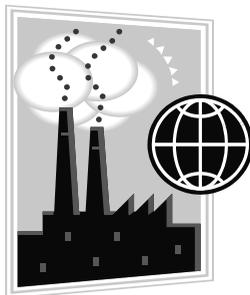


**В.Ю. Дубанин**

# **ТЕРМОДИНАМИКА**

**Учебное пособие**



**Воронеж 2010**

ГОУВПО «Воронежский государственный  
технический университет»

В.Ю. Дубанин

## ТЕРМОДИНАМИКА

Утверждено Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2010

УДК 536

Дубанин В.Ю. Термодинамика: учеб. пособие / В.Ю. Дубанин. Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2010. 145 с.

В учебном пособии рассмотрены основные законы термодинамики, термодинамические процессы, водяной пар, дросселирование газов и паров, элементы химической термодинамики.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» (направленность «Промышленная теплоэнергетика»), дисциплине «Техническая термодинамика».

Ил. 56. Библиогр.: 5 назв.

Научный редактор д-р техн. наук, проф. А.В. Бараков

Рецензенты: кафедра электротехники, теплотехники и гидравлики Воронежской государственной лесотехнической академии (зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. В.М. Попов); канд. техн. наук, доц. В.В. Портнов

©Дубанин В.Ю., 2010

© Оформление. ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2010

## ВВЕДЕНИЕ

До 50-х годов XIX века наука рассматривала теплоту как особое невесомое, неуничтожимое и несоздаваемое вещество, которое имело название теплород. М.В.Ломоносов был одним из первых, кто опроверг эту теорию. В своей работе "Размышление о причинах теплоты и холода", изданной в 1774 г, он писал, что теплота является формой движения мельчайших частиц тела, заложив тем самым основы механической теории теплоты. М.В.Ломоносов один из первых высказал идею закона сохранения энергии. В его формулировке этого закона еще не содержатся количественные соотношения, но, несмотря на это, отчетливо и полно определяется сущность закона сохранения и превращения энергии.

Лишь столетие спустя этот закон, благодаря работам Майера, Гельмгольца, Джоуля получил всеобщее признание. В 1842 году появилась работа естествоиспытателя Майера "Размышления о силах неживой природы". Его формулировка первого закона термодинамики в основном была философски умозрительной. В 1847 году была издана монография немецкого врача Гельмгольца "О сохранении силы", где подчеркивается общее значение первого начала как закона сохранения энергии, дается его математическая формулировка и приложение к технике. В 1856 году Джоуль экспериментально доказал существование этого закона.

В 1824 году появился труд французского инженера Сади Карно "Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу", в котором были заложены основы термодинамики. В этой работе он указал причины несовершенства тепловых машин, пути повышения их коэффициента полезного действия (кпд), сформулировал второй закон термодинамики, идеальный цикл тепловых машин (цикл Карно) и другие важные положения термодинамики.

В 1906 г. Нернст сформулировал третье начало термодинамики, в котором предположил, что с приближением абсолютной температуры к нулю интенсивность теплового движе-

ния и энтропия стремятся к нулю. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур - одно из следствий известной тепловой теоремы Нернста.

В конце XIX века Л.Больцманом и У.Гиббсом были заложены основы статистической термодинамики. В отличие от классической термодинамики она позволяет вычислить макроскопические характеристики по данным о состоянии микрочастиц тела - их расположению, скоростях, энергии. У.Гиббс внес существенный вклад и в классическую термодинамику, разработав метод потенциалов, установив правило фаз и др.

После создания фундамента термодинамического метода началась разработка его приложений и, прежде всего, к теории тепловых машин. Большое значение имело введенное Ж. Гюи и А.Стодолой понятие работоспособности теплоты, или максимальной технической работы, которую можно получить от имеющегося количества теплоты в заданном интервале температур. В 1956 году Р.Рант дал этой величине название "эксергия". В отличие от энтропии, всегда возрастающей в реальных процессах, в отличие от энергии, количество которой строго сохраняется (согласно первому закону термодинамики), эксергия – запас работоспособности или это то количество полезной работы, которое можно получить от имеющейся теплоты в заданном интервале температур.

В классической (феноменологической) термодинамике изучаются законы взаимных превращений различных видов энергии. Техническая термодинамика рассматривает закономерности взаимного превращения теплоты и работы. Здесь разрабатывается теория тепловых двигателей и даются пути их усовершенствования.

Коэффициент использования топлива в большинстве отраслей промышленности обычно не превышает 30-35%. В связи с этим настоящие время ставится вопрос о создании энерготехнологических агрегатов, в которых требования технологии и энергетики взаимно дополняли бы друг друга.

