



**Физико-технический  
институт**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



## Лекция 3. Первый закон термодинамики



Пусть газ, заключенный в цилиндре с неподвижным поршнем, получает из окружающей среды теплоту  $Q$  (рис. 1, а) путем электрического нагрева в течение малого промежутка времени. В объеме газа возникнут неоднородности температуры и плотности, начнется движение рабочего тела (газа) – равновесие нарушится. Чем больше теплоты будет подведено в единицу времени, тем значительнее будет отклонение от неравновесного состояния от равновесного. Через некоторое время после окончания подвода теплоты газ самопроизвольно вернется в состояние равновесия.

Рассмотрим явление нарушения равновесия в результате подвода к газу работы (рис. 1, б).

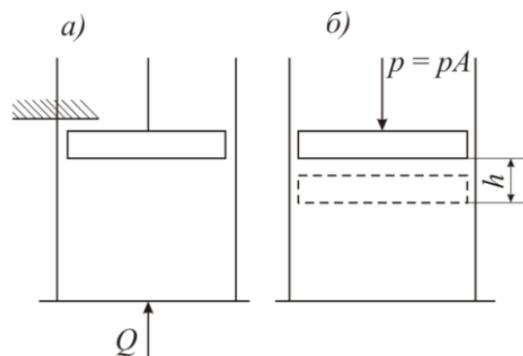


Рис. 1. Схемы взаимодействия среды и тела путем подвода а – теплоты; б – работы.



Пусть в течение малого промежутка времени поршень под действием силы  $P = p \cdot A$  переместится на величину  $h$ , т.е. к газу от окружающей среды подведена работа в количестве  $L = p \cdot A \cdot h = p \cdot dV$ . Чем больше будет работа, затраченная на сжатие газа в единицу времени, тем значительнее будет отклонение неравновесного состояния от равновесного. Через некоторое время газ самопроизвольно вернется в состояние равновесия. Наряду с понятиями равновесного и неравновесного состояний в термодинамике используют понятия **обратимого** и **необратимого** процесса.

Обратимость процесса состоит в том, что он может протекать в прямом и обратном направлениях так, что среда и рабочее тело проходят через одни и те же состояния. Обратимый процесс в обратном направлении восстанавливает первоначальное состояние среды и тела. Необратимый процесс в прямом направлении не восстанавливает первоначальное состояние среды и тела.



Теплоемкость – важная физическая величина, с помощью которой можно определить количество теплоты, подведенное (отведенное) к термодинамическому телу, изменение внутренней энергии тела. Теплоемкость можно определить также методами молекулярно-кинетической теории газов и квантовой механики. Данные методы не нашли широкого распространения. Обычно в инженерных расчетах используют экспериментальные значения теплоемкостей веществ.



Производная от количества теплоты по температуре в каком-либо термодинамическом процессе называется теплоемкостью (Дж/К):

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1)$$

Отношение теплоемкости вещества к его массе называют удельной (массовой) теплоемкостью (Дж/(кг·К)).

Объемной теплоемкостью  $c'$  (Дж/(м<sup>3</sup>·К)) называют отношение теплоемкости тела к его объему при нормальных условиях.

Молярной теплоемкостью  $\mu c$  (Дж/(моль·К)) называют величину, равную произведению массовой теплоемкости на молярную массу данного вещества.

Связь между теплоемкостями можно представить в виде:

$$c' = \rho c; \quad c = \mu c / 22,4,$$

где  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) – плотность вещества при нормальных условиях, 22,4 м<sup>3</sup>/моль – объем количества вещества 1 моль при нормальных условиях.



Рассмотрим зависимость теплоемкости от характера процесса. Массовую теплоемкость можно представить в виде:

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{du + dl}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{dl}{dT}. \quad (2)$$

Величина  $dl/dT$  представляет собой удельную работу, которая зависит от характера процесса.

Рассмотрим два случая нагрева идеального газа:

- при постоянном объеме:  $v = \text{const}$ ;
- при постоянном давлении:  $p = \text{const}$ .

Обозначим теплоемкости для этих процессов соответственно  $c_v$  и  $c_p$ .



