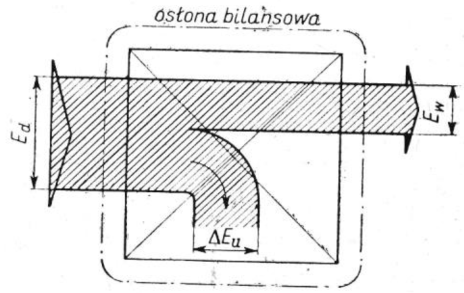
3. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

3.1. Bilans energii

Bilans energii wynika z zasady zachowania energii i jest podstawowym narzędziem rozwiązywania zagadnień termodynamiki technicznej. Bilans ten sporządza się dla układu termodynamicznego wyodrębnionego osłoną bilansową.



Rys. 3.1. Wykres bilansu energii

Z energii doprowadzonej do układu wyodrębnionego osłoną bilansową część pozostaje w układzie, reszta zaś z układu wypływa (rys. 3.1)

Równanie bilansu energii można zapisać następująco:

$$E_d = \Delta E_u + E_w \tag{3.1}$$

gdzie: E_d – energia doprowadzona do układu, E_w – energia wyprowadzona z układu, ΔE_u – przyrost energii układu.

W technice cieplnej dużą rolę odgrywają urządzenia (układy) działające w sposób ciągły (np. kocioł, turbina) lub okresowy (np. silnik spalinowy). Jeżeli układ działa w sposób ustalony, tzn. jeżeli jego parametry stanu nie zmieniają się w czasie lub zmieniają się w sposób okresowy i po skończonej liczbie okresów wracają do wartości początkowej, to bilans energii odniesiony do jednostki czasu wyraża równanie:

$$\dot{E}_d = \dot{E}_w \tag{3.2}$$

Jeżeli układ znajduje się w stanie ustalonym, to energia doprowadzona równa się energii wyprowadzonej.

Energia układu odosobnionego jest niezmienna:

$$\Delta E_u = 0 \qquad E_u = const. \tag{3.3}$$

Zastosowanie równania bilansu energii (3.1) do przemian termodynamicznych prowadzi do zależności nazywanych pierwszą zasadą termodynamiki. Z równania (3.2) wynika, że np. silnik, tj. maszyna wykonująca w sposób ciągły pracę $\left(\dot{E}_w \rangle 0\right)$, nie może działać bez zasilania energią $\left(\dot{E}_d \rangle 0\right)$. Stąd wynika następujące sformułowanie **pierwszej zasady termodynamiki**: ***Jest rzeczą niemożliwą skonstruowanie perpetuum mobile pierwszego rodzaju, tj. silnika pracującego bez zasilania energią z zewnątrz.***

3.2. Energia układu, energia wewnętrzna, entalpia

Całkowita energia E_u dowolnego **układu termodynamicznego** składa się z energii kinetycznej E_k ruchu układu jako całości, energii potencjalnej układu E_p, uwarunkowanej istnieniem zewnętrznego pola sił i **energii wewnętrznej** układu U.

$$E_u = E_k + E_p + U$$

Czynnik zawarty w układzie termodynamicznym jest zbiorem cząsteczek i atomów posiadających własną energię, które przy makroskopowyn traktowaniu układu sumują się. Energia wewnętrzna U układu składa się zatem z energii kinetycznej ruchu chaotycznego cząsteczek substancji i energii potencjalnej ich wzajemnego oddziaływania. Energia wewnętrzna U nie zależy od ruchu układu jako całości ani od istnienia zewnętrznych pól siłowych.

W ogólnym ujęciu, głównymi składnikami energii wewnętrznej są:

a) energia kinetyczna ruchu postępowego (translacyjnego) i obrotowego (rotacyjnego cząsteczek),

b) energia ruchu drgającego (oscylacyjnego) atomów w cząsteczce,

c) energia potencjalna w polu wzajemnego przyciągania się cząsteczek,

d) energia chemiczna związana z możliwością przebudowy cząsteczek,

e) energia stanów elektronowych,

f) energia jądrowa.

Energia układu zależy tylko od stanu układu - jest funkcją jego stanu. Przyrost energii wywołany przejściem od stanu początkowego do końcowego nie zależy od sposobu przejścia pomiędzy tymi stanami, jest bowiem różnicą energii końcowej i początkowej:

$$\Delta E_u = E_{uk} - E_{up} \tag{3.4}$$

gdzie: E_{uk} - końcowa energia układu, E_{up} - początkowa energia układu.

Energia wewnętrzna, jako składnik energii całkowitej, jest również funkcją stanu ciała, przy czym nie zależy od parametrów określających prędkość i położenie ciała.

W przypadku, gdy **układ termodynamiczny jest w spoczynku**, zasób energii układu zależy tylko od stanu jego energii wewnętrznej. Na ogół w zagadnieniach praktycznych nie interesuje nas wartość bezwzględna energii wewnętrznej, a jedynie jej zmiany. W obliczeniach występują tylko przyrosty energii wewnętrznej, w związku z czym można w pewnym stopniu dowolnie ustalać stany odniesienia, od których oblicza się wartości tych funkcji. W termodynamice technicznej nie uwzględnia się wszystkich możliwych składników energii wewnętrznej – nie bierze się pod uwagę tych składników energii wewnętrznej, które mają stałą wartość w danym zjawisku. Nie trzeba na przykład uwzględniać energii chemicznej i jądrowej, jeśli rozpatruje się przemianę fizyczną. W procesach chemicznych należy uwzględniać wszystkie wyżej wymienione składniki energii wewnętrznej, z wyjątkiem energii jądrowej.