Разработать энерготехнологию, создать нетрадиционные и усовершенствовать существующие системы энергосбереже-

ния, оценить их эффективность можно лишь с помощью термодинамического анализа. Поэтому для инженера-энергетика термодинамика является теоретической основой его практической деятельности.

При изучении термодинамики особое внимание следует уделить усвоению термодинамического метода исследования, который имеет следующие особенности.

Во-первых, термодинамика строится по дедуктивному принципу, т.е. от общего к частному. Ее основной особенностью является два закона (начала), установленных опытным путем. Первый из них представляет специфическую форму закона сохранения и превращения энергии и имеет поэтому всеобщий характер, второй – устанавливает качественную направленность процессов, осуществляемых в физических системах. С помощью математического аппарата термодинамики получают соотношения, позволяющие решать конкретные задачи (например, рассчитывать термодинамические процессы).

Во-вторых, термодинамика имеет дело только с макроскопическими величинами. Микроструктура вещества здесь не рассматривается. Это с одной стороны обеспечивает достоверность общих выводов термодинамики, а с другой – приводит к некоторой ее ограниченности и требует привлечение дополнительных сведений из физики, химии

Существует еще понятие так называемого нулевого начала термодинамики. В классической термодинамике отвлекаются от движения микрочастиц тела и рассматривают лишь результат этого движения, который есть не что иное, как температура тела. Это и есть нулевое начало термодинамики. Оно формулируется в виде следующей аксиомы: все тела при тепловом равновесии обладают температурой. Нулевое начало является исходным положением термодинамики, так как тепловое движение происходит во всех телах. Оно неуничтожимо, как неуничтожимо всякое движение в природе.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

## 1.1. Рабочее тело

Объектом изучения в технической термодинамике служит вещество называемое рабочим телом.

Рабочее тело – вещество, способное воспринимать и отдавать теплоту, а также совершать работу. В качестве рабочего тела можно использовать различные вещества, но практически выгодно применять только парогазовые смеси, т.к. они при нагревании или охлаждении изменяют свои объемы на много больше, чем твердые и жидкие вещества. Такие вещества способны значительно изменять свои объемы даже без теплового взаимодействия с окружающими телами, только вследствие изменения внешних сил, действующих на них.

У реальных газов атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении, между ними действуют силы притяжения и отталкивания, объем самих частиц имеет конечную величину. Газ, у которого отсутствуют силы взаимодействия между молекулами и их объем равен нулю, называется идеальным.

В теплотехнических расчетах вполне допустимо считать идеальными газами все газы, с какими приходится иметь дело ( $H_2, O_2, N_2$  и т.д.). Исключение составляет водяной пар, который может встречаться в различных состояниях, а именно:

- водяной пар является частью газовых смесей, которые получают в результате сгорания топлива в различных агрегатах. В этом случае парциальное давление пара мало, а температура пара высокая и он далек от состояния жидкости. Такой водяной пар можно считать идеальным газом. По этим же соображениям идеальным газом обычно считают и водяной пар, который входит как составная часть в атмосферный воздух;

- водяной пар является рабочим телом в тепловых двигателях или теплоносителем в различных теплообменных аппара-

ратах. В этом случае пренебрегать силами сцепления между молекулами и объемом самих молекул нельзя, так как его состояние близко к состоянию жидкости. В отличие от предыдущего водяной пар называется реальным газом, и он уже не подчиняется законам идеальных газов.

## 1.2. Давление, температура, удельный объем. Единицы измерения

Давление  $p$  обусловлено взаимодействием молекул рабочего тела с поверхностью и численно равно силе, действующей по нормали на единицу площади поверхности тела.

Давление измеряется в Паскалях;  $1\text{Па}$  равен давлению силы  $1\text{Н}$  на площадь  $1\text{м}^2$ , т.е.  $1\text{Па} = 1\text{Н}/\text{м}^2$ .

Внесистемной единицей измерения давления является атмосфера ( $1\text{ат} = 1\text{кг}/\text{см}^2$ ) и бар ( $1\text{бар} = 10^5\text{Н}/\text{м}^2$ ). Давление может измеряться высотой столба жидкости, т.е. в миллиметрах ртутного и водяного столба. Соотношения между единицами измерения давления:

$$\begin{aligned} 1\text{ат} &= 1\text{кг}/\text{см}^2 = 735,6\text{мм рт.ст.} = 10000\text{мм вод.ст.} = \\ &= 98066\text{Н}/\text{м}^2. \end{aligned}$$

