

## Глава 2. Первый закон термодинамики

- 2.1. Теплота. Опыт Джоуля. Эквивалентность теплоты и работы
- 2.2. Закон сохранения и превращения энергии.
- 2.3. Внутренняя энергия и внешняя работа
- 2.4. Уравнение первого закона термодинамики
- 2.5. Энталпия
- 2.6. Уравнение первого закона термодинамики для потока

предыдущая глава

следующая глава

## ГЛАВА ВТОРАЯ

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

к оглавлению Главы 2

### 2.1. Теплота. Опыт Джоуля. Эквивалентность теплоты и работы

Теплота — одно из наиболее важных понятий термодинамики. По своему существу понятие теплоты близко к понятию работы. И то и другое — и теплота и работа — являются формами передачи энергии. Поэтому не имеет смысла говорить, что тело обладает каким-то запасом теплоты или работы. Можно лишь констатировать, что телу сообщена (или от тела отнята) определенная теплота или определенная работа.

Различие между теплотой и работой состоит в том, что они являются *различными формами передачи энергии*. Теплота представляет собой такую форму передачи энергии, которая определяется либо непосредственным контактом между телами (теплопроводность, конвекция), либо лучистым переносом энергии. Работа представляет собой иной механизм передачи энергии. В случае механической работы обязательно имеет место *изменение объема тела*.

Принято считать, что подвод теплоты связан с повышением температуры тела, определяемой энергией микрочастиц тела. В большинстве случаев так действительно и бывает. Но, как мы увидим в дальнейшем, бывает, что несмотря на подвод к телу теплоты его температура понижается. Все зависит от баланса энергии, подводимой к телу и отводимой от него. В частном, но наиболее распространенном случае изменение температуры тела определяется соотношением теплоты и механической работы, переданных телу и отнятых от него.

В ходе развития науки представления о теплоте изменялись. Со времен Аристотеля господствовало представление о том, что теплота является одним из «первичных качеств», присущих материи, причем каждому из тел это «первичное качество» присуще в различной мере. Уже в XVII в. в трудах Р. Декарта и Ф. Бэкона содержатся попытки связать представление о теплоте с движением частиц, из которых состоит тело. В XVIII в. в связи с широким развитием калориметрии в науку прочно вошло представление о так называемом теплороде (флогистоне) — особой невязкой и невидимой жидкости, переходящей от более нагретых тел к менее нагретым при их соприкосновении; повышение температуры тела объяснялось увеличением содержания теплорода в теле. Следует заметить, что еще в 1760 г. М.В. Ломоносов отвергал теорию теплорода, постулируя представление о теплоте как о форме движения частиц.

В конце XVIII в. появляются работы, опровергающие теорию теплорода. Одной из первых работ в этой области был эксперимент, выполненный английским ученым Б. Румфордом в 1798 г. В эксперименте Румфорда к внутренней поверхности орудийного ствола, вращавшегося вокруг своей оси, был прижат тупой резец. Румфорд обнаружил, что в результате трения резца о ствол температура ствола возрастила вследствие выделения теплоты. При этом было установлено, что теплота в этом опыте может выделяться столь долго, сколь долго вращается орудийный ствол. Анализируя результаты своих опытов, Румфорд сделал вывод о том, что «если изолированное тело или система тел способны без ограничения производить теплоту, то она (теплота) не может быть материальной субстанцией», и что «только движение в состоянии обеспечить непрерывное возбуждение и распространение тепла в наших опытах». Одновременно с работой Румфорда сильный удар по теории теплорода нанесли опыты другого английского ученого, Г. Дэви, показавшего, что два куска льда, жира или воска можно расплавить простым трением друг о друга, без соприкосновения с каким-либо более нагретым телом.

В 1844—1854 гг. английский физик Д. Джоуль провел опыты, которым было суждено сыграть большую роль в науке. Цель, которую поставил перед собой Джоуль, состояла в том, чтобы установить соотношение между работой, затрачиваемой при выделении теплоты, и количеством выделившейся теплоты. Схема опыта Джоуля была следующей (рис. 2.1). В теплоизолированный медный сосуд  $1$ , заполненный водой, погружена мешалка  $2$ , снабженная лопатками. К стенкам сосуда также прикреплены лопатки  $3$ , затрудняющие движение воды при вращении мешалки. Мешалка приводится во вращение посредством опускания связанного с ней тросом через блок  $5$  груза  $4$  весом  $G$ . При опускании на высоту  $\Delta z$  работа, производимая грузом (и, следовательно, мешалкой), равняется убыли потенциальной энергии груза  $G\Delta z$ . Теплота, выделившаяся в сосуде с водой, вычисляется по повышению температуры воды, измеряемой термометром.

Следует заметить, что еще до того, как была окончательно установлена природа теплоты, удалось разработать достаточно точные методы измерения теплоты (калориметрия). Масса воды была заранее измерена. Учитывалось поглощение теплоты стенками сосуда, лопатками и мешалкой. Теплоемкость воды и металла была известна. В результате серии тщательно поставленных опытов Джоуль установил, что между затраченной работой  $L$  и количеством полученной теплоты  $Q$  существует прямая пропорциональность:

$$Q = AL, \quad (2.1)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности. Джоуль нашел, что коэффициент пропорциональности  $A$  всегда сохраняет одно и то же значение независимо от способа получения теплоты, вида работы, температуры тела и т.д.

Иными словами, Джоуль установил, что при затрате одного и того же количества работы выделяется всегда одно и то же количество теплоты. Таким образом, было показано, что количество полученной теплоты эквивалентно количеству затраченной работы; понятно, что это соотношение справедливо и при совершении работы за счет затраты теплоты.

По результатам своих измерений Джоуль вычислил величину  $A$ , которая носит наименование теплового эквивалента работы, и  $J$  — механического эквивалента теплоты:

$$A = 0,002345 \text{ ккал}/(\text{кгс} \cdot \text{м})$$

и

$$J = 427 \text{ кгс} \cdot \text{м}/\text{ккал};$$

очевидно, что  $J = 1/A$ .

Впоследствии значения  $A$  и  $J$ , полученные Джоулем, были несколько уточнены; в соответствии с результатами наиболее точных современных измерений

$$J = 426,935 \text{ кгс} \cdot \text{м}/\text{ккал}.$$

Как уже отмечалось, достаточно точные методы измерения теплоты (калориметрия) были разработаны еще в XVIII в., т.е. задолго до окончательного выяснения природы теплоты, на основе использования представлений о температуре и теплоемкости тела. В свое время наиболее часто употребляемой единицей измерения теплоты была *калория*, которую определяли как количество теплоты, необходимой для нагрева 1 г воды на  $1^{\circ}\text{C}$  (соответственно *килокалория*, ккал, — это количество теплоты, необходимой для нагрева 1 кг воды на  $1^{\circ}\text{C}$ ). Однако впоследствии было обнаружено, что теплоемкость воды несколько изменяется с температурой и поэтому при разных температурах для нагрева 1 г воды на  $1^{\circ}\text{C}$  требуются различные количества теплоты;

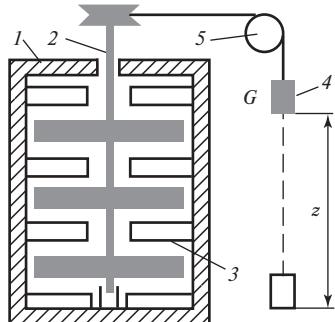


Рис. 2.1

Таблица 2.1. Соотношения между единицами работы и теплоты

Единицы	Дж	эрг	$\text{кгс} \cdot \text{м}$	ккал	$\text{kVt} \cdot \text{ч}$
1 Дж	1	$10^7$	0,101972	$2,38846 \cdot 10^{-4}$	$2,7778 \cdot 10^{-7}$
1 эрг	$10^{-7}$	1	$10,1972 \cdot 10^{-9}$	$23,8846 \cdot 10^{-12}$	$27,778 \cdot 10^{-15}$
1 $\text{кгс} \cdot \text{м}$	9,80665	$98,0665 \cdot 10^6$	1	$2,34228 \cdot 10^{-3}$	$2,72407 \cdot 10^{-6}$
1 ккал	4186,8	$41,868 \cdot 10^9$	426,935	1	$1,163 \cdot 10^{-3}$
1 $\text{kVt} \cdot \text{ч}$	$3,6 \cdot 10^6$	$36 \cdot 10^{12}$	367 098	859,845	1