Obok energii wewnętrznej duże znaczenie w termodynamice ma pokrewna funkcja stanu wprowadzona przez Gibbsa i nazwana **entalpią**. Definiuje się ją za pomocą równania zwanego równaniem Gibbsa

$$I = U + p \cdot V\ [J] \tag{3.6}$$

lub

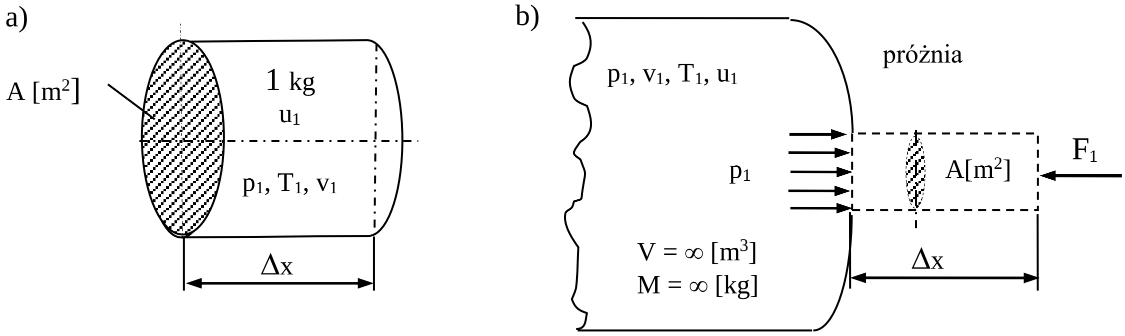
$$i = u + p \cdot v\ \left[\frac{J}{kg}\right] \tag{3.7}$$

gdzie: U [J] – energia wewnętrzna, I [J] – entalpia, u [J/kg] – właściwa energia wewnętrzna, i [J/kg] – właściwa entalpia, p [Pa] – ciśnienie bezwzględne, V [m^3] - całkowita objętość ciała, v [m^3/kg] – właściwa objętość ciała.

Entalpia jest funkcją tych samych parametrów stanu co energia wewnętrzna. Jest zatem również funkcją stanu ciała.

Energia wewnętrzna *U* jest wielkością wystarczająco określającą energię ciała **w układach zamkniętych**, których cechą charakterystyczną jest **stała masa czynnika**. **W układach otwartych**, w których występuje przepływ czynnika, a więc **masa czynnika w układzie może być zmienna**, **pojęcie energii wewnętrznej jest niewystarczające**. Energię czynnika wpływającego do układu określa **entalpia *I***.

Pojęcie entalpii można wyjaśnić analizując układ pokazany na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Schemat układu do wyjaśnienia pojęcia entalpii

Wyobraźmy sobie dowolny czynnik gazowy, którego parametry stanu wynoszą p_1, v_1, T_1, a tym samym o określonej energii wewnętrznej u_1. Niech ten gaz będzie opakowany w rodzaj puszki (rys. 3.2a) o przekroju poprzecznym A [m^2] i długości Δx. [m]. Pominiemy grubość materiału, z którego jest zrobiona puszka. Początkowo puszka z czynnikiem znajduje się w próżni i gdy założymy, że energia próżni jest równa zeru, to energia czynnika w puszce będzie energią absolutną. Spróbujmy przenieść puszkę z próżni do przestrzeni wypełnionej tym samym gazem, o tym samym ciśnieniu p_1, objętości jednostkowej v_1, temperaturze T_1 i energii wewnętrznej u_1; przestrzeń tę wyobrazimy sobie w postaci zbiornika o nieograniczenie wielkiej pojemności (rys. 3.2.b). Niech zbiornik ma otwór doskonale dopasowany do przekroju A puszki. Jeśli przyłożymy puszkę do otworu, to będzie ona poddana działaniu siły ciśnienia absolutnego p_1 w zbiorniku względem próżni na powierzchni A, a więc musimy ją trzymać siłą:

$$F_1 = p_1 \cdot A$$

Wciskając do zbiornika puszkę na jej długości Δx wykonujemy wkład pracy:

$$F_1 \cdot \Delta x = p_1 \cdot A \cdot \Delta x = p_1 \cdot v_1$$

Po wtłoczeniu puszki do wnętrza zbiornika i zasklepieniu otworu, możemy usunąć z wepchniętego gazu powłokę wyobrażalnej puszki, bo wprowadzony gaz nie będzie się niczym różnił od reszty zawartości zbiornika.

Przekonujemy się, że czynnik w polu zewnętrznego ciśnienia, prócz energii wewnętrznej u_1 (absolutnej), musi posiadać jeszcze energię umieszczenia $p_1 \cdot v_1$. Suma tych energii została nazwana entalpią i_1:

$$i_1 = u_1 + p_1 \cdot v_1$$

a ponieważ stan 1 został obrany dowolnie, więc możemy ogólnie napisać:

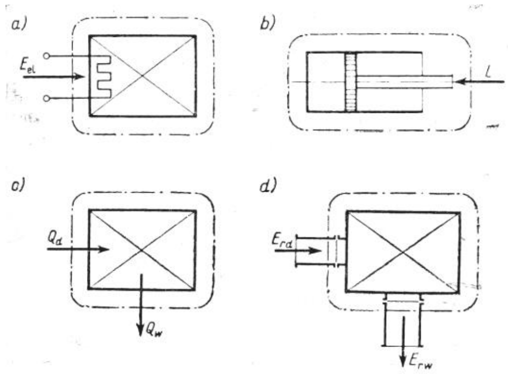
$$\boldsymbol{i = u + p \cdot v}$$

Podsumowując: ***w przypadku, gdy czynnik przepływa z obszaru o ciśnieniu mniejszym do przestrzeni o ciśnieniu większym, powoduje nie tylko zwiększenie energii wewnętrznej czynnika Δu, ale należy czynnikowi nadać przyrost energii umieszczenia $\Delta(p \cdot v)$:***

$$\Delta i = \Delta u + \Delta(p \cdot v)$$

3.3. Sposoby doprowadzania i wyprowadzania energii

W urządzeniach technicznych najczęściej spotyka się cztery sposoby przekazywania energii: a) za pomocą prądu elektrycznego, b) przez wykonanie **pracy mechanicznej**, c) przez przepływ ciepła, d) za pomocą strugi czynnika (rys. 3.2).