Атмосферное давление измеряют барометром, и оно называется барометрическим  $p_{\text{бар}}$ . Если давление среды в резервуаре больше  $p_{\text{бар}}$ , то его называют избыточным или манометрическим и измеряют манометром. Сумма барометрического и манометрического давлений равна абсолютному давлению  $p$ . Если давление в резервуаре меньше  $p_{\text{бар}}$  образуется разрежение, т.е. вакуум, измеряемое вакуумметром и обозначается  $p_{\text{бар}}$ . Т.о., давление определяется по показаниям приборов с учетом следующих соображений:

$$p > p_{\text{бар}} \cdot p = p_{\text{бар}} + p_{\text{изб}};$$

$$p < p_{\text{бар}} \cdot p = p_{\text{бар}} - p_{\text{вак}}.$$

Под температурой газа понимают меру средней кинетической энергии движения молекул газа. В нашей стране применяют две температурные шкалы: термодинамическую и международную практическую. Температура по каждой из этих шкал может быть выражена двояким способом: в градусах абсолютной шкалы (К) и в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) в зависимости от начала отсчета (положения нуля) по шкале. Термодинамическая температурная шкала, принятая X Генеральной конференцией по мерам и весам в 1954 г., имеет одну воспроизводимую опытным путем постоянную точку — тройную точку воды, которая имеет значение 273,16 К (точно), или  $0,01^{\circ}\text{C}$ ; второй постоянной точкой служит абсолютный нуль температур. Термодинамическая абсолютная температура обозначается  $T$ , а термодинамическая температура в градусах Цельсия —  $t$ . Соотношение между  $T$  и  $t$  определяется по значениям температуры тройной точки воды:

$$T - t = 273,16 - 0,01 = 273,15,$$

откуда

$$T = t + 273,15.$$

Следующий параметр состояния газа — удельный объем  $v$  — представляет собой выраженный в кубических метрах объем  $1\text{ кг}$  массы газа. Величина, обратная удельному объему, называется плотностью  $\rho$ . Она представляет собой выраженную в килограммах массу  $1\text{ м}^3$  газа. Очевидно, что  $v \cdot \rho = 1$ .

## **2. ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА**

### **2.1. Термодинамическая система, термодинамический процесс**

Термодинамическая система представляет собой совокупность материальных тел, находящихся в механическом и тепловом взаимодействии друг с другом и с окружающими телами. Термодинамическая система, которая не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом, называется изолированной или замкнутой.

Термодинамическая система характеризуется рядом физических величин, позволяющих определить её состояние при взаимодействии с окружающей средой. Физические величины, значение которых однозначно определяет состояние термодинамической системы, называются параметрами состояния. Основные – давление, температура и удельный объем. Эти параметры устанавливают состояние рабочего тела в том случае, когда они в любой момент времени по всей массе будут иметь одно и то же значение. Состояние рабочего тела в этом случае называется равновесным.

Для равновесия термодинамической системы во всех её точках должны быть одинаковыми давление и температура. Всякая изолированная термодинамическая система с течением времени приходит в равновесие, которое остается далее неизменным, и вывести систему из такого состояния можно только внешним воздействием.

Методы термодинамики применимы только для равновесных систем, т.к. при отсутствии равновесия зависимость параметров состояния от времени и от положения точки внутри системы очень сложна.

Последовательное изменение состояния тела, происходящее в результате энергетического взаимодействия рабочего тела с окружающей средой, называется термодинамическим процессом.

## 2.2. Основные законы идеального газа

Закон Бойля-Мариотта установлен опытным путем.

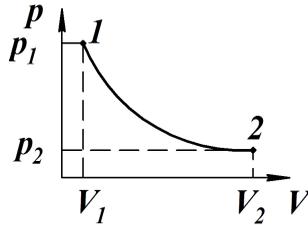


Рис. 2.1

При  $T = \text{const}$  ( $T_1 = T_2$ ) можно записать:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Откуда  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{const}$  для массы газа или для 1 кг  
 $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = p \cdot V = \text{const}$ .

Таким образом, при постоянной температуре произведение давления на объем есть величина постоянная.

Закон Гей-Люссака.

При  $p = \text{const}$  ( $p_1 = p_2$ ) можно записать:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{const}.$$

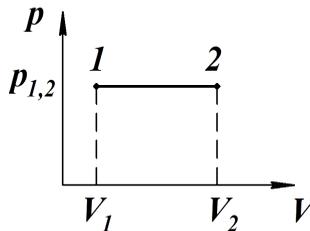


Рис. 2.2

Изменение объёма постоянного количества идеального газа прямо пропорционально изменению температуры.

Закон Шарля.

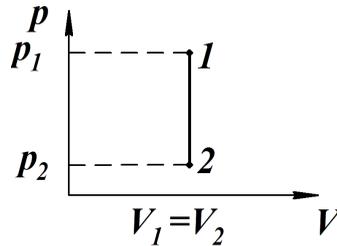


Рис. 2.3

При  $V = \text{const}$  ( $V_1 = V_2$ ) можно записать:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p}{T} = \text{const}.$$

Закон Авогадро

При постоянном объёме абсолютные давления идеального газа прямо пропорциональны его абсолютным температурам.