в этой связи потребовалось уточнить понятие калории, и была введена так называемая 15-градусная калория — количество теплоты, расходуемой на нагревание воды от 14,5 до 15,5 °С. В настоящее время для измерения количества теплоты и работы могут применяться различные единицы, соотношение между которыми приведено в табл. 2.1. Наиболее удобной для практического использования единицей является джоуль; ранее часто употреблялась международная (интернациональная) калория (1 кал<sub>инт</sub> = 4,1868 Дж). Употреблялись также так называемая термохимическая калория (1 кал<sub>тх</sub> = 4,1840 Дж) и упомянутая выше 15-градусная калория (1 кал<sub>15°</sub> = 4,1858 Дж).

Вскоре после опытов Джоуля была разработана молекулярно-кинетическая теория вещества, в соответствии с которой теплота является энергией хаотического теплового движения микрочастиц, составляющих тело.

Как правило, для упрощения обозначений в термодинамических уравнениях не используют коэффициенты  $A$  и  $J$  — теплоту и работу измеряют в одинаковых единицах.

к оглавлению Главы 2

## 2.2. Закон сохранения и превращения энергии

Закон сохранения и превращения энергии является фундаментальным законом природы, имеющим всеобщий характер. Этот закон гласит: *энергия не исчезает и не возникает вновь, она лишь переходит из одного вида в другой в различных физических и химических процессах*. Иными словами, для любой изолированной системы (т.е. такой термодинамической системы, которая не обменивается с окружающей средой ни теплотой, ни работой, ни веществом) количество энергии, заключенной в этой системе, сохраняется неизменным.

Закон *сохранения* энергии был давно известен в механике применительно к механической (кинетической и потенциальной) энергии. После того как работами Джоуля и других ученых был установлен принцип эквивалентности теплоты и работы, закон сохранения был распространен на другие виды энергии и в соответствии с его содержанием стал называться законом *сохранения и превращения* энергии.

В настоящее время известны различные виды энергии: энергия теплового движения микрочастиц, составляющих тело; кинетическая энергия всего тела в целом; энергия гравитационного поля (в частности, потенциальная энергия тела, поднятого над землей); энергия электрического поля; магнитного поля; электромагнитного излучения; внутриядерная энергия и др. Закон сохранения и превращения энергии устанавливает однозначную связь между всеми видами энергии в процессе их взаимопревращений.

Закон сохранения и превращения энергии носит также название *первого закона термодинамики*.

Следует еще раз подчеркнуть, что первый закон термодинамики имеет всеобщий характер.

## 2.3. Внутренняя энергия и внешняя работа

Рассмотрим процесс подвода теплоты извне, от какого-либо источника тепла, к некоторому телу, объем которого поддерживается постоянным (например, к газу, заключенному в сосуде постоянного объема). Как известно из практики, в результате подвода теплоты температура тела возрастает.

В соответствии с законом сохранения и превращения энергии количество теплоты, подведенной к телу, соответствует возрастанию его внутренней энергии. Внутренняя энергия тела ( $U$ ) складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, составляющих тело, энергии внутримолекулярных колебаний, потенциальной энергии сил сцепления между молекулами, внутримолекулярной энергии, внутриатомной (энергия электронных оболочек атомов) и внутриядерной энергии.

Выше процесс подвода теплоты к телу рассматривался происходящим таким образом, что объем тела сохранялся постоянным. Как известно, в обычных условиях тела при нагревании расширяются. Поэтому в общем случае объем тела при нагревании увеличивается. Если рассматриваемое тело помещено в среду, давление в которой равно  $p_c$ , то при увеличении объема тела будет совершаться работа против сил внешнего давления  $p_c$ . В самом деле, рассмотрим процесс увеличения объема  $V$  тела произвольной формы, находящегося в среде с давлением  $p_c$  (рис. 2.2). Площадь поверхности тела обозначим  $F$ . Если изменение объема тела  $dV$  считать бесконечно малым, то увеличение объема можно представить себе как перемещение каждой точки поверхности этого тела на расстояние  $dx$ . Поскольку давление — это сила, действующая по нормали на единицу поверхности тела, то очевидно, что сумма сил, действующих на всю поверхность тела, равна  $P = p_c F$ .

Работа, которую нужно затратить для того, чтобы, несмотря на противодействие внешнего давления, переместить поверхность тела  $F$  на расстояние  $dx$ , равна:

$$dL = p_c F dx, \quad (2.2)$$

а поскольку, очевидно,

$$F dx = dV, \quad (2.3)$$

то

$$dL = p_c dV. \quad (2.4)$$

Отсюда внешняя работа при конечном изменении объема

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p_c dV. \quad (2.5)$$

Работа  $L$  против сил внешнего давления, связанная с увеличением объема системы, носит название работы расширения. Работа расширения совершается системой над окружающей средой.

Следует подчеркнуть, что работа расширения против сил внешнего давления производится только тогда, когда изменяется объем тела  $V$  (и когда внешнее давление не равно нулю).

Если же  $V$  сохраняется постоянным, то какие бы изменения ни претерпевали любые другие параметры, характеризующие состояние тела (температура, внутренняя энергия, потенциальная энергия тела в поле тяготения и т.д.), работа расширения будет равна нулю. Таким образом, с точки зрения возможности

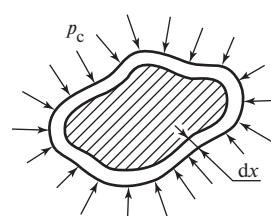


Рис. 2.2

совершения телом (системой) работы против силы  $p_c$  параметр  $V$  является связанным с этой силой (как иногда говорят, сопряженным с этой силой).

В дальнейшем мы будем рассматривать главным образом равновесные процессы, для которых справедливо равенство  $p_c = p$ , где  $p$  — давление внутри системы. Поэтому всюду в дальнейшем, за исключением особо оговариваемых случаев, мы будем использовать для работы расширения соотношения

$$dL = pdV; \quad (2.4a)$$

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (2.5a)$$

полученные из (2.4) и (2.5) посредством замены  $p_c$  на  $p$ .

Работу расширения системы, определяемую уравнением (2.5а), удобно подсчитывать с помощью  $p, V$ -диаграммы. Рассмотрим изображение в этой диаграмме процесса изменения объема системы от  $V_1$  до  $V_2$  (рис. 2.3). Состояния, которые проходит система в процессе изменения объема, располагаются на кривой процесса между точками 1 и 2. Из уравнения (2.5а) очевидно, что работа расширения системы изображается в  $p, V$ -диаграмме площадью под кривой процесса (на рис. 2.3 заштрихована).

Важно подчеркнуть, что работа расширения системы от состояния, в котором эта система имеет объем  $V_1$ , до состояния с объемом  $V_2$  зависит не только от параметров этих состояний, но и от того, по какому пути осуществляется процесс расширения. В самом деле, как видно из  $p, V$ -диаграммы, представленной на рис. 2.4, интеграл

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

будет иметь различные значения в зависимости от того, по какому пути ( $A$ ,  $B$  или  $C$ ) идет процесс расширения.

Таким образом, *работа расширения является функцией процесса*.

