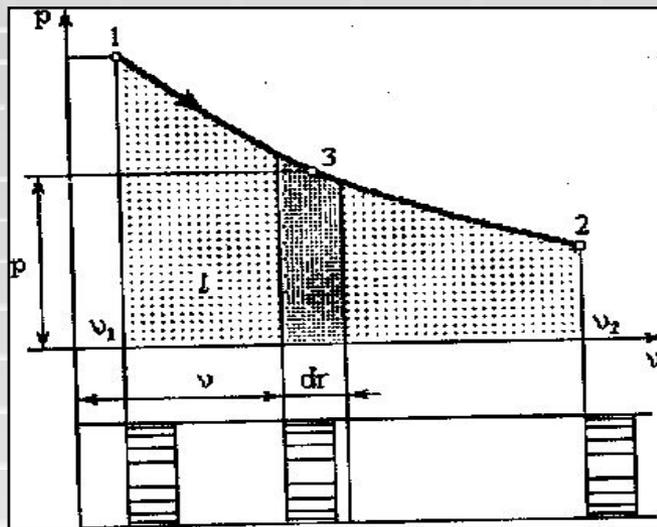


Рис. 2.1

- Для того чтобы найти явное выражение для работы, следует проинтегрировать уравнение (2.3)

$$l = \int_{v_1}^{v_2} \delta l = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (2.4).$$

- Ввиду того, что работа является функцией процесса, а не функцией состояния, то дифференциал  $\delta l$  работы не является полным дифференциалом. В связи с чем некоторые авторы вводят специальное обозначение для бесконечно малого приращения количества работы  $\delta l$  и количества теплоты  $\delta q$ , дифференциал которой также не является полным дифференциалом. Будем придерживаться обозначений, принятых в большинстве учебников по термодинамике.
- С целью упрощения расчетов многих термодинамических процессов У.Гиббсом введена функция  $l$  (для  $m$  кг массы) и  $i$  (для 1 кг), называемая энтальпией. Эта функция вводится по формуле

$$(2.5) \quad l = u + pv$$

- Так как  $u$ ,  $p$  и  $v$  – функции состояния, то энтальпия  $l$  также будет функцией состояния.
- Так как  $u$ ,  $p$  и  $v$  – функции состояния, то энтальпия  $l$  также будет функцией состояния.
- Продифференцируем соотношение (2.5)

$$di = du + pdy + vdp \quad (2.6)$$

Выражая из (2.6)  $Di$  и подставляя в (2.2) с учетом (2.3), получим

$$dq(2.7)di - vdp$$

где  $-vdp = dl_0$  – располагаемая работа.

■ Интегрируя (2.7), находим  $q_{1-2} = i_2 - i_1 - \int_{p_1}^{p_2} vdp$

■ Для вывода формулы располагаемой работы рассмотрим процесс, изображенный на рис. 2.2.

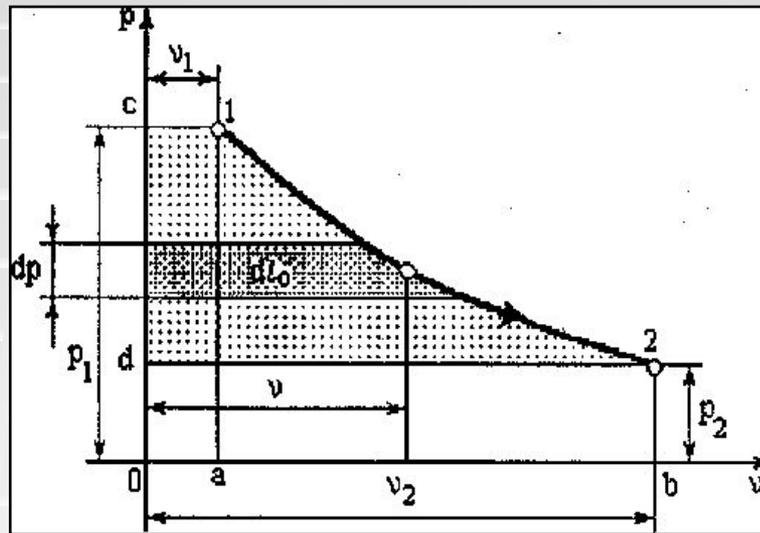


Рис. 2.2

■ Здесь линия с-1 соответствует процессу наполнения цилиндра двигателя рабочим телом.