В равных объёмах разных газов содержится одинаковое число молекул, если эти газы имеют одинаковые давление и температуру.

Из закона Авогадро следует, что при одинаковых температурах и давлениях плотность  $\rho$  газов пропорциональна их молекулярным массам  $\mu$ :

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}.$$

А т.к.  $\rho = 1/\nu$ , то  $\mu_1 \cdot \nu_1 = \mu_2 \cdot \nu_2 = \mu \cdot \nu = \text{const}$ .

Если принять, что  $\mu$  - масса газа (кг), численно равная молекулярной массе, то  $\mu \cdot \nu = V_\mu$  - объёму 1 киломоля любого газа.

При нормальных условиях  $V_\mu = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

### 2.3 Уравнение состояния идеального газа

Для равновесного состояния идеального газа существует однозначная зависимость между его основными параметрами состояния  $p, V$  и  $T$ . Equation Section 2

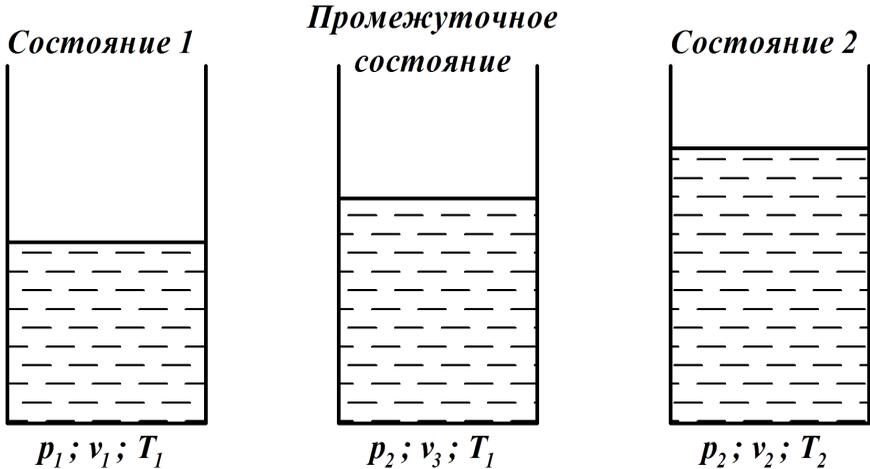


Рис. 2.4

Между состоянием 1 и промежуточным состоянием существует взаимосвязь по закону Бойля-Мариотта при  $T = const$

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_3, \text{ откуда } v_3 = \frac{p_1 v_1}{p_2}. \quad (2.1)$$

А между промежуточным состоянием и состоянием 2 существует взаимосвязь по закону Гей-Люссака при  $p = const$

$$\frac{v_3}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}, \text{ откуда } v_3 = \frac{v_2 T_1}{T_2}. \quad (2.2)$$

Так как в уравнениях (2.1) и (2.2) равны левые части, то равны и правые:

$$\frac{p_1 v_1}{p_2} = \frac{T_1 v_2}{T_2}, \text{ откуда получаем}$$

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p v}{T} = \text{const},$$

$$\frac{p v}{T} = R \text{ или } p \cdot v = R \cdot T - \text{уравнение Клайперона,}$$

где  $R$  – газовая постоянная, Дж/(кг К).

Физический смысл газовой постоянной – работа, совершаемая одним килограммом газа при нагревании на один градус.

Для произвольной массы газа уравнение имеет вид:

$$P \cdot V = m \cdot R \cdot T.$$

Умножив обе части уравнения Клайперона на  $\mu$ , получаем:

$$P \cdot V_\mu = \mu \cdot R \cdot T - \text{уравнение Менделеева-Клайперона.}$$

Величина  $\mu \cdot R$  – называется универсальной газовой постоянной, т.к. для всех газов она имеет одно значение:

$$\mu R = \frac{p V_\mu}{T} = 101325 \cdot 22,4 / 273,15 = 8314,3.$$

## 3. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### 3.1. Понятие о газовой смеси

В пункте 2 рассмотрены случаи, когда приходится иметь дело с каким-то вполне определенным газом, который по своим свойствам соответствует идеальному газу. В термодинамике обычно приходится встречаться не с отдельными газами, а с их смесями. Такие смеси часто образуются при горении топлива. Каждый из газов входящих в смесь называют компонентом. Например, рабочим телом двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин служат продукты сгорания различных топлив, представляющих собой смесь азота  $N_2$ , углекислого газа  $CO_2$ , окиси углерода  $CO$ , кислорода  $O_2$  и некоторых других газов.