Напомним далее, что в механике работой некоторой произвольной силы  $\mathcal{F}$  называют значение интеграла

$$L_{1-2} = \int_1^2 \tilde{\mathcal{F}} dx, \quad (2.6)$$

где  $\tilde{\mathcal{F}}$  — проекция силы  $\mathcal{F}$  на направление элементарного перемещения тела (или, точнее говоря, координаты, характеризующей положение тела) под действием этой силы, обозначаемого  $dx$ . Нетрудно видеть, что уравнение (2.5) для работы расширения системы является одним из частных случаев уравнения (2.6). В общем случае помимо работы расширения тело может производить и другие виды работы, например работу увеличения поверхности тела против сил

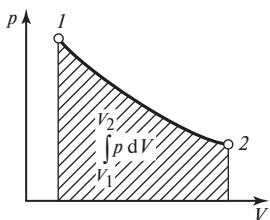


Рис. 2.3

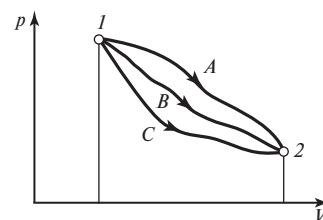


Рис. 2.4

поверхностного натяжения, работу перемещения тела в поле тяготения, в электрическом или магнитном поле и т.д. Соотношения для подсчета работы во всех этих случаях будут структурно одинаковыми, аналогичными уравнению (2.6):

$$dL = y dY \quad (2.7)$$

и соответственно

$$L_{1-2} = \int_1^2 y dY; \quad (2.8)$$

здесь  $y$  — внешняя сила, действующая на тело (систему), а  $Y$  — параметр состояния (координата) системы, сопряженной с силой  $y$ . Принято называть величину  $y$  *обобщенной силой*, а величину  $Y$  — *обобщенной координатой*.

Если на систему одновременно воздействуют несколько различных сил, то работа системы равна сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$dL = \sum_{i=1}^n y_i dY_i; \quad (2.9)$$

$$L_{1-2} = \sum_{i=1}^n \int_1^2 y_i dY_i, \quad (2.10)$$

где  $y_i$  — обобщенная сила;  $Y_i$  — обобщенная координата, сопряженная с  $i$ -й силой;  $n$  — число обобщенных сил.

Очевидно, что в частном случае, когда система совершает только работу расширения,  $n = 1$ ,  $y_i = p$ ,  $Y_i = V$ . Если же, например, меняется высота  $z$ , на которую поднято тело массой  $G$ , т.е. изменяется потенциальная энергия тела в поле тяготения, то в этом случае, как известно из механики, работа совершается против силы тяжести тела  $Gg$ . Очевидно, что в этом случае  $y_i = Gg$ ,  $Y_i = z$  и в соответствии с (2.9) и (2.10) с учетом того, что  $G = \text{const}$ , имеем:

$$dL = Ggdz; \quad (2.11)$$

$$L_{1-2} = Gg(z_2 - z_1). \quad (2.12)$$

Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать главным образом такие системы, которые совершают только работу расширения против сил внешнего давления, то любой вид работы будем обозначать символом  $L$ , а любой вид работы, за исключением работы расширения, — символом  $L^*$ . Тогда

$$dL = pdV + dL^*; \quad (2.13)$$

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV + L_{1-2}^*. \quad (2.14)$$

Уравнения (2.13) и (2.14) записаны для системы, масса вещества в которой равна  $G$ . В расчете на единицу массы вещества (1 кг, 1 г и т.д.) эти уравнения примут вид:

$$dl = pdv + dl^*; \quad (2.13a)$$

$$l_{1-2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv + l_{1-2}^*; \quad (2.14a)$$

здесь  $l$  — работа, приходящаяся на единицу массы вещества.

## 2.4. Уравнение первого закона термодинамики

В общем случае, когда в результате подвода теплоты к телу температура тела повышается и вследствие увеличения объема тела производится внешняя работа, подведенная к телу теплота расходуется на увеличение внутренней энергии тела  $U$  и на совершение работы  $L$ . Сказанное может быть выражено уравнением

$$Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + L_{1-2}, \quad (2.15)$$

где  $Q_{1-2}$  — теплота, сообщенная телу при нагревании от состояния 1 до состояния 2;  $\Delta U_{1-2}$  — изменение внутренней энергии тела в том же процессе, равное, как будет показано ниже, разности внутренних энергий системы в точках 2 и 1;  $L_{1-2}$  — работа, совершаемая телом в процессе 1—2. Уравнение (2.15) представляет собой *выражение первого закона термодинамики, являющееся частным случаем более общего закона сохранения энергии.*

Это же соотношение, записанное в дифференциальной форме, имеет вид

$$dQ = dU + dL \quad (2.16)$$

или

$$dQ - dL = dU. \quad (2.16a)$$

Условимся в дальнейшем считать *положительной* теплоту, подводимую к системе, а теплоту, отводимую от системы, — *отрицательной*. Соответственно условимся работу, производимую системой, считать положительной, а работу, совершающую над системой, — отрицательной. Разумеется, выбор системы знаков совершенно произволен; можно было бы с тем же успехом выбрать обратную систему знаков. Важно лишь соблюдать единообразие во всех дальнейших термодинамических расчетах.

У читателя может возникнуть вопрос: не противоречит ли уравнение (2.15) сформулированному ранее соотношению (2.1)? Никакого противоречия между этими соотношениями нет. В опыте Джоуля, результата которого описывается соотношением (2.1), теплота к системе (заполненный водой сосуд с мешалкой) извне не подводилась [т.е. в уравнении (2.15) для этого случая  $Q_{1-2} = 0$ ]; к системе подводилась извне механическая работа  $L_{1-2}$ , которая внутри системы превращалась в теплоту. Эта теплота расходовалась на увеличение внутренней энергии системы (нагрев воды, сосуда и мешалки). Отсюда очевидно, что уравнение (2.15) для процесса, происходившего в приборе Джоуля, запишется следующим образом:

$$\Delta U_{1-2} - L_{1-2} = 0,$$

или

$$\Delta U_{1-2} = L_{1-2}. \quad (2.17)$$

Величина  $L_{1-2}$  берется здесь с минусом, поскольку работа подводится к системе извне. Это соотношение представляет собой просто иную запись уравнения (2.1).

В предыдущем параграфе было показано, что работа расширения зависит от пути, по которому идет процесс расширения, т.е. является функцией процесса. Нетрудно показать, что функцией процесса является также работа любого другого вида, а также количество подводимой к системе теплоты.

Является ли функцией процесса внутренняя энергия или же эта величина обладает иными свойствами?

Для ответа на этот вопрос нам придется вернуться к рассмотрению опыта Джоуля. Предварительно введем понятие о цикле.

*Круговым процессом, или циклом, называют такой термодинамический процесс, в результате осуществления которого система возвращается в то же состояние, в котором она находилась к моменту начала этого процесса.* Более детально вопрос о циклах будет рассмотрен несколько позднее.