Для процесса  $v = \text{const}$  (2) примет вид  $c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$ . А т.к. внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то можно записать

$$c_v = du/dT; \quad (3)$$

т.к.  $dl = pdv$ , то при  $v = \text{const}$  второй член правой части (2) будет равен нулю.

Из (3) следует, что изменение внутренней энергии в любом процессе идеального газа можно определить как

$$du = c_v dT. \quad (4)$$

Для процесса  $p = \text{const}$  идеального газа (2) примет вид:

$$\frac{dq}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{RdT}{dT}; \quad (5)$$

т.к. при  $p = \text{const}$  из  $pv = RT$ , дифференцируя, получаем  $pdv = RdT$ .



Для процесса  $p = \text{const}$  теплоту можно представить в форме  $dq_p = c_p dT$ , тогда с учетом этого (5) можно представить в виде:

$$\frac{dq_p}{dT} = \frac{c_p dT}{dT} = \frac{c_v dT}{dT} + R,$$

откуда

$$c_p = c_v + R,$$

или

$$c_p - c_v = R. \quad (6)$$

Значение газовой постоянной  $R > 0$ , поэтому из (6) следует, что  $c_p > c_v$ .

В процессе  $v = \text{const}$  для нагревания 1 кг газа на один градус требуется  $c_v$  Дж теплоты, которая вся идет на увеличение внутренней энергии.

В процессе  $p = \text{const}$  для нагревания 1 кг газа на один градус требуется  $c_p$  Дж теплоты, из которых  $c_v$  Дж идет на увеличение внутренней энергии, а  $(c_p - c_v)$  Дж или  $R$  Дж – на совершение работы.



Из этого следует, что газовая постоянная  $R$  есть работа 1 кг газа при изменении его температуры на один градус в процессе постоянного давления. Разность теплоемкостей идеальных газов ( $pV = RT$ ) – величина постоянная, поэтому достаточно определить только одну из теплоемкостей  $c_p$  или  $c_v$ , а другую можно найти из (6).

Умножим все члены (6) на молярную массу, в результате получим:

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R = R_\mu = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}). \quad (7)$$

В правой части уравнения (7) произведение  $\mu R$  представляет собой универсальную газовую постоянную  $R_\mu$ , поэтому разность всех молярных теплоемкостей есть величина постоянная и одинаковая для всех идеальных газов.



Теплоемкость идеального газа зависит от температуры, а реального и от давления, поэтому различают истинную и среднюю теплоемкости.

Производная от количества теплоты, подводимого к телу в процессе нагрева, по его температуре является истинной теплоемкостью (будем использовать удельные величины):

$$c = dq/dt,$$

откуда

$$dq = c dt \quad (9)$$

и для процесса с произвольным изменением температуры

$$q = \int_1^2 c dt. \quad (10)$$

Количество теплоты можно определить, если известна зависимость  $c = f(t)$ , если для простоты принять  $c = \text{const}$ , то из уравнения (10) получим

$$q = c(t_2 - t_1). \quad (11)$$



Однако при условии  $c = \text{const}$  точность определения по (11) может оказаться низкой. Поэтому в практических расчетах для определения количества теплоты по формуле (11) в нее подставляют среднее значение теплоемкости для диапазона температур  $t_1$  и  $t_2$ .

Средней теплоемкостью данного процесса в интервале температур от  $t_1$  до  $t_2$  называют соотношение

$$c|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1,2}}{t_2 - t_1} \quad (12)$$

количества теплоты  $q_{1,2}$  к разности температур  $t_2 - t_1$ .

Теплоемкость  $c|_{t_1}^{t_2}$  определяют по таблицам экспериментальных значений, которые составлены для большинства веществ.



Формула для определения средней теплоемкости вещества в произвольном диапазоне изменения температур от  $t_1$  до  $t_2$  на основании (12) и рис. 3.1 (экспериментальные результаты) имеет вид

$$c|_{t_1}^{t_2} = \frac{q}{t_2 - t_1} = \frac{c|_0^{t_2} t_2 - c|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \quad (13)$$

Если из таблиц известны средние теплоемкости  $c|_0^{t_2}$  и  $c|_0^{t_1}$ , то по (13) можно определить теплоту, подведенную (отведенную) к данному веществу. Обычно в таблицах даются средние значения молярных теплоемкостей для процесса  $p = \text{const}$ .

