

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 ΔU 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 ΔU 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 , Δu , l – удельные количества теплоты, изменения внутренней энергии и работы.

- Для бесконечно малого процесса

$$dl \stackrel{(2.2)}{=} p dv$$

- 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 $u=\text{const}$, 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 $dl = p S dr$, где p – давление в точке 3; S – площадь поперечного сечения поршня; r – перемещение поршня. Так как $S dr = dv$, 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 $v_1 1 3 2 v_2 v_1$.

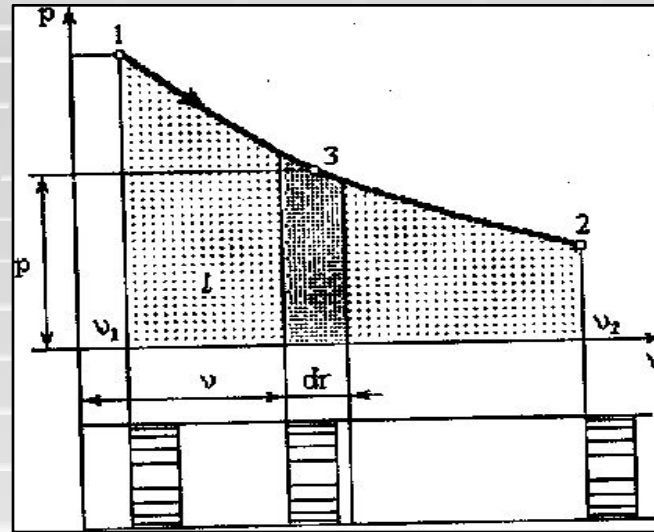


Рис. 2.1

- 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 δl работы не является полным дифференциалом. В связи с чем некоторые авторы вводят специальное обозначение для бесконечно малого приращения количества работы δl и количества теплоты δq , 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)

$$di = du + p_{(2.6)} dv + v dp$$

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.

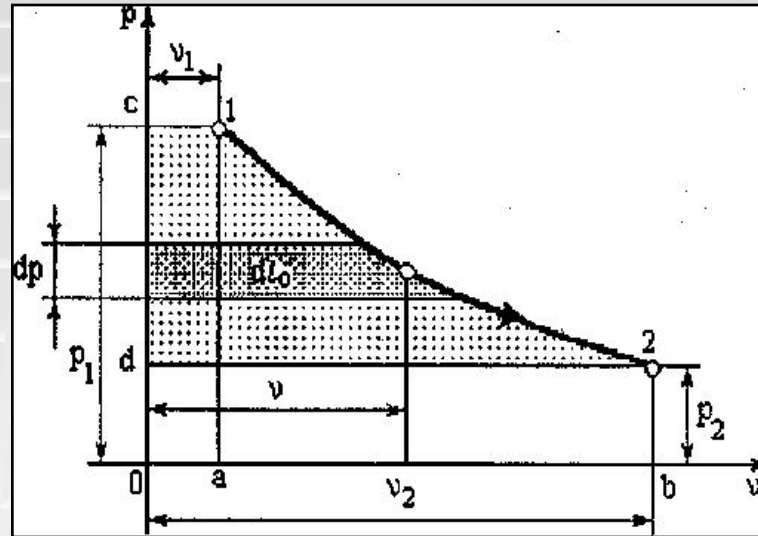


Рис. 2.2

- 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–а. 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.

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

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

- 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/(м³·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 м³).
- В ряде случаев за единицу количества вещества удобно принимать такое его количество, которое равно молекулярному весу m этого вещества. В этом случае пользуются мольной или молярной теплоемкостью c_m

$$c_\mu = \mu c_x$$

где m – молекулярный вес.

- Теплоемкость зависит от характера процесса. В термодинамике большое значение 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 $dq = du + p dv$ следует, что при постоянном объеме ($dv=0$)

$$(dq_v) = du$$
- Подставляя (2.13) в (2.11), получим

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

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

- 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

$$k = c_p / c_v$$

- 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 c_v 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 $c_p = kc_v$, 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
$$C = C_0 + \Delta C \quad (2.19)$$
- где C_0 – теплоемкость данного газа в разреженном состоянии (при $p \rightarrow 0$ или $v \rightarrow \infty$) и зависит только от температуры. ΔC – 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

$$q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} c dT$$

- 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 g_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.