Рассмотрим теперь процессы, которые осуществляются в системе, используемой в опыте Джоуля. Эта система (см. рис. 2.1) состоит из груза 4 с барабаном 5 и из заполненного водой сосуда 1 с мешалкой 2 и лопатками 3. Исходное состояние этой системы к моменту начала опыта таково: груз 4 массой  $G$  находится на некоторой высоте  $z_0$  (это тот уровень, до которого должен опуститься груз в опыте), а сосуд 1 имеет некоторую исходную температуру  $t_1$ . Это состояние системы обозначим индексом I. Затем груз поднимают на высоту ( $z_0 + z$ ), совершая тем самым работу, равную по абсолютной величине  $Ggz$ , и подвешивают к тросу, соединенному с мешалкой. Эта работа подводится к рассматриваемой системе от какого-либо внешнего источника (например, экспериментатор поднимает этот груз своими руками). Состояние, в котором находится система после подъема груза на высоту, обозначим индексом II. Поскольку в процессе I-II (при подъеме груза) работа  $L_{I-II}$  подводится от внешнего источника, то в соответствии со сказанным выше она считается отрицательной:

$$L_{I-II} = -Ggz. \quad (2.18)$$

Что же касается сосуда, то поскольку в процессе I-II он не претерпел никаких изменений, очевидно, что  $t_1 = t_{II}$ . Затем груз, подвешенный к соединенному с мешалкой тросу, вновь опускается на уровень  $z_0$ , и рассматриваемая нами система приходит в состояние III. Очевидно, что в процессе II-III к системе не подводится и от нее не отводится ни теплота, ни работа, а лишь происходит превращение работы в теплоту *внутри* системы груз—сосуд. В состоянии III груз, как мы видим, находится на том же уровне  $z_0$ , что и в исходном состоянии I. Что же касается сосуда, то его состояние отличается от исходного: за счет превращения внутри системы работы в теплоту в процессе II-III вода в сосуде, мешалка, лопатки и стенки сосуда нагреты до температуры  $t_{III} > t_1$ . Отсюда очевидно, что для того чтобы привести систему в исходное состояние I, нужно осуществить процесс III-I — процесс отвода из сосуда 1 теплоты, выделившейся при превращении работы в теплоту в процессе II-III. Поскольку в процессе III-I теплота отводится от системы, считаем ее отрицательной ( $-Q_{III-I}$ ). После осуществления процесса III-I система возвратилась в исходное состояние I; таким образом, система осуществила замкнутый процесс (цикл) I-II-III-I. В соответствии с установленным Джоулем принципом эквивалентности теплоты и работы очевидно, что

$$L_{I-II} = Q_{III-I}. \quad (2.19)$$

Поскольку в процессах II-III и III-I к системе груз — сосуд извне не подводится и от нее не отводится работа, то очевидно, что работа, подводимая к этой системе в течение всего рассматриваемого цикла (обозначим ее  $\Sigma L$ ), равна работе, подведенной в процессе I-II:

$$\Sigma L = L_{I-II} + L_{II-III} + L_{III-I} = L_{I-II}. \quad (2.20)$$

Соответственно количество теплоты, которой система обменивается с окружающей средой в этом цикле,  $\Sigma Q$ , равно теплоте, отведенной от системы в процессе III-I:

$$\Sigma Q = Q_{I-II} + Q_{II-III} + Q_{III-I} = Q_{III-I}. \quad (2.21)$$

С учетом (2.19) очевидно, что разность суммарных количеств работы и теплоты, полученных и данных системой в замкнутом процессе (цикле) I-II-III-I, равна нулю:

$$\Sigma Q - \Sigma L = 0. \quad (2.22)$$

Как показывает эксперимент, соотношение (2.22) справедливо для любого термодинамического цикла. Понятно, что это соотношение может рассматри-

ваться как одна из формулировок принципа эквивалентности теплоты и работы<sup>1)</sup>.

Очевидно, что в общем случае любой цикл можно рассматривать как совокупность бесконечно малых процессов, в которых система обменивается с окружающей средой бесконечно малыми количествами теплоты  $dQ$  и работы  $dL$ . Понятно поэтому, что в самом общем виде соотношение (2.22) должно быть записано в виде

$$\oint dQ - dL = 0, \quad (2.23)$$

или, что то же самое,

$$\oint (dQ - dL) = 0; \quad (2.23a)$$

здесь символ кругового интеграла показывает, что интегрирование проводится по замкнутому пути, т.е. для цикла.

Следует еще раз подчеркнуть, что порознь величины  $\oint dQ$  и  $\oint dL$  для цикла не равны нулю (как это видно, например, для рассмотренного нами цикла, осуществляемого в опыте Джоуля).

Рассмотрим теперь произвольный цикл, осуществляемый некоторой системой между любыми двумя состояниями  $A$  и  $B$  и состоящий из двух процессов —  $AaB$  и  $BbA$  (рис. 2.5). Разность подводимых (или отводимых) количеств теплоты и работы в процессе  $AaB$  обозначим

$$\int_{(AaB)} (dQ - dL)$$

и соответственно в процессе  $BbA$

$$\int_{(BbA)} (dQ - dL).$$

[Здесь применяются криволинейные интегралы — ведь, как показано выше, и работа, и теплота являются функциями процесса, и, следовательно, значения интегралов  $\int dQ$  и  $\int dL$  между одними и теми же точками  $A$  и  $B$  зависят от пути, по которому осуществляется процесс, т.е. от пути интегрирования. Что же касается интеграла  $\int (dQ - dL)$ , то пока мы не знаем его свойств и поэтому будем оговаривать, по какому пути осуществляется интегрирование.]

С учетом обозначений уравнение (2.23a) применительно к рассматриваемому циклу запишется в следующем виде:

$$\int_{(AaB)} (dQ - dL) + \int_{(BbA)} (dQ - dL) = 0. \quad (2.24)$$

Рассмотрим теперь другой цикл, осуществляемый между теми же состояниями  $A$  и  $B$ : процесс перехода системы из точки  $A$  в точку  $B$  оставим тем же, что и в предыдущем цикле, т.е.  $AaB$ , а процесс возврата системы из состояния  $B$  в состояние  $A$  осуществим по иному, чем в предыдущем цикле, пути — по пути  $BcA$  (рис. 2.5). Запишем для этого цикла соотношение, аналогичное (2.24):

$$\int_{(AaB)} (dQ - dL) + \int_{(BcA)} (dQ - dL) = 0. \quad (2.25)$$

<sup>1)</sup> Отсюда следует, что для экспериментального определения механического эквивалента теплоты может быть использован любой термодинамический цикл.

Из (2.24) и (2.25) получаем:

$$\int_{(BbA)} (dQ - dL) = \int_{(BcA)} (dQ - dL). \quad (2.26)$$

Отсюда следует важный вывод: величина  $dQ - dL$  одинакова для любых процессов между  $A$  и  $B$ ; следовательно, значение этого интеграла не зависит от пути, по которому осуществляется процесс, а зависит только от конечных состояний, между которыми этот процесс осуществляется, т.е.

$$\int_{(BbA)} (dQ - dL) = \int_{(BcA)} (dQ - dL) = \dots = \int_A^B (dQ - dL). \quad (2.27)$$

Далее, подставляя соотношение (2.16а) в (2.27), получаем:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A. \quad (2.28)$$

Из (2.23а) и (2.16а) очевидно также, что

$$\oint dU = 0. \quad (2.29)$$

Таким образом, в отличие от  $Q$  и  $L$  внутренняя энергия не является функцией процесса. Величина  $U$  подобно, например, удельному объему является функцией состояния — ее значение однозначно определяется параметрами системы в данном состоянии.

С учетом того, что изменение внутренней энергии в термодинамическом процессе равно разности внутренних энергий в начальной и конечной точках процесса, т.е.  $\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1$ , уравнение первого закона термодинамики в интегральной форме (2.15) может быть записано в следующем виде:

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + L_{1-2}. \quad (2.15a)$$

Внутренняя энергия является экстенсивным свойством, т.е. величина  $U$  пропорциональна количеству вещества в системе. Величина

$$u = U/G, \quad (2.30)$$

называемая удельной внутренней энергией, представляет собой внутреннюю энергию единицы массы вещества.

Для краткости в дальнейшем будем называть величину  $u$  — удельную массовую внутреннюю энергию — просто внутренней энергией, а величину  $U$  — полной внутренней энергией всей системы.