При рассмотрении смесей газов исходят из того, что смесь идеальных газов, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, также является идеальным газом и подчиняется таким же законам. При этом каждый газ, входящий в состав газовой смеси, ведет себя так, как будто он один при данной температуре занимает весь объем смеси. Давление, которое при этом оказывает каждый компонент смеси на стенки сосуда, называется парциальным, а давление газовой смеси складывается из парциальных давлений газов, образующих газовую смесь. Это положение составляет содержание закона Дальтона, установленного им для смесей газов опытным путём в 1807 году.

### 3.2. Способы задания газовой смеси

Закон Дальтона гласит: если смесь состоит из газов, которые не вступают между собой в химические реакции, то каждый газ ведёт себя так, как будто он один занимает весь объём, в котором находится смесь. Молекулы каждого газа распределены равномерно по всему объёму.

Из этого закона следует: общее давление смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов входящих в смесь.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n.$$

Парциальное давление – это давление, которое имел бы каждый газ, входящий в состав смеси, если бы он находился один в том же количестве, в том же объёме и при той же температуре, что и в смеси.

При расчете газовых смесей необходимо знать значения величин характеризующих её газовую постоянную –  $R_{см}$ , плотность –  $\rho_{см}$ , кажущуюся молекулярную массу –  $\mu_{см}$  и др.

Состав смеси может быть задан или массами компонентов, или объёмами, или массовыми и объёмными долями. Иногда состав газовой смеси задаётся числом молей отдельных газов.

Массовой долей называется отношение массы отдельного газа входящего в состав смеси, к массе всей смеси.

$$G_{см} = G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_n, \text{ откуда}$$
$$g_1 = \frac{G_1}{G_{см}}, g_2 = \frac{G_2}{G_{см}}, g_3 = \frac{G_3}{G_{см}}, \dots, g_n = \frac{G_n}{G_{см}},$$
$$g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_n = 1.$$

Объёмной долей называется отношение парциального объёма отдельного компонента смеси к полному объёму всей смеси.

$$V_{см} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n, \text{ откуда}$$
$$r_1 = \frac{V_1}{V_{см}}, r_2 = \frac{V_2}{V_{см}}, r_3 = \frac{V_3}{V_{см}}, \dots, r_n = \frac{V_n}{V_{см}}$$
$$r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_n = 1.$$

Между массовыми и объёмными долями существуют простые соотношения. Они позволяют производить пересчет состава смеси заданной массовыми долями, в объёмные и наоборот:

$$g_i = \frac{G_i}{G_{см}} = \frac{V_i \rho_i}{V_{см} \rho_{см}} = \frac{r_i \rho_i}{\rho_{см}} = \frac{r_i R_{см}}{R_i} = \frac{r_i \mu_i}{\mu_{см}}.$$

Согласно закону Авогадро, плотности газов пропорциональны их молекулярным массам. Поэтому

$$\mu_{см} = r_1 \cdot \mu_1 + r_2 \cdot \mu_2 + r_3 \cdot \mu_3 + \dots + r_n \cdot \mu_n.$$

Газовая постоянная смеси  $R_{см}$  может быть определена по уравнению:

$$R_{см} = 8314 / \mu_{см} = 8314 / (r_1 \cdot \mu_1 + r_2 \cdot \mu_2 + r_3 \cdot \mu_3 + \dots + r_n \cdot \mu_n).$$

## 4. ТЕПЛОЁМКОСТЬ

### 4.1. Понятие о теплоёмкости. Массовая, объёмная и молярная теплоёмкости

Теплоемкость — весьма важная физическая величина. Зная ее, можно определить количество теплоты, подведенное (отведенное) к термодинамическому телу, изменение его (тела) внутренней энергии и т. п. Теплоемкость вещества обусловлена его микроструктурой. Определить теплоемкость методами термодинамики невозможно.

Определяется теплоемкость методами молекулярно-кинетической теории газов и квантовой механики. Названные методы пока не нашли широкого распространения в инженерных расчетах либо из-за недостаточной точности полученных результатов, либо из-за сложности и трудоемкости.

Обычно в инженерных расчетах используют экспериментальные значения теплоемкостей веществ.

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

$$c = dQ/dT .$$

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

Теплоёмкости могут быть массовые, объёмные и молярные.

Теплоемкость 1кг газа называется массовой: она обозначается буквой ( $c$ ) и измеряется в [Дж/(кг·К)].

Теплоёмкость 1м<sup>3</sup> газа взятого при нормальных условиях ( $p = 760\text{мм рт.ст.}, t = 0^\circ\text{C}$ ) называется объёмной. Она обозначается буквой ( $c'$ ) и измеряется в [Дж/м<sup>3</sup>·К].