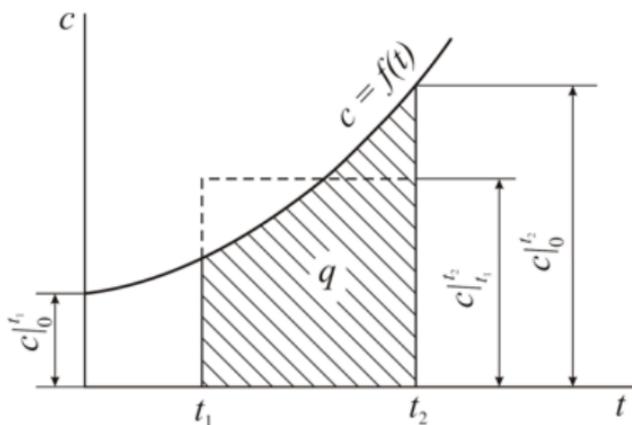


Рис. 3.1. К определению средней теплоемкости по формуле (13).



При расчете тепловых двигателей, компрессоров, теплообменников и т.п. приходится определять количество теплоты  $q_{1-2}$ , подведенное (отведенное) к смесям газов. Для определения  $q_{1-2}$  можно воспользоваться уравнением (10), если известна теплоемкость заданной смеси газов  $\bar{c}_{см}$ .

Если состав смеси задан массовыми долями, то массовую теплоемкость смеси можно определить по формуле

$$c_{см} = g_1 c_1 + g_2 c_2 + \dots + g_n c_n, \quad (14)$$

где  $g_1, g_2, \dots, g_n$ ;  $c_1, c_2, \dots, c_n$  – соответственно массовые доли и теплоемкости компонентов газов, входящих в смесь.

Если объем задан объемными долями, то ее объемную или молярную теплоемкость можно определить по формулам:

$$c'_{см} = r_1 c'_1 + r_2 c'_2 + \dots + r_n c'_n, \quad (15)$$

где  $r_1, r_2, \dots, r_n$ ;  $c'_1, c'_2, \dots, c'_n$  – соответственно объемные доли и объемные теплоемкости компонентов газов, входящих в смесь;

$$\mu c_{см} = r_1 \mu_1 c_1 + r_2 \mu_2 c_2 + \dots + r_n \mu_n c_n, \quad (16)$$

где  $r_1, r_2, \dots, r_n$ ;  $\mu_1 c_1, \mu_2 c_2, \dots, \mu_n c_n$  – соответственно объемные доли и молярные теплоемкости компонентов газов, входящих в смесь.



## Отношение

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\mu c_p}{\mu c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} \quad (17)$$

широко используется в термодинамике.

Величина  $k$  принимает различные значения для одно- (число степеней свободы молекулы  $i = 3$ ), двух- ( $i = 5$ ), трех- ( $i = 6$ ) и многоатомных ( $i = 6$ ) идеальных газов.

Представим отношение (17) в следующей форме (см. определение значений теплоемкости согласно МКТ):

$$k = \frac{\mu c_p}{\mu c_v} = \frac{\mu c_v}{\mu c_v} + \frac{8,314}{4,16i} = 1 + \frac{2}{i}, \text{ или } k = 1 + \frac{2}{i}. \quad (18)$$

На основании (18) получим для одно-, двух- и трехатомных идеальных газов соответственно следующие значения:  $k = 5/3 = 1,667$ ;  $k = 7/5 = 1,4$ ;  $k = 4/3 = 1,333$ .



Формула (18) получена в рамках классической кинетической теории газов в результате допущений, упрощающих реальную физическую обстановку. Для идеальных газов значения  $k$  будут совпадать с приведенными, но т.к. теплоемкости всех реальных газов зависят от температуры, то экспериментальные значения  $k$  будут значительно отличаться от приведенных выше.

Можно получить формулы для вычисления теплоемкости идеального газа, используя (6) и (17), следующим образом:

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v},$$

откуда

$$c_v = \frac{R}{k-1}, \quad (19)$$

а т.к.  $c_p = kc_v$ , то

$$c_p = \frac{k}{k-1} R. \quad (20)$$

Если значение  $k$  известно, то по формулам (19) и (20) можно вычислить значения теплоемкостей реальных газов.