Если масса  $G$  вещества в системе сохраняется постоянной, то уравнения первого закона термодинамики (2.15а) и (2.16) с учетом (2.30) могут быть записаны следующим образом:

$$q_{1-2} = (u_2 - u_1) + l_{1-2}; \quad (2.31)$$

$$dq = du + dl, \quad (2.32)$$

где  $q$  — количество теплоты, подводимой к единице массы вещества (например, к 1 г, 1 кг и т.д.) (или отводимой от нее), а  $l$  — работа, произведенная единицей массы вещества (или произведенная над этим количеством вещества).

С учетом (2.14а) и (2.13а) уравнения первого закона термодинамики (2.31) и (2.32) могут быть представлены в следующем виде:

$$q_{1-2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p \, dv + l_{1-2}^*; \quad (2.33)$$

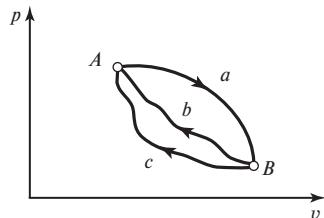


Рис. 2.5

$$dq = du + p dv + dl^*. \quad (2.34)$$

Для случая, когда единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения, уравнения (2.33) и (2.34) принимают вид:

$$q_{1-2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv; \quad (2.35)$$

$$dq = du + p dv. \quad (2.36)$$

Для всей системы в целом можно записать:

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV + L_{1-2}^*; \quad (2.37)$$

$$dQ = dU + p dV + dL^*, \quad (2.38)$$

а также

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV; \quad (2.39)$$

$$dQ = dU + p dV. \quad (2.40)$$

Подобно другим экстенсивным термодинамическим величинам внутренняя энергия является аддитивной величиной.

Аддитивными называют такие величины, значение которых для всей системы равно сумме значений этих величин для каждой из частей системы. Если обозначить некоторую термодинамическую величину  $Z$ , то в случае ее аддитивности

$$Z_{\text{сист}} = \sum_{i=1}^n Z_i,$$

где индексы «сист» и  $i$  относятся соответственно ко всей системе и к ее части (число частей системы  $n$ ).

Интенсивные величины (такие, как давление, температура) не обладают свойствами аддитивности.

Внутренняя энергия измеряется в тех же единицах, что и теплота и работа (см. табл. 2.1).

Абсолютное значение внутренней энергии важно для химической термодинамики, при расчете химических реакций; мы вернемся к нему в гл. 15. Для подавляющего большинства технических приложений термодинамики важно не абсолютное значение  $U$ , а изменение этой величины в различных термодинамических процессах.

Отсюда следует, что начало отсчета внутренней энергии может быть выбрано произвольно<sup>1)</sup>. Так, в соответствии с международным соглашением для воды за нуль принимается значение внутренней энергии при температуре 0,01 °C и давлении 611,7 Па = 0,006238 кгс/см<sup>2</sup> (так называемая тройная точка).

В гл. 1 было отмечено, что для чистого вещества любая величина, являющаяся функцией состояния, однозначно определяется, если заданы любые два других параметра вещества в этом состоянии. Например, удельный объем вещества однозначно определен, если заданы давление  $p$  и температура  $T$ . Аналогично

<sup>1)</sup> Это утверждение справедливо для чистых веществ и для смесей веществ, не вступающих между собой в химическую реакцию.

внутренняя энергия является функцией любых двух параметров состояния: с одинаковым основанием можно записать, что

$$u = f(v, T),$$

или

$$u = \varphi(p, T),$$

или

$$u = \psi(p, v).$$

Для некоторых приложений наиболее удобно, как мы увидим в дальнейшем, выражать внутреннюю энергию в виде функции удельного объема и температуры:  $u = f(v, T)$ .

В математическом анализе показывается, что если значение криволинейного интеграла не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь начальной и конечной точками интегрирования, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал. Полным дифференциалом  $dz$  функции двух независимых переменных  $z = f(x, y)$  называют сумму вида

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.41)$$

Индексы, стоящие у каждой из частных производных, показывают, что эта производная взята при условии постоянства той величины, которая стоит в виде индекса.

Поскольку криволинейный интеграл от любой функции состояния (в том числе и от  $u$ ) не зависит от пути интегрирования, дифференциал любой функции состояния является полным дифференциалом.

В частности, для внутренней энергии  $u = f(T, v)$  можно записать:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.42)$$

Что же касается функций процесса, таких как теплота и работа, то можно показать (см. § 4.1), что их дифференциалы не являются полными. С этой точки зрения величины  $dq$  и  $dl$  представляют собой просто бесконечно малые величины теплоты и работы.

Из уравнения первого закона термодинамики (2.36) для изохорного процесса ( $dv = 0$ ) следует:

$$dq_v = du, \quad (2.43)$$

т.е. теплота, подводимая к системе в изохорном процессе, расходуется только на изменение внутренней энергии системы. Отсюда очевидно, что выражение для изохорной теплоемкости  $c_v$ , которая в соответствии с уравнением (1.69) определяется как  $c_v = dq_v/dT$ , может быть представлено в виде

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (2.44)$$

Это соотношение можно рассматривать как определение теплоемкости  $c_v$ . Оно показывает, что теплоемкость  $c_v$  характеризует темп роста внутренней энергии  $u$  в изохорном процессе с ростом температуры  $T$ .

Очевидно, что с учетом (2.44) выражение для дифференциала внутренней энергии (2.42) приобретает вид:

$$du = c_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.42a)$$

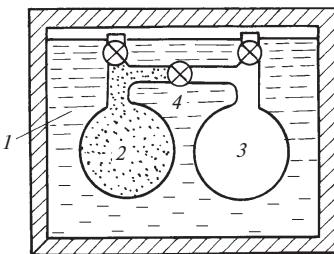


Рис. 2.6

Частная производная  $(\partial u / \partial v)_T$  характеризует зависимость внутренней энергии вещества от удельного объема  $v$ . Характер этой зависимости будет раскрыт в гл. 4. Сейчас мы рассмотрим лишь вопрос о характере зависимости внутренней энергии от удельного объема для идеального газа.

В 1806 г. Гей-Люссак предпринял попытку экспериментального исследования зависимости внутренней энергии газа от объема. Опыт по схеме, предложенной Гей-Люссаком, был впоследствии повторен Джоулем с более высокой степенью точности.

Схема опыта Гей-Люссака — Джоуля показана на рис. 2.6. В заполненный водой термостат 1, надежно теплоизолированный от окружающей среды, были погружены два сосуда (2 и 3), соединенных трубопроводом через кран 4. Кран 4 был закрыт. В сосуде 2 содержался газ, имевший давление  $p_1$ , а из сосуда 3 был предварительно эвакуирован воздух (давление в сосуде  $p_2 \approx 0$ ). Давление  $p_1$  газа в сосуде 2 было столь невысоким, что этот газ по своим свойствам мог считаться идеальным, подчиняющимся уравнению Клапейрона. Температура воды и обоих погруженных в нее сосудов до начала опыта успевала выравняться (обозначим эту температуру  $t_1$ ). После этого кран 4 открывался и часть газа из сосуда 2 перетекала в сосуд 3, так что давление в сосудах выравнивалось до некоторой величины  $p$  (понятно, что  $p_1 > p > p_2$ ). В результате этого процесса температура газа, перетекшего в сосуд 3, несколько повышалась, а температура газа в сосуде 2 понижалась, однако через некоторое весьма короткое время вследствие интенсивного теплообмена между сосудами 2 и 3 и водой, заполняющей термостат, вновь устанавливалось температурное равновесие по всему объему термостата. При этом оказывалось, что температура термостата  $t_2$  после опыта равна температуре термостата  $t_1$  в начале опыта:  $t_1 = t_2$ .