Теплоёмкость 1 киломоля газа называется молярной, обозначается ( $\mu c$ ) и измеряется в  $[Дж/(кмоль \cdot K)]$ .

Между указанными теплоёмкостями существуют простые соотношения:

$$c = c' v_n = \frac{\mu c}{\mu}$$

или

$$c' = c \rho_n = \frac{\mu c}{22,4},$$

где  $v_n$ ,  $\rho_n$ , 22,4 – соответственно удельный объём, плотность вещества и объём 1 моль газа при нормальных условиях.

#### 4.2. Зависимость теплоёмкости от процесса

Обычно изучают теплоёмкости только двух наиболее важных процессов нагревания газов: изохорного и изобарного.

Теплоёмкость газов в изохорном процессе ( $v = const$ ), называется изохорной и обозначается ( $c_v$  - массовая,  $c'_v$  - объёмная,  $\mu c_v$  - мольная).

Теплоёмкость газов в изобарном процессе ( $p = const$ ), называется изобарной и обозначается ( $c_p$  - массовая,  $c'_p$  - объёмная,  $\mu c_p$  - мольная). **Equation Section 4**

Между изохорной и изобарной теплоёмкостью существует вполне определенная зависимость.

На основании первого закона термодинамики можно записать:

$$c = \frac{dU}{dt} + \frac{pdv}{dt}. \quad (4.1)$$

В процессе ( $v = const$ ) работа расширения  $p dv = 0$ . Тогда изохорная теплоёмкость равна:

$$c_v = \frac{dq_v}{dt} = \frac{dU}{dt}, \text{ откуда } dU = c_v \cdot dt. \quad (4.2)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от свойств процесса. Поэтому полученное уравнение является единственным для подсчета изменения внутренней энергии в любом термодинамическом процессе.

Подставляя уравнение (4.2) в уравнение (4.1), получаем:

$$c_p = c_v + \frac{p dv}{dt}. \quad (4.3)$$

Теперь продифференцируем уравнение  $p v = RT$ . При ( $p = const$ ) получаем:

$$p dv = R dT = R dt,$$

откуда

$$\frac{p dv}{dt} = \frac{R dt}{dt} = R. \quad (4.4)$$

Подставляя уравнение (4.4) в уравнение (4.3), получаем уравнение Майера:

$$c_p = c_v + R. \quad (4.5)$$

Умножим обе части уравнения (4.5) на  $\mu$ :

$$\begin{aligned} \mu \cdot c_p &= \mu \cdot c_v + \mu \cdot R, \text{ откуда} \\ \mu \cdot c_p &= \mu \cdot c_v + 8314. \end{aligned} \quad (4.6)$$

А затем обе части уравнения (4.6) разделим на объём 1 кмоль при нормальных условиях, получим соотношения между объёмными теплоёмкостями:

$$c'_p = c'_v + 371,2.$$

### 4.3. Зависимость теплоёмкости от температуры

Теплоёмкость газов - величина переменная, зависящая от давления и температуры. Если для идеальных газов зависимость теплоёмкости от давления ничтожна и ею пренебрегают, то для реальных газов особенно при высоких давлениях, ошибка в расчетах может быть существенной.

В зависимости от температуры для идеальных газов различают теплоёмкости истинные и средние.

Средней теплоёмкостью  $c_m$  называется количество теплоты, которое расходуется при нагревании единицы количества газа (1кг, 1м<sup>3</sup>, 1кмоль) на 1К от  $t_1$  до  $t_2$ :

$$c_m = \frac{q}{(t_2 - t_1)}.$$

Чем меньше разность температур  $(t_2 - t_1)$ , тем больше значение средней теплоёмкости приближается к истинной  $c$ . Следовательно, истинная теплоёмкость будет иметь место при  $(t_2 - t_1)$ , приближающемся к нулю.

Истинной теплоёмкостью называется отношение количества теплоты  $dq$ , сообщенное в элементарном процессе 1кг газа, к бесконечно малому изменению температуры  $dt$ :

$$C = \frac{dq}{dt}.$$

Теплоёмкость всех газов, кроме одноатомных, с повышением температуры увеличивается. В небольшом температур-

ном интервале для двухатомных и, реже для трехатомных газов, зависимость теплоёмкости от температуры принимает линейный характер.

В этом случае истинная массовая теплоёмкость графически и математически выглядит следующим образом:

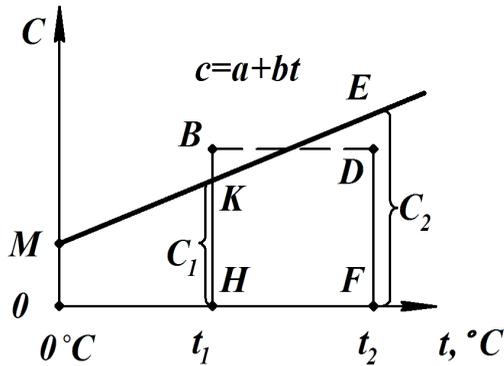


Рис. 4.1.