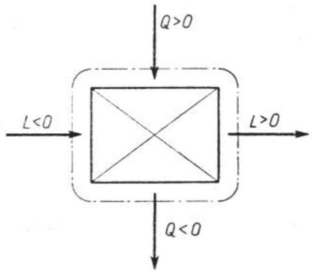
Rys. 3.2. Sposoby doprowadzania i wyprowadzania energii

Moc elektryczna N_{el} zmierzona watomierzem wyraża strumień energii doprowadzanej do układu, jeżeli w układzie działa silnik lub grzejnik elektryczny, lub wyprowadzanej z układu, jeżeli w układzie działa generator elektryczny (rys. 3.2a).

Praca mechaniczna może być wykonana w urządzeniach technicznych za pośrednictwem tłoka przesuwającego się ruchem posuwisto zwrotnym w maszynach tłokowych (rys. 3.2.b) lub za pośrednictwem obracającego się wału maszynach wirnikowych.

Przy sporządzaniu bilansu energii dotyczącego układu termodynamicznego, należy uwzględnić pracę mechaniczną wykonywaną przez wszystkie siły działające w poszczególnych punktach osłony bilansowej.

W termodynamice technicznej przyjęto uważać pracę wykonaną przez układ za dodatnią. Praca wykonana na układzie ma znak ujemny (rys. 3.3). Maszynę pobierającą energię chemiczną, elektryczną itp. i wykonującą w sposób ciągły dodatnią pracę nazywa się **silnikiem**. Maszynę napędzaną silnikiem (np. pompa, sprężarka) nazywa się **maszyną roboczą**.



Rys. 3.3. Znak algebraiczny pracy L i ciepła Q

Przepływ ciepła może wystąpić po zetknięciu układu z ciałem mającym inną temperaturę lub bez zetknięcia, przez promieniowanie. Ciepło pochłonięte przez układ uważa się za dodatnie, ciepło oddane ma znak ujemny (rys.3.3).

Procesy w przyrodzie przebiegają często z udziałem tarcia. Pokonanie oporów tarcia wymaga wykonania pracy, jednak praca ta zmienia energię układu tak, jak przy pochłanianiu równoważnej ilości ciepła. Tarcie zmienia więc efekty energetyczne wykonywania pracy na efekty wywołane przez pochłanianie ciepła.

Tarcie wywołuje rozpraszanie, czyli dyssypację energii. Nie jest możliwe odwrócenie tego zjawiska, nie można odzyskać w całości pracy wykonanej przeciw siłom tarcia.

Przekazywanie energii za pomocą strugi czynnika (rys. 3.2d) ma duże znaczenie w technice cieplnej (np. do turbiny parowej doprowadza się energię za pomocą strugi pary).

3.4. Praca

Wzajemne oddziaływania układu i otoczenia lub dwóch układów między sobą polegają przede wszystkim na działaniach energetycznych, stanowiących wymianę energii między nimi.

Dla układów zamkniętych można te oddziaływania podzielić na dwa rodzaje, a mianowicie pracę i ciepło.

Praca jest to oddziaływanie energetyczne, występujące między dwoma układami zamkniętymi (z których jednym może być otoczenie) i polegające na zmianie ich energii, takie, że zmiana energii każdego ze współdziałających układów może być sprowadzona wyłącznie do zmiany energii potencjalnej jakiegoś innego układu zewnętrznego zarówno przy danym kierunku przemiany jak i przy jej przebiegu w kierunku przeciwnym.

Definicja ta oznacza, że praca może być całkowicie zamieniona na potencjalną energię mechaniczną jakiegoś układu i odwrotnie może być wykonana kosztem spadku tej energii.

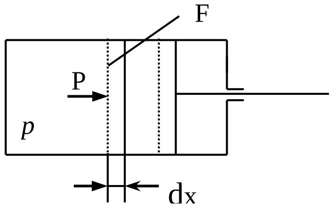
Należy zwrócić uwagę na fakt, że nie tylko ilość otrzymanej pracy jest równa liczbowo spadkowi energii potencjalnej układu, lecz i przeciwnie cała praca może być zamieniona na przyrost energii potencjalnej układu. To ostatnie stwierdzeniem jest bardzo istotne, gdyż nie każde oddziaływanie energetyczne ma tę właściwość, że zmiana energii układu daje się całkowicie zamienić na przyrost energii potencjalnej innego układu.

Ponadto należy zwrócić uwagę na fakt, że różne postacie energii są sobie równoważne i jeden jej rodzaj może być zamieniony całkowicie na inny, przy odpowiednim przeprowadzeniu przemiany. Tak więc, jeśli w danej przemianie termodynamicznej występują zmiany energii elektrycznej, magnetycznej, chemicznej itd., to są one równoważne zmianie energii potencjalnej.

W większości przypadków praca daje przedstawić się w postaci działania siły P na pewnej drodze x, to znaczy:

$$L = \int P \cdot dx$$

W przypadku mającym duże znaczenie praktyczne, gdy siła jest wywołana ciśnieniem czynnika, **wykonanie pracy jest związane ze zmianą objętości układu**. Przypadek ten ilustruje rys. 3.4, na którym przedstawiono cylinder z tłokiem, mogącym przesuwać się bez tarcia (układ zamknięty).