Проанализируем полученный результат. Как уже было отмечено, система, участвовавшая в опыте (термостат с водой и погруженными в нее сосудами), была снабжена надежной теплоизоляцией и была выполнена достаточно жесткой (настолько, чтобы объем системы оставался практически неизменным в процессе опыта). Следовательно, система не обменивалась с окружающей средой ни теплотой ( $dQ = 0$ ), ни внешней работой ( $dL = 0$ ). В этом случае уравнение первого закона термодинамики (2.15а)

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + L_{1-2}$$

принимает вид:

$$U_2 - U_1 = 0,$$

или

$$U_1 = U_2, \quad (2.45)$$

т.е. внутренняя энергия системы в результате опыта не изменилась. Поскольку внутренняя энергия, как отмечено выше, обладает свойством аддитивности, то внутренняя энергия рассматриваемой системы представляет собой сумму внутренних энергий газа в сосудах, стенок сосудов, термостатирующей воды и стенок термостата. Поскольку  $t_1 = t_2$  и объем стенок сосудов, воды и стенок термостата в процессе опыта не менялся, то очевидно, что внутренняя энергия этих частей рассматриваемой системы в результате опыта не изменилась. На этом основании с учетом соотношения (2.45) можно сделать вывод, что и внутренняя энергия исследуемого идеального газа (обозначим ее  $U^r$ ) в результате опыта не изменилась  $U_1^r = U_2^r$ .

Что же касается объема, занимаемого газом, то он существенно изменился в ходе опыта: если до опыта весь газ был сосредоточен в объеме одного сосуда 2, то после опыта он заполнил объем обоих сосудов (2 и 3). Поскольку температура газа после опыта, как уже отмечено, оказалась равной температуре газа до опыта, а внутренняя энергия газа в результате опыта не изменилась, то отсюда следует вывод, что *внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема*, т.е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.46)$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (2.47)$$

Этот вывод, носящий название закона Джоуля, чрезвычайно важен. Он вскрывает новое свойство идеального газа, не вытекающее из ранее определенных его свойств.

Поскольку давление газа в процессе опыта также менялось, а его температура и внутренняя энергия оставались неизменными, то наряду с соотношениями (2.46) и (2.47) можно записать для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0; \quad (2.48)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (2.49)$$

Следует заметить, что соотношение (2.48) не содержит новых данных о свойствах идеального газа; оно может быть получено из соотношения (2.46) с помощью дифференциальных уравнений термодинамики (см. гл. 4).

С учетом (2.47) получаем для идеального газа из уравнения (2.42а):

$$du = c_v dT, \quad (2.50)$$

т.е. внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Что касается реального газа, то его внутренняя энергия зависит не только от температуры, но и от объема. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты опытов, выполненных на описанном выше приборе: когда давление  $p_2$  газа в сосуде 2 было значительным, так что этот газ по своим свойствам не мог уже считаться идеальным, температура газа после опыта  $t_2$  изменялась по сравнению с  $t_1$  (уменьшалась); следовательно, для реального газа

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \neq 0. \quad (2.51)$$

к оглавлению Главы 2

## 2.5. Энталпия

Как будет видно из дальнейшего, важную роль в самых разнообразных термодинамических расчетах играет сумма внутренней энергии системы  $U$  и произведения давления системы  $p$  на объем системы  $V$ ; эта величина носит название *энталпии*<sup>1)</sup> и обозначается  $H$ :

$$H = U + pV \quad (2.52)$$

(ранее эту термодинамическую величину называли также теплосодержанием).

<sup>1)</sup> Термин «энталпия» (от греческого *enthalpó* — нагреваю) введен в 1909 г. Г. Камерлинг-Оннесом.

Понятно, что энталпия подобно внутренней энергии является экстенсивным свойством:

$$H = hG, \quad (2.53)$$

где  $h$  — удельная энталпия (на единицу массы вещества).

Для удельной энталпии можно написать:

$$h = u + pv. \quad (2.54)$$

Если  $M$  — число молей вещества в системе, то  $h_{\mu} = H/M$ , где  $h_{\mu}$  — мольная энталпия, и

$$H = h_{\mu}M. \quad (2.55)$$

Энталпия измеряется в тех же единицах, что и теплота, работа и внутренняя энергия (см. табл. 2.1).

Поскольку между  $h$  и  $u$  существует однозначная связь, начало отсчета энталпии связано с началом отсчета внутренней энергии: в точке, принятой за начало отсчета внутренней энергии ( $u = 0$ ), энталпия равна  $h = pv$ . Так, в уже упоминавшейся точке начала отсчета внутренней энергии для воды ( $t = 0,01^{\circ}\text{C}$ ;  $p = 610,8 \text{ Па}$ ;  $v = 0,0010002 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) значение энталпии равно  $h = pv = 610,8 \cdot 0,0010002 = 0,611 \text{ Дж/кг}$  ( $0,000146 \text{ ккал/кг}$ ).

Поскольку новая функция — энталпия — скомбинирована из величин, являющихся функциями состояния ( $u, p, v$ ), следовательно, энталпия также является функцией состояния. Так же как и внутренняя энергия, энталпия чистого вещества может быть представлена в виде функции двух любых параметров состояния, например давления  $p$  и температуры  $T$ :

$$h = f(p, T).$$

Далее, поскольку энталпия является функцией состояния, ее дифференциал является полным дифференциалом:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2.56)$$

Уравнение (2.36) первого закона термодинамики для случая, когда единственным видом работы является работа расширения,

$$dq = du + p dv$$

с учетом очевидного соотношения<sup>1)</sup>

$$p dv = d(pv) - v dp$$

может быть записано в виде

$$dq = du + d(pv) - v dp,$$

или, что то же самое,

$$dq = d(u + pv) - v dp,$$

т.е.

$$dq = dh - v dp. \quad (2.57)$$

Из этого уравнения следует, что если давление системы сохраняется неизменным, т.е. осуществляется изобарный процесс ( $dp = 0$ ), то

$$dq_p = dh, \quad (2.58)$$

т.е. теплота, подводимая к системе в изобарном процессе, расходуется только на изменение энталпии системы. Отсюда следует, что выражение для изобарной теплоемкости  $c_p$ , которая в соответствии с уравнением (1.69) определяется как

<sup>1)</sup> Преобразование типа

$$x dy = d(xy) - y dx$$

носит в математике название преобразования Лежандра. В дальнейшем преобразование Лежандра будет неоднократно использоваться.

$$c_p = \frac{dq_p}{dT},$$

может быть записано следующим образом:

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (2.59)$$

Отсюда видно, что теплоемкость  $c_p$  характеризует темп роста энталпии  $h$  при повышении температуры  $T$ .

С учетом (2.59) выражение (2.56) для полного дифференциала энталпии принимает следующий вид:

$$dh = c_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.60)$$

Частная производная  $(\partial h / \partial p)_T$  характеризует зависимость энталпии от давления.

Используя условие (2.47), можно показать, что для идеального газа

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (2.61)$$

т.е. энталпия идеального газа не зависит от давления.

Аналогичным образом нетрудно показать, что в этом случае

$$\left( \frac{\partial h}{\partial v} \right)_T = 0. \quad (2.62)$$

Соотношения, аналогичные (2.61) и (2.62), естественно, могут быть записаны для всей системы в целом:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0; \quad (2.63)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.64)$$

Из этих соотношений следует, что энталпия идеального газа, так же как и внутренняя энергия идеального газа, зависит только от температуры: из (2.60) с учетом (2.61) следует, что

$$dh = c_p dT. \quad (2.65)$$

В термодинамике внутренняя энергия, энталпия, теплоемкость называются калорическими свойствами вещества<sup>1)</sup>, а удельный объем, давление, температура — термическими свойствами.

Ранее, в гл. 1, было введено понятие об уравнении состояния вещества — уравнении, связывающем между собой любые три параметра чистого вещества, т.е. представляющем один из этих параметров как функцию двух других.