Для трех- и многоатомных газов зависимость теплоёмкости от температуры имеет более сложный характер:

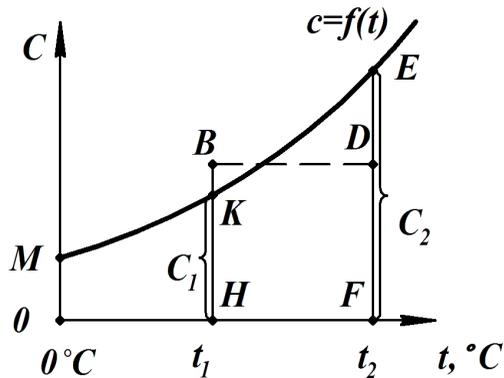


Рис. 4.2

При термодинамических исследованиях часто используются отношение изобарной теплоемкости к изохорной:

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} = \frac{\mu c_p}{\mu c_v}.$$

Для одноатомных газов  $k = 5/3 = 1,67$ , для двухатомных газов  $k = 7/5 = 1,4$  (в термодинамике воздух относится к двухатомным газам), для трехатомных газов  $k = 9/7 = 1,29$ .

Теплоёмкость газов изменяется вместе с изменением температуры, следовательно, изменяется и коэффициент  $k$ .

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

т.е. с повышением температуры теплоёмкость  $c_v$  увеличивается, и, следовательно, коэффициент  $k$  – уменьшается.

Из полученного уравнения можно выразить массовую изохорную теплоёмкость в виде:

$$c_v = \frac{R}{(k-1)}.$$

Умножая это выражение на  $k$ , получаем выражение для изобарной теплоёмкости:

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

## 5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### 5.1. Внутренняя энергия газа

Внутренней энергией называется совокупность всех видов энергии, которыми обладает любое тело или система тел в данном состоянии, несвязанных с движением системы как целого или с наличием внешнего силового поля (гравитационного, электрического, магнитного). Поскольку в технической термодинамике изучаются лишь физические процессы, происходящие в тепловых и холодильных установках, будем рассматривать только те виды внутренней энергии, которые возникают при различных термодинамических процессах изменения состояния газов в зависимости от их основных параметров  $p, v, T$ . Внутренняя энергия обозначается буквой  $U$  и является функцией этих параметров. Так как основные параметры состояния газа связаны между собой характеристическим уравнением, то внутреннюю энергию можно представить как функцию только двух основных параметров состояния газа, т.е.  $U = f_1 \cdot (p, T)$ , или  $U = f_2 \cdot (v, T)$ , или  $U = f_3 \cdot (p, v)$ .

Вследствие того, что температура газа определяет кинетическую энергию поступательного и вращательного движения молекул и энергию внутримолекулярных колебаний, а от давления или объема зависит потенциальная энергия, то внутренней энергией газа и называют сумму перечисленных четырех видов энергии молекул газа. При этом под потенциальной энергией газа понимают энергию, обусловленную силами сцепления между его молекулами. Для данной температуры газа силы сцепления между молекулами зависят от расстояний между ними, определяемых давлением, под которым газ находится, или объемом, который он занимает.

В общем случае внутренняя энергия газа является функцией двух основных параметров, а каждому состоянию соответствует вполне определенное их значение. Следовательно, для каждого состояния газа будет характерна своя однознач-

ная, определенная величина внутренней энергии  $U$ , т. е.  $U$  — это функция состояния газа. Разность внутренних энергий для двух каких-либо состояний рабочего тела или системы тел не будет зависеть от того, каким путем это рабочее тело или система тел будет переходить из первого состояния во второе. Математически разность внутренних энергий для двух состояний рабочего тела записывается так:  $U_2 - U_1 = \Delta U$ , где  $\Delta U$  называют изменением внутренней энергии, единица измерения которой, отнесенная к 1 кг газа, будет Дж/кг.

В идеальном газе силы сцепления между молекулами отсутствуют, следовательно, нет и потенциальной энергии, которая обусловлена наличием сил сцепления. Поэтому для идеального газа внутренняя энергия представляет собой функцию только температуры газа и только ей определяется.

В технической термодинамике определяется не абсолютное значение внутренней энергии, а её значение при переходе газа из состояния 1 в состояние 2. Следовательно, отсчёт внутренней энергии может производиться от любого условного нуля. Для идеального газа внутреннюю энергию считают равной нулю при нормальных условиях.