- Работа, совершаемая внешней средой над рабочим телом, будет равна т.е. площади  $0-с-1-a$ . Эта работа положительна.
- Линия  $1-2$  является процессом расширения рабочего тела. Здесь совершается работа расширения 
$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Линия  $2-d$  соответствует выталкиванию рабочего тела из цилиндра двигателя. Эта работа затрачивается – она отрицательна и равна 
$$l_2 = p_2 v_2$$

- Алгебраическая сумма всех перечисленных выше работ графически равна заштрихованной площади  $с-l-2-d$ , которая и представляет располагаемую работу  $l_0$  с учетом работы поступления и удаления рабочего тела из машины, т.е.

$$l_0 = \text{пл. } с - 1 - 2 - d = \text{пл. } 0 - с - 1 - a + \text{пл. } a - 1 - 2 - b - \text{пл. } 0 - d - 2 - b =$$

$$= p_1 v_1 + \int_{v_1}^{v_2} p dv - p_2 v_2 = l - (p_2 v_2 - p_1 v_1).$$

- Отсюда

$$l = l_0 - p_1 v_1 + p_2 v_2 \quad (2.8)$$

- Полученное уравнение совпадает с уравнением (2.7). Это уравнение представляет вторую математическую форму записи уравнения первого закона термодинамики.
- Если в термодинамическом процессе давление остается постоянным, то уравнение (2.7) примет вид  $dq = di$ .

Или для конечного процесса  $q_{1-2} = i_2 - i_1$ .

- Таким образом, физический смысл энтальпии состоит в том, что в изобарных процессах изменение энтальпии равно количеству теплоты, поглощенной или отданной системой.
- В случае отсутствия теплообмена с окружающей средой (адиабатные процессы,  $dq = 0$ ) уравнение (2.7) будет

$$dl_0 = di, \text{ или } l_0 = i_2 - i_1$$

Следовательно, при  $dq = 0$  располагаемая работа равна разности энтальпий начала и конца процесса.

- Энтальпия идеального газа, также как и внутренняя энергия, является функцией только температуры и не зависит от объема и давления, т.к. отсутствуют силы взаимодействия между молекулами.

$$i = u(T) + pv = u(T) + RT$$

## 2.4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

- Теплоемкостью называется количество теплоты, которое нужно подвести к телу или отнять от него для изменения температуры тела на 1°C. Теплоемкость вычисляется по формуле

$$C = \frac{dQ}{dT}, \text{ Дж/К}, \quad (2.10)$$

- В зависимости от количественной единицы вещества, к которому подводится теплота, различают:
- удельную массовую теплоемкость  $c_x$  [Дж/(кг·К)];
- удельную объемную теплоемкость  $c'_x$  [Дж/(м<sup>3</sup>·К)] и
- удельную мольную теплоемкость  $c_s$  [Дж/(моль·К)].
- Удельная теплоемкость  $c_x$  равна отношению теплоемкости однородного тела к его массе

$$c_x = C/m \quad .$$

- Таким образом, удельная массовая теплоемкость – это теплоемкость единицы массы вещества (1кг).

- Таким образом, удельная массовая теплоемкость – это теплоемкость единицы массы вещества (1кг).
- Объемной теплоемкостью  $c'_x$  называется отношение теплоемкости тела к его объему при нормальных физических условиях ( $p_0 = 101325$  Па,  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ).

$$c'_x = C/V = c\rho$$

- Таким образом, объемная теплоемкость – это теплоемкость количества вещества, занимающего при нормальных физических условиях единицу объема (1 м<sup>3</sup>).
- В ряде случаев за единицу количества вещества удобно принимать такое его количество, которое равно молекулярному весу  $m$  этого вещества. В этом случае пользуются молярной или молярной теплоемкостью  $c_m$

$$c_m = \mu c_x$$

где  $m$  – молекулярный вес.

- Теплоемкость зависит от характера процесса. В термодинамике большие значения имеют теплоемкости при постоянном объеме  $c_v$  и постоянном давлении  $c_p$ , определяемые по формулам

$$c_v = dq_v / dT$$

$$c_p = dq_p / dT \quad (2.12)$$

- Эти теплоемкости находятся в виде отношения количества теплоты, переданной в процессе при постоянном объеме или давлении, к изменению температуры тела.

- Из уравнения первого закона термодинамики  $dq = du + pdv$  следует, что при постоянном объеме ( $dv=0$ )

$$(dq)_v = du$$

- Подставляя (2.13) в (2.11), получим

$$c_v = \left( \frac{du}{dT} \right)_v \quad (2.14)$$

- Учитывая (2.14), (2.13) примет вид  $dq_v = du = c_v dT$

- При  $c_v = \text{const}$   $q_{1-2,v} = u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1)$

- Изменение внутренней энергии идеального газа в процессе при постоянном объеме равно произведению теплоемкости  $c_v$  на разность температур тела в конце и начале процесса.