Уравнение состояния, связывающее между собой термические параметры вещества, называют термическим уравнением состояния, а уравнение состояния, представляющее собой функциональную зависимость трех переменных, из которых хотя бы одна является калорическим свойством, называют калорическим уравнением состояния. Понятно, что функциональные зависимости вида  $h = f(p, T)$ ,  $u = \varphi(v, T)$  и т.д. могут рассматриваться как калорические уравнения состояния. Напомним, что уравнения состояния строго индивидуальны для каждого вещества.

<sup>1)</sup> Как будет показано в дальнейшем, существуют и другие калорические свойства.

Поскольку, как показано выше, внутренняя энергия и энталпия идеального газа зависят только от температуры, очевидно, что в соотношениях (2.44)

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

и (2.59)

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

применительно к идеальному газу вместо частных производных следует записать полные производные:

$$c_v = \frac{du}{dT}; \quad (2.44a)$$

$$c_p = \frac{dh}{dT}. \quad (2.59a)$$

Отсюда следует, что  $c_v$  и  $c_p$  для идеального газа, так же как  $u$  и  $h$ , зависят только от температуры.

Рассмотрим теперь соотношение (2.54)

$$h = u + pv$$

применительно к случаю идеального газа; дифференцируя это соотношение по температуре, получаем:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \quad (2.66)$$

Из уравнения Клапейрона

$$pv = RT$$

следует, что

$$\frac{d(pv)}{dT} = R.$$

С учетом этого соотношения, а также (2.44a) и (2.59a) получаем из (2.66) для идеального газа:

$$c_p - c_v = R. \quad (2.67)$$

Это уравнение носит название формулы Майера.

С помощью этого соотношения Р. Майер еще в 1842 г., до появления работ Джоуля, предпринял попытку вычислить значение механического эквивалента теплоты: найдя значения  $c_p - c_v$  в калориях [ккал/(кг · К)] по результатам экспериментальных измерений теплоемкости газов при невысоких давлениях и вычислив значение  $R$  в килограммометрах [кгс · м/(кг · К)] из результатов расчета по уравнению Клапейрона

$$R = pv/T,$$

Майер приравнял эти величины друг другу и таким путем вычислил механический эквивалент теплоты; численное значение  $J$ , найденное Майером, было не очень точным вследствие невысокой точности использованных им экспериментальных значений теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  газов.

к оглавлению Главы 2

## 2.6. Уравнение первого закона термодинамики для потока

До сих пор мы рассматривали только системы, вещества в которых не перемещалось (как целое) в пространстве; однако следует подчеркнуть, что первый закон термодинамики имеет общий характер и справедлив для любых систем — и неподвижных, и движущихся.

Рассмотрим течение жидкости или газа в канале произвольной формы.

При рассмотрении потока следует учитывать еще один фактор — кинетическую энергию потока

$$E_{\text{кин}} = \frac{Gw^2}{2}, \quad (2.68)$$

где  $G$  — масса некоторого фиксированного количества вещества в потоке;  $w$  — скорость потока. Если между двумя сечениями по длине канала (обозначим их 1 и 2, рис. 2.7) скорость потока меняется, то и кинетическая энергия потока изменяется на

$$\Delta E_{\text{кин}} = G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right). \quad (2.69)$$

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики (2.15а):

$$Q_{1-2} = (U_2 - U_1) + L_{1-2}.$$

Здесь индексы 1 и 2 относим к двум сечениям потока (рис. 2.7). Проанализируем, из чего складывается для потока фигурирующая в этом уравнении величина  $L_{1-2}$ ; для этого выясним, какие виды работы производит движущийся поток газа (жидкости).

Итак, рассмотрим стационарный поток в канале произвольной формы (рис. 2.7). Между сечениями 1 и 2 может быть подведено некоторое количество теплоты  $Q_{1-2}$ .

Площадь сечения канала 1 обозначим  $\Sigma_1$ , а сечения 2 —  $\Sigma_2$ . Давления, которые имеет движущееся вещество в сечениях 1 и 2, обозначим соответственно  $p_1$  и  $p_2$ . Количество вещества, проходящего через поперечное сечение потока в единицу времени (массовый расход), обозначим  $G$ . Безразлично, какое сечение выбрать для измерения расхода  $G$ : в соответствии с известным из гидродинамики принципом неразрывности потока массовый расход стационарного потока одинаков для любого сечения канала ( $G = \text{const}$ ).

Определим работу, совершающую потоком.

Для того чтобы ввести в рассматриваемый участок через сечение 1 в единицу времени порцию газа (жидкости) массой  $G$ , нужно затратить некоторую работу, расходуемую на то, чтобы вытолкнуть из рассматриваемого участка канала такую же порцию газа и освободить тем самым место для поступающей новой порции газа. Обозначим  $x_1$  длину пути, проходимого рассматриваемой порцией газа за единицу времени через сечение  $\Sigma_1$ . Сечение этой порции газа можно для наглядности представить себе перемещающимся без трения поршнем (поскольку сечение канала в общем случае переменно, то условный поршень должен иметь изменяющееся сечение; эта условность никак не влияет на получаемые результаты). Для того чтобы переместить этот поршень на расстояние  $x_1$ , нужно совершить работу, равную произведению силы, действующей на поршень (эта сила равна произведению давления газа  $p_1$  на площадь сечения поршня  $\Sigma_1$ ), на длину пути, пройденного поршнем за единицу времени:

$$L_1 = p_1 \Sigma_1 x_1$$

(понятно, что  $x_1$  не что иное, как скорость потока в сечении 1).

Обозначим  $V_1 = x_1 \Sigma_1$ , где  $V_1$  — объем газа, поступившего в рассматриваемый участок канала за единицу времени. Очевидно, что

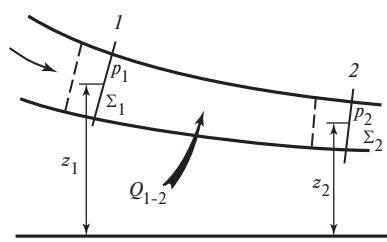


Рис. 2.7

$V_1 = v_1 G$ , где  $G$  — массовый расход газа в канале;  $v_1$  — удельный объем газа в сечении 1. Таким образом,

$$L_1 = -p_1 v_1 G. \quad (2.70)$$

Подчеркнем еще раз, что  $L_1$  — это работа, которую нужно подвести к рассматриваемой порции газа  $G$ , чтобы «втолкнуть» ее в рассматриваемый участок канала через сечение  $\Sigma_1$  (этому противодействует сила давления газа, уже находящегося в рассматриваемом участке канала, которая по абсолютной величине тоже равна  $p_1$ , но направлена навстречу потоку — она препятствует движению нашего гипотетического поршня). Итак,  $L_1$  — это работа, производимая над потоком, и поэтому величина  $L_1$  считается отрицательной [знак «минус» в (2.70)].

Работа, которую производит, перемещаясь, поршень 2, помещенный в сечение 2, через которое вытекает газ из рассматриваемого участка канала<sup>1)</sup>, подсчитывается аналогичным образом:

$$L_2 = p_2 V_2.$$

В соответствии со сформулированным выше принципом неразрывности потока массовый расход газа через сечение 2 тот же, что и через сечение 1, поэтому

$$V_2 = v_2 G$$

и

$$L_2 = p_2 v_2 G, \quad (2.71)$$

где  $L_2$  — работа, которую производит поток (поршень 2), выходящий из сечения 2. Следовательно, эта работа считается положительной.

Из (2.70) и (2.71) следует, что при протекании газа с расходом  $G$  через участок канала между произвольно выбранными сечениями 1 и 2 за единицу времени совершается работа, равная алгебраической сумме работы  $L_2$ , которую производит поршень 2, и работы  $L_1$ , которая производится над поршнем 1 (эта работа носит название работы проталкивания),

$$L_{\text{прот}} = L_1 + L_2,$$

откуда в соответствии с (2.70) и (2.71) имеем:

$$L_{\text{прот}} = (p_2 v_2 - p_1 v_1) G. \quad (2.72)$$

Работа проталкивания — это *первая* часть работы, которую совершает поток.