Rys. 3.4. Układ ilustrujący wykonanie pracy zewnętrznej

Jeśli tłok przesunie się o elementarną długość dx, przy czym ciśnienie można traktować wówczas jako stałe, to praca wykonana przy takim przesunięciu wynosi:

$$dL = P \cdot dx = p \cdot F \cdot dx = p \cdot dV,$$

gdzie: p – ciśnienie gazu w cylindrze, F - pole powierzchni tłoka, $P = p \cdot F$ – siła działającą na tłok (siła nacisku gazu na tłok). Przy skończonym przesunięciu tłoka praca wyrazi się zależnością:

$$L = \int_1^2 p \cdot dV \quad [\mathrm{J}] \tag{3.8}$$

w odniesieniu zaś do jednostki masy czynnika:

$$l = \int_1^2 p \cdot dv \quad [\mathrm{J/kg}] \tag{3.9}$$

gdzie: $v = V/M$ - objętość właściwa czynnika, czyli objętość zajmowana przez jednostkę masy.

Obliczona praca jest pracą mechaniczną, która ma bardzo duże znaczenie, szczególnie w zagadnieniach związanych z pracą silników cieplnych.

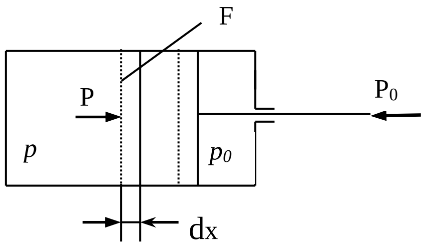
Pracę mechaniczną $L = \int_1^2 p \cdot dV$ nazywa się **pracą zewnętrzną lub pracą absolutną lub pracą bezwzględną** (oznaczana L_a), przy czym stosuje się umowę, że praca wykonana przez układ ma znak **dodatni**, wykonana zaś przez otoczenie nad układem jest **ujemna**.

Jeżeli na drugą stronę tłoka działa ciśnienie $p_0 > 0$ (rys. 3.5), to część absolutnej pracy rozprężania czynnika zostaje zużyta na pokonanie działającej na tłok siły $P_0 = p_0 \cdot F$ pochodzącej od ciśnienia otoczenia p_0. Po odjęciu pracy L_0 wykonanej przez siłę P_0 na przesunięciu dx

$$dL_0 = P_0 \cdot dx = p_0 \cdot F \cdot dx = p_0 \cdot dV$$

od pracy absolutnej $dL = p{\cdot}dV$ otrzymuje się **pracę użyteczną**

$$dL_u = (p - p_0) \cdot dV$$



Rys. 3.5. Układ ilustrujący wykonanie pracy użytecznej

Należy zwrócić uwagę na fakt, że praca nie jest parametrem stanu, gdyż zależy nie tylko od stanu początkowego i końcowego przemiany, lecz i od drogi tej przemiany, to znaczy od kolejności zmian stanów między punktem początkowym i końcowym. Matematycznie oznacza to, że wyrażenie dL nie jest różniczką zupełną funkcji L, lecz stanowi bardzo małą elementarną pracę wykonaną przy bardzo małej zmianie objętości układu.

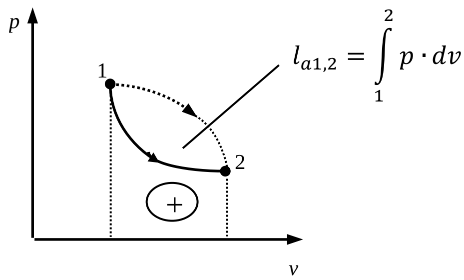
W przypadku przemiany skończonej zachodzącej między stanami *1* i *2*, praca rozprężania gazu zachodząca bez strat wyraża się dla dowolnej ilości czynnika za pomocą wzoru

$$L_{1,2} = \int_1^2 p \cdot dV \quad [\mathrm{J}] \tag{3.10}$$

lub w odniesieniu zaś do jednostki masy czynnika:

$$l_{1,2} = \int_1^2 p \cdot dv \quad [\mathrm{J/kg}] \tag{3.11}$$

Z wyrażenia tego wynika, że praca może być bardzo dogodnie przedstawiona na wykresie współrzędnych $p - v$, zwanym układem pracy. Na rysunku 3.6 przedstawiono linią ciągłą przemianę 1 – 2 na wykresie $p - v$.



Rys. 3.6. Przedstawienie pracy zewnętrznej w układzie *p – v*

Praca $l_{a1,2} = \int_1^2 p \cdot dv$ jest równa polu pod krzywą przemiany. Jest więc oczywiste, że praca zewnętrzna $l_{a1,2}$ zależy od drogi przemiany, a nie tylko od jej stanu początkowego i końcowego. Jeśliby bowiem pomiędzy stanem początkowym i końcowym zaszła inna przemiana przedstawiona na rysunku linią przerywaną, to praca jaka będzie w takiej przemianie wykonana, będzie różnić się od pracy odpowiadającej przemianie narysowanej linią ciągłą. Praca absolutna przemiany *1-2* przedstawionej na rysunku powyżej ma znak „+” gdyż układ oddaje pracę (czynnik wykonuje pracę).

Praca $l_{a1,2}$ zwana pracą zewnętrzną lub absolutną, wyraża się zależnością (3.11) jedynie w tym przypadku, jeśli przemiana zachodziła bez strat, a otoczeniem układu, którego zmiana objętości powoduje wykonanie pracy $l_{a1,2}$ jest próżnia. Gdyby w układzie zachodziły straty, to praca wykonana byłaby mniejsza. Można to uzasadnić na podstawie przykładu, dotyczącego układu przedstawionego na rys. 3.4. Jeśli rozprężanie gazu znajdującego się w tym układzie będzie przebiegało według tej samej przemiany $p = f(v)$ co poprzednio, lecz jeśli jest ona połączona z tarciem tłoka o powierzchnię cylindra (dyssypacja energii), to praca, którą można odebrać na powierzchni tłoka, będzie mniejsza o straty tarcia. W tym przypadku obowiązywać będzie zależność

$$dl < p \cdot dv.$$

Ogólnie więc wyrażenie na pracę można zapisać w następujący sposób:

$$dl \leq p \cdot dv,$$

gdzie znak równości odpowiada przemianie odbywającej się bez strat, znak nierówności zaś dotyczy przemiany zachodzącej ze stratami.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że praca zewnętrzna stanowi pracę, jaką można otrzymać z układu lub jaką należy do niego doprowadzić w przypadku, gdy układ zamknięty zmienił swoją objętość, jest to więc praca jednorazowego rozprężania lub sprężania czynnika w układzie zamkniętym.