- Массовые теплоемкости при постоянных давлении и объеме связаны между собой соотношением, которое называется уравнением Майера

$$c_p - c_v = R = \frac{8,314}{\mu}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}. \quad (2.15)$$

- Из уравнения первого закона термодинамики вида  $dq = di - vdp$  в процессе при постоянном давлении ( $dp=0$ ) получим

- Подставляя (2.16) в (2.12), находим

$$c_p = \left( \frac{di}{dT} \right)_p$$

- В термодинамике большое значение имеет отношение теплоемкостей

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.17)$$

- где  $k$  – показатель адиабаты ( $k \approx 1,67$  – для одноатомных,  $k \approx 1,4$  – для двухатомных,  $k \approx 1,29$  – для трехатомных газов).
- Величина  $k$  зависит от температуры. Из (2.18) с учетом уравнения

Майера  $c_p - c_v = R$  получим

$$k = 1 + \frac{R}{c_v} \quad (2.18)$$

- или для одного моля

$$k = 1 + \frac{8,314}{\mu c_v}$$

- Так как с увеличением температуры газа  $\kappa$  увеличивается, то величина  $k$  уменьшается, приближаясь к единице, но оставаясь всегда больше ее.

- Зная величину  $k$ , из (2.18) можно определить величину

- теплоемкости при постоянном объеме 
$$c_v = \frac{R}{k - 1}$$

- Так как  $c_p = \kappa c_v$ , то 
$$c_p = \frac{k}{k - 1} R$$

- Так как теплоемкость идеального газа зависит от температуры, а реального газа и от давления, то в технической термодинамике различают истинную и среднюю теплоемкость.

- Теплоемкость, определяемая отношением элементарного количества теплоты, сообщаемой термодинамической системе к бесконечно малой разности температур, называется истинной теплоемкостью  $C = dQ/dT$ .

- Истинные теплоемкости реальных газов можно выразить в виде суммы двух слагаемых 
$$C = C_0 + \Delta C$$
 (2.19)

- где  $C_0$  – теплоемкость данного газа в разреженном состоянии (при  $p \rightarrow 0$  или  $v \rightarrow \infty$ ) и зависит только от температуры.  $\Delta C$  – определяет зависимость теплоемкости от давления или удельного объема.

- Температурная зависимость теплоемкости приближенно может быть представлена в виде полинома третьей степени от температуры  $C_0 = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3$

где  $a_0, a_1, a_2$  и  $a_3$  – коэффициенты аппроксимации.

- В практических расчетах при определении количества теплоты обычно применяют так называемые средние теплоемкости.
- Средней удельной теплоемкостью  $\bar{c}$  данного процесса в интервале температур от  $t_1$  до  $t_2$  называют отношение количества теплоты  $q_{1-2}$ , переданного в процессе, к конечной разности температур  $t_2 - t_1$

$$(2.20) \quad \bar{c} = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1}$$

- Количество теплоты, переданное в процессе, находится по формуле

$$(2.21) \quad q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} c dT$$

- где  $c$  – истинная удельная теплоемкость.
- Формула (2.20) с учетом (2.21) примет вид

$$\bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c dT$$

- При расчетах тепловых установок приходится иметь дело со смесями газов, а в таблицах приводятся теплоемкости только для отдельных идеальных газов, в связи с чем необходимо уметь определять теплоемкость газовой смеси. Если смесь газов задана массовыми долями, то удельная теплоемкость смеси определяется по формулам

$$c_{vсм} = \sum_{i=1}^n g_i c_{vi} ; \quad c_{pсм} = \sum_{i=1}^n g_i c_{pi} .$$

где  $g_i$ , ( $i=1, 2, \dots$ ) – массовые доли каждого газа, входящего в состав газовой смеси.

- Если смесь задана объемными долями  $r_i$ , ( $i=1, 2, \dots$ ), то объемная теплоемкость смеси будет определяться по формулам

$$c'_{vсм} = \sum_{i=1}^n g_i c'_{vi} ; \quad c'_{pсм} = \sum_{i=1}^n g_i c'_{pi} ,$$

где  $c'_{vi}$ ,  $c'_{pi}$  – объемные теплоемкости каждого газа.