Далее, если скорость потока  $w_2$  в сечении 2 отличается от скорости  $w_1$  в сечении 1, то для изменения кинетической энергии потока, определяемого соотношением (2.69), также должна быть сообщена (или отобрана) энергия

$$\Delta E_{\text{кин}} = G \left( \frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} \right).$$

Это — *вторая* составная часть работы, совершающей потоком.

Если сечения 1 и 2 расположены на разной высоте (соответственно  $z_1$  и  $z_2$ ), то должна быть затрачена работа для того, чтобы поднять рассматриваемую

<sup>1)</sup> Поскольку через сечение 1 в рассматриваемый участок канала уже «втолкнута» порция газа массой  $G$ , в соответствии с принципом неразрывности очевидно, что такая же порция газа должна быть «вытолкнута» из рассматриваемого участка канала через сечение 2. Какой-либо дополнительной работы для проталкивания газа через сечение 2 затрачивать не нужно — через сечение 2 газ проталкивается за счет той работы, которая затрачена на вталкивание газа через сечение 1. Однако выходящий через сечение 2 газ в свою очередь совершает работу, расходуемую на проталкивание газа, заполняющего канал за сечением 2. Именно эта работа и обозначается  $L_2$ .

порцию газа с высоты  $z_1$  на высоту  $z_2$ . Эта работа равна изменению потенциальной энергии порции газа массой  $G$ ; в соответствии с (2.12)

$$L_{\text{пот}} = Gg(z_2 - z_1).$$

Это — *третья* составная часть работы, совершающейся потоком.

В общем случае поток может также совершать другие виды работы на пути между сечениями канала 1 и 2, например вращать колесо турбины или, если это поток электропроводной жидкости в попечном магнитном поле, отдавать электроэнергию во внешнюю цепь вследствие магнитогидродинамического эффекта и т.д. Все эти виды работы, которые называются *технической работой*, обозначим  $L_{\text{техн}}$ . Техническая работа может не только отбираться от потока, но и подводиться к потоку; можно привести примеры, обратные названным: поток может нагнетаться центробежным насосом, перекачиваться электромагнитным насосом и т.д.

Техническая работа является *четвертой* составной частью работы, которую совершает поток.

Наконец, *пятой* составной частью работы потока является работа, затрачиваемая на преодоление сил трения на стенках канала. Обозначим эту работу  $L_{\text{тр}}$ .

Следовательно, работа, которую совершает движущийся поток газа (жидкости), в общем случае записывается следующим образом:

$$L_{1-2} = G(p_2 v_2 - p_1 v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + Gg(z_2 - z_1) + L_{\text{техн}} + L_{\text{тр}}. \quad (2.73)$$

Подставляя соотношение, полученное для величины  $L_{1-2}$ , в уравнение первого закона термодинамики (2.15а), получаем:

$$\begin{aligned} Q_{1-2} &= (U_2 - U_1) + G(p_2 v_2 - p_1 v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + \\ &\quad + Gg(z_2 - z_1) + L_{\text{техн}} + L_{\text{тр}}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Деля обе части этого уравнения на  $G$ , получаем это же соотношение для единицы массы потока (т.е. в удельных массовых величинах):

$$q_{1-2} = (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}}. \quad (2.75)$$

В дифференциальной форме это уравнение записывается в виде

$$dq = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{тр}}. \quad (2.76)$$

С учетом того, что  $h = u + pv$ , получаем:

$$q_{1-2} = (h_2 - h_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}}; \quad (2.77)$$

$$dq = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{тр}}. \quad (2.78)$$

Уравнения (2.77) и (2.78) представляют собой запись первого закона термодинамики для потока.

Сравним теперь дифференциальное уравнение первого закона термодинамики, записанное в самом общем виде для произвольной системы, с частным случаем этого уравнения для потока. Первое из этих уравнений — уравнение (2.36):

$$dq = du + p dv,$$

второе — уравнение (2.76):

$$dq = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{тр}}.$$

Следует иметь в виду, что уравнение (2.36) написано для случая, когда единственным видом работы является работа расширения. В этой связи необходимо подчеркнуть, что не следует смешивать техническую работу, производимую потоком  $l_{\text{техн}}$ , с фигурирующей в уравнении (2.34) работой  $l^*$  системы против других, помимо давления, обобщенных сил; если скорость потока равна нулю, техническая работа отсутствует, тогда как величина  $l^*$  не зависит от скорости движения системы (например, работа увеличения поверхности против сил поверхностного натяжения).

Далее важно заметить, что в случае течения с трением работа потока, затрачиваемая на преодоление трения, полностью превращается в теплоту, воспринимаемую потоком. Поэтому величина  $q$ , фигурирующая в левой части уравнений (2.36) и (2.76), при течении с трением представляет собой сумму теплоты, подводимой к потоку извне (обозначим ее  $q_{\text{внеш}}$ ), и теплоты трения  $q_{\text{тр}}$ :

$$q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{тр}}. \quad (2.79)$$

Тогда уравнения (2.36) и (2.76) можно переписать в следующем виде:

$$dq_{\text{внеш}} + dq_{\text{тр}} = du + p dv; \quad (2.80)$$

$$dq_{\text{внеш}} + dq_{\text{тр}} = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{тр}}. \quad (2.81)$$

Что касается уравнения (2.81), то, поскольку  $dq_{\text{тр}} = dl_{\text{тр}}$ , величины  $dq_{\text{тр}}$  и  $dl_{\text{тр}}$  в этом уравнении взаимно уничтожаются и оно приобретает вид:

$$dq_{\text{внеш}} = du + d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}}, \quad (2.81a)$$

или, что то же самое,

$$dq_{\text{внеш}} = dh + w dw + g dz + dl_{\text{техн}}; \quad (2.81b)$$

в уравнении же (2.80) величина  $dq_{\text{тр}}$  сохраняется, так как она является лишь одной из составных частей работы расширения  $p dv$ .

По своему существу уравнения (2.36) и (2.76) идентичны — они выражают первый закон термодинамики. На этом основании можно приравнять правые части этих уравнений. Тогда

$$p dv = d(pv) + w dw + g dz + dl_{\text{техн}} + dl_{\text{тр}}. \quad (2.82)$$

Это соотношение показывает, что работа, расходуемая на проталкивание потока  $d(pv)$ , на изменение кинетической энергии потока  $w dw$ , на изменение потенциальной энергии потока  $g dz$ , на преодоление сил трения  $dl_{\text{тр}}$  и техническая работа  $dl_{\text{техн}}$  совершаются за счет работы расширения газа (или жидкости), движущегося в потоке,  $p dv$ . Это и понятно: если газ в потоке расширяется (т.е. возрастает его удельный объем  $v$ ), то обязательно совершается работа, связанная с увеличением  $v$ ; дифференциал этой работы всегда равен  $p dv$ .

Поскольку

$$d(pv) = p dv + v dp,$$

то из (2.82) следует, что для любого потока всегда

$$w dw = -v dp - g dz - dl_{\text{техн}} - dl_{\text{тр}}. \quad (2.83)$$

В случае, когда поток не совершает технической работы ( $dl_{\text{техн}} = 0$ ), имеем:

$$w dw = -v dp - g dz - dl_{\text{тр}}. \quad (2.84)$$

Для  $dz = 0$  получаем из (2.84):

$$w dw = -v dp - dl_{\text{тр}}. \quad (2.85)$$

Наконец, для течения без трения

$$w dw = -v dp. \quad (2.86)$$

Эти важные соотношения будут использованы нами в гл. 8.