3.5. Ciepło

Jeśli dwa kontaktujące się ze sobą układy nie zmieniają w czasie swego stanu, to znajdują się one względem siebie w równowadze. Jeśli układy zamknięte A i B, znajdujące się we wzajemnym kontakcie, nie zmieniają kształtu ścianek ograniczających i wymieniają między sobą energię, przy czym wykluczone są także inne oddziaływania poza mechanicznymi mającymi cechy pracy (a więc wyklucza się oddziaływania elektryczne, magnetyczne itp.), to zgodnie z poprzednimi rozważaniami takie oddziaływanie energetyczne nie może być pracą. Opisane oddziaływanie nosi nazwę ciepła. **Ciepło jest więc formą przekazywania energii** inną niż praca i jest oznaczane literą Q lub w odniesieniu do jednostki masy substancji – literą q. Przekazywanie energii w postaci ciepła z jednego układu do drugiego może występować wówczas, gdy temperatury tych układów różnią się między sobą.

Podobnie jak praca, ciepło nie jest parametrem stanu, gdyż zależy od stanu początkowego i końcowego oraz od drogi przemiany. W rozważaniach dotyczących silników cieplnych przyjmuje się zwykle, że ciepło dopływające z zewnątrz do układu (pochłonięte przez układ) ma znak dodatni, a ciepło oddane przez układ jest ujemne.

Ciepło pochłonięte przez ciało w zakresie temperatur od t_1 do t_2 można zapisać wzorem:

$$Q_{1-2} = M \cdot c \cdot (t_2 - t_1) \text{ [J]} \tag{3.12}$$

lub w odniesieniu do 1 kg masy ciała:

$$q_{1-2} = c \cdot (t_2 - t_1) \text{ [J/kg]} \tag{3.13}$$

gdzie: M [kg] – masa ciała, c [J/(kg·K)] – pojemność cieplna właściwa (ciepło właściwe).

Ciepło właściwe zależy od rodzaju ciała i od warunków ogrzewania ciała (rozdz. 2, punkt 2.5). Np. podczas ogrzewania przy stałym ciśnieniu gazy doskonałe pochłaniają inną ilość ciepła niż podczas ogrzewania przy stałej objętości. W przypadku gazów półdoskonałych i rzeczywistych ciepło właściwe zależy również od zakresu temperatur t_1 i t_2.

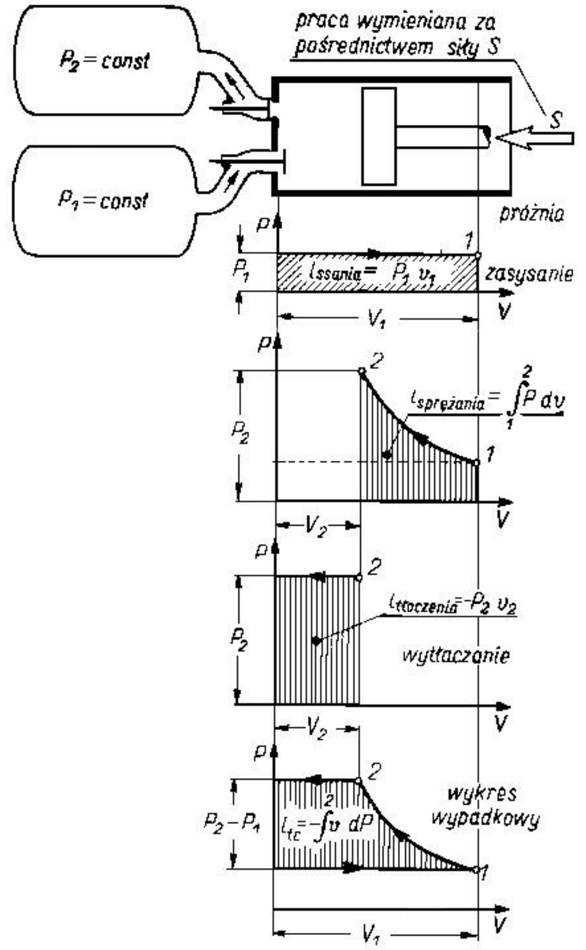
3.6. Praca techniczna

Duże znaczenie praktyczne w zastosowaniach technicznych mają przemiany zachodzące **w układach otwartych**, w których występuje stały i ustalony przepływ czynnika przez układ. Zachodzą one np. w silnikach cieplnych i maszynach roboczych, takich jak sprężarki i turbiny, przy czym przemiany te zwykle są połączone z wykonaniem pracy.

Dla układu zamkniętego praca techniczna jest wielkością matematyczną nie mającą interpretacji fizycznej, ma natomiast interpretację fizyczną dla układu przepływowego w stanie ustalonym (układ otwarty).

Do pojęcia pracy technicznej dochodzi się rozpatrując idealną sprężarkę tłokową, której zadaniem jest pobranie czynnika o ciśnieniu p_1 – mniejszym, i dostarczenie tego czynnika do przestrzeni o ciśnieniu p_2 – większym (rys. 3.7).

Sprężarka ma dwa samoczynne zawory: dolotowy i wylotowy. W chwili, gdy tłok znajduje się w górnym martwym położeniu otwiera się zawór dolotowy i rozpoczyna się napełnianie cylindra sprężarki. W miarę przesuwania się tłoka w prawo do cylindra dopływa czynnik roboczy o ciśnieniu p_1, gdyż doskonale działający zawór dolotowy nie stawia oporu przy przepływie. Po zakończeniu napełniania – tłok znajduje się w dolnym martwym położeniu – zawór dolotowy zamyka się i w układzie zamkniętym (zawór wylotowy też jest zamknięty, ponieważ ciśnienie w cylindrze jest mniejsze od ciśnienia p_2) odbywa się sprężanie czynnika. Ciśnienie czynnika rośnie do wartości p_2 (wartość ciśnienia w zbiorniku), otwiera się zawór wylotowy i następuje wytłaczanie czynnika do momentu, w którym tłok znajdzie się w górnym martwym położeniu.



Rys. 3.7. Schemat działania idealnej sprężarki tłokowej

Całkowita praca wykonana w układzie będzie składała się z trzech następujących pozycji:

a) praca wykonana przez gaz wchodzący do układu (dodatnia), która wynosi

$$L_{ssania} = p_1 \cdot V_1,$$

b) praca zewnętrzna (absolutna) związana ze zmianą objętości (praca sprężania, ujemna)

$$L_{sprężania} = \int_1^2 p \cdot dV$$

c) praca (ujemna), jaka musi być doprowadzona do gazu uchodzącego z układu, aby go usunąć z układu, i która jest równa

$$L_{tłoczenia} = p_2 \cdot V_2,$$

Suma tych trzech pozycji nosi nazwę pracy technicznej i jest równa:

$$L_{t1,2} = p_1 V_1 + \int_1^2 p\, dV - p_2 V_2 = -\int_1^2 d(p\, V) + \int_1^2 p\, dV = \int_1^2 (p\, dV - p\, dV - V\, dp)$$

Ostatecznie:

$$L_{t1,2} = -\int_1^2 V\,dp \qquad [\mathrm{J}] \tag{3.14}$$

lub w odniesieniu do 1 kg czynnika:

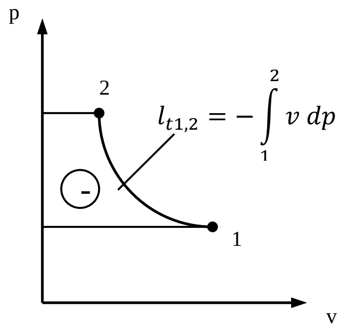
$$l_{t1,2} = -\int_1^2 v\,dp \qquad [\mathrm{J/kg}] \tag{3.15}$$

Dla bardzo małej przemiany można napisać wyrażenie na pracę techniczną w następującej postaci:

$$dl_t = -v\,dp \tag{3.16}$$

Należy przy tym pamiętać, że podobnie jak praca zewnętrzna, praca techniczna nie jest funkcją stanu, lecz zależy od punktu początkowego, punktu końcowego oraz drogi przemiany.

Na wykresie *p*-*v* praca techniczna wyraża się polem zawartym pomiędzy krzywą przemiany, osią *p* oraz liniami poziomymi, przeprowadzonymi z punktu początkowego i końcowego przemiany (rys. 3.8).



Rys. 3.8. Przedstawienie pracy technicznej w układzie *p* - *v*

Znak minus w równaniu (3.14), (3.15) i 3.16) wynika stąd, że zgodnie z przyjętą umową praca jest dodatnia wówczas, gdy jest wykonana przez czynnik (ciśnienie spada). Przy rozprężaniu czynnik wykonuje pracę, lecz wówczas znak różniczki ciśnienia jest ujemny, aby więc wartość pracy była dodatnia, musi być dodany znak minus w wyrażeniu na pracę techniczną.

Ponadto wyrażenia (3.14) oraz (3.16) obowiązują w takich przemianach, w których nie zachodzą straty. Jeśli w przemianach zachodzą straty, to podobnie jak w przypadku pracy zewnętrznej praca techniczna jest mniejsza i w związku z tym zależność ogólna opisująca pracę techniczną ma następującą postać:

$$dl_t \leq -v\,dp,$$

gdzie znak równości odnosi się do przemian zachodzących bez strat, a znak nierówności dotyczy przemian ze stratami.

3.7. Szczególne przypadki bilansu energii

3.7.1. Układ zamknięty. Równanie pierwszej zasady termodynamiki

Po zastosowaniu równania bilansu energii w postaci (3.1):

$$E_d = \Delta E_u + E_w$$

do czynnika zawartego w układzie zamkniętym, dochodzi się do wniosku, że ciepło doprowadzone do czynnika ze źródła zewnętrznego jest zużywane na wykonanie pracy bezwzględnej i na przyrost energii wewnętrznej czynnika:

$$\boldsymbol{Q_{1,2} = U_2 - U_1 + L_{1,2}} \tag{3.17}$$

Równanie (3.17) jest **matematycznym wyrażeniem pierwszej zasady termodynamiki** i jest słuszne dla każdej dowolnej przemiany termodynamicznej zachodzącej w układzie zamkniętym.
Inny zapis tego równania:

$$\boldsymbol{U_2 - U_1 = Q_{1,2} - L_{1,2}} \tag{3.18}$$

W **układzie zamkniętym** zmiana energii wewnętrznej jest równa sumie algebraicznej pracy bezwzględnej oraz ciepła wymienionego z otoczeniem, o ile nie występuje zmiana energii kinetycznej oraz energii położenia układu.
Pierwsza zasada termodynamiki dla 1 kg czynnika może być zapisana następująco:

$$u_2 - u_1 = q_{1,2} - l_{1,2} \tag{3.19}$$

a dla bardzo małej przemiany zaś

$$du = dq - dl \tag{3.20}$$

lub, pamiętając, że $dl = p\ dv$

$$du = dq - p \cdot dv \tag{3.21}$$

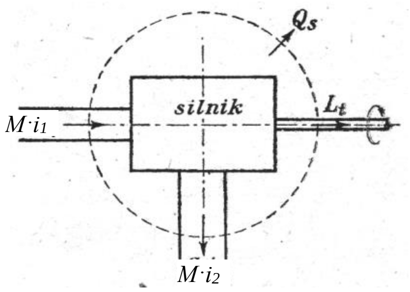
W równaniach tych występują różnego typu wielkości nieskończenie małe. Wielkość dU jest różniczką zupełną, gdyż energia wewnętrzna jest funkcją stanu czynnika. Przyrost energii wewnętrznej zależy tylko od stanu początkowego i stanu końcowego czynnika termodynamicznego, nie zależy zaś od drogi przejścia pomiędzy stanami. Wielkości dQ i dL nie są różniczkami zupełnymi. Aby obliczyć ilość ciepła i ilość pracy nie wystarczy znać stan początkowy i stan końcowy czynnika uczestniczącego w przemianie, musi być znana także droga przejścia pomiędzy tymi stanami (np. zależność pomiędzy ciśnieniem i objętością czynnika rozpatrywanej przemianie).

Pomiędzy dwoma stanami czynnika można zrealizować nieskończenie wiele przemian, otrzymując najrozmaitsze wartości wykonanej pracy i pochłoniętego ciepła, mimo że za każdym razem przyrost energii wewnętrznej jest taki sam.

Dla podkreślenia, że wielkości dQ i dL nie są różniczkami zupełnymi stosuje się w niektórych podręcznikach symbole $đQ$, $đL$ lub δQ, δL.

3.7.2. Układ otwarty. Równanie pierwszej zasady termodynamiki

Równanie pierwszej zasady termodynamiki dla układu otwartego można otrzymać rozważając układ przedstawiony na rys. 3.9. Prostokąt na tym rysunku przedstawia maszynę przepływową (np. silnik), nazwaną tak dlatego, że przez nią w sposób ciągły lub okresowy przepływa czynnik roboczy.



Rys. 3.9. Przemiana energii w maszynie przepływowej

Koło zaznaczone linią kreskowaną przedstawia osłonę diatermiczną. Niech silnik działa w sposób ustalony. Wtedy wszystkie jego części mają niezależną od czasu temperaturę. Czynnik, którego przemiany w silniku powodują oddanie pracy na zewnątrz, badany przez dłuższy okres czasu ma także ten sam średni stan. Jeśli maszynę otoczy się osłoną diatermiczną, to przyrost energii wyodrębnionego przez nią układu jest równy zeru. Gdy do tego układu zastosuje się zasadę zachowania energii, to energia doprowadzona musi być równa energii odprowadzonej. Do rozważanego układu dochodzi rurociągiem wraz z czynnikiem energia w postaci entalpii $I_1 = M \cdot i_1$. Z układu przez osłonę diatermiczną uchodzą: przez wał maszyny praca techniczna L_t, strata cieplna Q_s i entalpia rozprężonego czynnika $I_2 = M \cdot i_2$.
Po zastosowaniu równania bilansu energii w postaci (3.1):

$$E_d = \Delta E_u + E_w$$

otrzymuje się:

$$I_1 = I_2 + L_t + Q_s \tag{3.22}$$

Ciepło Q_s jest ciepłem oddanym do otoczenia i dlatego zgodnie z przyjętą wcześniej umową oznaczymy go $-Q$. Po uwzględnieniu tego w równaniu (3.22) otrzymamy równanie pierwszej zasady termodynamiki dla układu otwartego:

$$I_2 - I_1 = Q - L_t \tag{3.23}$$

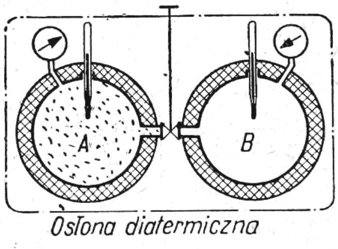
albo w odniesieniu do 1 kg przepływającego czynnika

$$i_2 - i_2 = q - l_t \qquad (3.24)$$

3.8. Obliczenie energii wewnętrznej i entalpii gazów doskonałych i półdoskonałych

3.8.1. Energia wewnętrzna- doświadczenie Gay-Lussaca i Joule'a

Doświadczenie przeprowadzone przez Gay-Lussaca we Francji, a następnie przez Joule'a w Anglii miało na celu ustalenie, czy energia wewnętrzna gazów i par jest zależna tylko od ich temperatury, czy także od ich ciśnienia i objętości. W tym celu dwa zaizolowane zbiorniki połączono ze sobą rurką, na której znajdował się zawór (rys. 3.10). W zbiorniku A znajdował się gaz o temperaturze t_1 pod ciśnieniem p_1. Parametry te były takie, że gaz ten mógł być traktowany jako doskonały lub jako półdoskonały. W zbiorniku B natomiast była zupełna próżnia. Po otwarciu zaworu gaz zaczął przepływać ze zbiornika A do zbiornika B. Ciśnienie w zbiorniku A malało, a w zbiorniku B wzrastało. Temperatura w zbiorniku A również w pierwszym momencie malała, zaś w zbiorniku B wzrastała powyżej temperatury t_1. Ponieważ jednak zaworu nie zamknięto, ciśnienie i temperatura w obu zbiornikach po chwili wyrównały się. Okazało się wtedy, że ciśnienie p_2 panujące w obu zbiornikach jest mniejsze od ciśnienia p_1 panującego wcześniej w zbiorniku A, natomiast wspólna temperatura t_2 jest równa temperaturze t_1, którą posiadał gaz przed otwarciem zaworu.



Rys. 3.10. Doświadczenie Gay-Lussaca i Joule'a

Gdy obydwa zbiorniki otoczymy wspólną osłoną diatermiczną[1] i rozpatrzymy jako wyodrębniony układ, to przekonamy się, że energia wewnętrzna gazu nie uległa zmianie, gdyż żadnej energii do niego nie doprowadzono, ani też od niego nie odprowadzono.

Widzimy więc, że pomimo zmiany ciśnienia i objętości nie zmieniła się energia wewnętrzna czynnika. Z doświadczenia widać, że nie zmieniła się również temperatura czynnika. **Nasuwa się zatem przypuszczenie, że do zmiany energii wewnętrznej gazu konieczna jest zmiana jego temperatury.** Doświadczenie to powtórzono wiele razy. Ponieważ wynik był zawsze analogiczny, więc stwierdzono ostatecznie, że energia wewnętrzna gazu

[1] Osłona diatermiczna jest nieprzepuszczalna dla substancji materialnej, lecz pozwala na przepływ ciepła

doskonałego i półdoskonałego zależy tylko od jego temperatury, a nie zależy od jego ciśnienia i objętości.

Wzór służący do obliczenia energii wewnętrznej gazu doskonałego i półdoskonałego zawierać więc musi symbol T lub t, a nie zawierać symboli p, V, v.

Jeżeli energia wewnętrzna gazu doskonałego w temperaturze 0 K wynosi zero, to energia wewnętrzna tego gazu o dowolnej temperaturze T K jest równa ilości ciepła, które musimy doprowadzić, aby ogrzać ten gaz od 0 K do T K. Słuszne jest to jednak tylko wtedy, gdy doprowadzane ciepło jest zużywane jedynie na zwiększenie energii wewnętrznej czynnika, a nie np. częściowo na wykonanie pracy. Dlatego ogrzewanie to musi odbywać się w stałej objętości. Do obliczenia więc energii wewnętrznej gazów doskonałych służą wzory

$$U = M \cdot c_v \cdot T = n \cdot M_\mu \cdot \frac{c_{\mu v}}{M_\mu} \cdot T = n \cdot c_{\mu v} \cdot T \quad [J] \tag{3.25}$$

gdzie: M [kg] – masa czynnika, c_v [J/kg] – ciepło właściwe czynnika przy stałej objętości, n [kmol] – liczba kilomoli czynnika, $c_{\mu v}$ [J/(kg·K)] – kilomolowe ciepło właściwe czynnika,

lub w odniesieniu do 1 kg czynnika

$$u = c_v \cdot T \quad \left[\frac{J}{kg}\right] \tag{3.26}$$

Wzory do obliczenia energii wewnętrznej gazów półdoskonałych mają postać

$$U = M \cdot c_v \Big|_0^T \cdot T = n \cdot c_{\mu v} \Big|_0^T \cdot T \quad [\mathrm{J}] \tag{3.27}$$

lub w odniesieniu do 1 kg czynnika

$$u = c_v \Big|_0^T \cdot T \quad \left[\frac{J}{kg}\right] \tag{3.28}$$

Opisane doświadczenie próbowano wykonać używając także czynników takich, których nie można traktować jako gazy doskonałe, ani też jako gazy półdoskonałe. Okazało się wtedy, że temperatura czynnika na końcu doświadczenia jest całkiem inna niż na początku, pomimo że przeprowadzony bilans wskazuje na to, że energia wewnętrzna czynnika również w tym przypadku nie uległa zmianie. Wynika stąd, że przytoczone powyżej wzory nie mogą służyć do obliczenia energii wewnętrznej takich czynników. Do obliczenia energii wewnętrznej czynników, których nie można traktować jako gazy doskonałe lub półdoskonałe służą inne, skomplikowane wzory, zawierające oprócz symbolu temperatury jeszcze symbole innych parametrów stanu. Należy podkreślić, że energia wewnętrzna czynnika znajdującego się w dowolnym stanie zależy w przypadku gazu doskonałego i półdoskonałego tylko od temperatury, którą ma czynnik w tym stanie, a nie zależy zupełnie od sposobu, jakim ten stan został osiągnięty.

3.8.2. Entalpia

Wstawiając do równania entalpii (3.7)

$$i = u + p \cdot v$$

równania (3.26) i (2.3.7)

$$u = c_v \cdot T$$

$$p \cdot v = R \cdot T$$

otrzymuje się

$$i = u + p \cdot v = c_v \cdot T + R \cdot T$$

Po wyłączeniu *T* przed nawias otrzymuje się

$$i = (c_v + R) \cdot T$$

Ponieważ zgodnie z równaniem (2.5.3) $c_v + R = c_p$, więc ostatnie równanie można zapisać w postaci

$$i = c_p \cdot T \ \left[\frac{J}{kg}\right] \qquad (3.29)$$

Dla dowolnej ilości gazu powyższe równanie przybierze następującą postać:

$$I = M \cdot c_p \cdot T = n \cdot M_\mu \cdot \frac{c_{\mu p}}{M_\mu} \cdot T = n \ \cdot c_{\mu p} \cdot T \ \ [J] \qquad (3.30)$$

Dla gazów półdoskonałych równania (3.29) i (3.30) przyjmą postać

$$I = M \cdot c_p \Big|_0^T \cdot T = n \cdot c_{\mu p} \Big|_0^T \cdot T \ \ [\mathrm{J}] \qquad (3.31)$$

lub w odniesieniu do 1 kg czynnika

$$i = c_p \Big|_0^T \cdot T \ \ \left[\frac{J}{kg}\right] \qquad (3.32)$$

Należy podkreślić, że entalpia czynnika znajdującego się w dowolnym stanie zależy w przypadku gazu doskonałego i półdoskonałego tylko od temperatury, którą ma czynnik w tym stanie, a nie zależy zupełnie od sposobu, jakim ten stan został osiągnięty.