Изменение внутренней энергии считается положительным при увеличении температуры и отрицательным — при её понижении.

## 5.2. Определение работы газа при его расширении

Рассмотрим процесс изменения состояния 1 кг газа в цилиндре с подвижным поршнем. Предполагается, что газ извне от какого-либо источника может получать теплоту. Если давление газа  $p$ , а площадь поршня  $S$ , то при действии на шток поршня внешнего усилия  $F = p \cdot S$  поршень, очевидно, будет находиться в неподвижном состоянии (рис. 5.1). При некотором уменьшении внешнего усилия  $F$  поршень за счет разности сил  $p \cdot S - F$  будет перемещаться вправо. Газ, находящийся под поршнем, начнет расширяться и совершать работу по преодолению внешних сил сопро-

тивления. Задача состоит в том, чтобы дать аналитическое и графическое выражения работы газа при его расширении.

Чтобы иметь возможность при решении поставленной задачи пользоваться зависимостями между параметрами состояния газов и характеристическими уравнениями, справедливыми лишь для равновесных процессов, будем рассматривать такой процесс расширения газа, при котором:

- поршень перемещается в цилиндре с бесконечно малой скоростью. Это позволяет утверждать, что в каждый данный момент времени по всей массе газа давление будет одинаковым;

- разность температур между рабочим телом (газом) и источником тепла бесконечно мала. Это позволяет утверждать, что в каждый данный момент времени по всей массе газа температура также будет одинаковой.

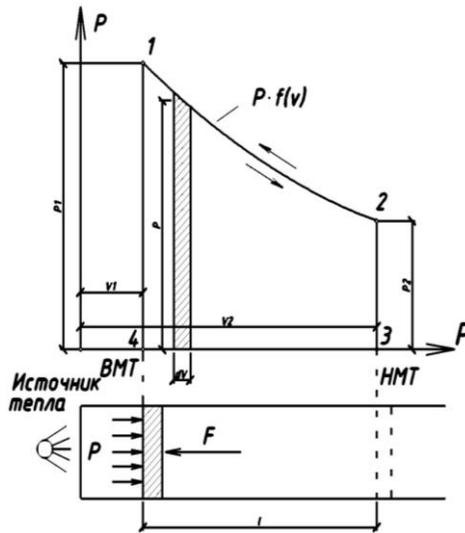


Рис. 5.1

При таком процессе расширения газ в каждый рассматриваемый момент времени будет находиться в равновесном состоянии, т. е. давление, плотность и температура газа будут одинаковыми по всей его массе.

Подобные равновесные процессы изменения состояния газа, изучаемые в термодинамике, являются также обратимыми, т. е. такими, при которых рабочее тело проходит через одни и те же промежуточные равновесные состояния, как в прямом, так и в обратном направлении, и никаких изменений в рассматриваемой изолированной системе, состоящей из источника теплоты, рабочего тела и приемника механической энергии, после окончания процесса не происходит. Следовательно, в процессе сжатия газа затрачивается столько же работы, сколько ее получается при расширении, и от газа отводится столько же теплоты, сколько было ему сообщено. «Изолированной системы», так же как и «идеального газа», не существует, и это понятие вводят лишь для упрощения изучения ряда процессов изменения состояния газов. И так, для обратимых процессов необходимы следующие условия:

- бесконечно медленное изменение состояния рабочего тела;

- наличие бесконечно большого числа равновесных состояний рабочего тела;

- отсутствие внешнего и внутреннего трения между частицами рабочего тела и необратимого теплообмена с окружающей средой;

- отсутствие химических изменений в рабочем теле.

Все действительные процессы изменения состояния газов являются необратимыми, так как все процессы в тепловых установках протекают с конечными скоростями, и поэтому параметры состояния газа не могут быть в каждый момент времени одинаковыми по всей его массе. Например, в процессе сжатия газа в цилиндре наибольшее давление будет в слоях газа, расположенных ближе к днищу поршня, а наименьшее давление — в слоях газа, наиболее удаленных от поршня. Кроме того, при изменении состояния газов, например, в цилиндрах поршневых двигателей внутреннего сгорания изменяется химический состав рабочего тела и, следовательно, газовая постоянная  $R$ ; происходят потери теплоты с лучеиспусканием и при трении. Типичным примером необратимого про-

цесса является трение. Работа, затрачиваемая на преодоление трения, необратимо превращается в теплоту, выделяющуюся при трении.

Таким образом, необратимые процессы могут протекать только в одном направлении: в этом случае возвращение системы в исходное состояние невозможно. После совершения необратимого процесса рассматриваемая система может быть возвращена в первоначальное положение только при затрате энергии извне. Чем больше отклоняется необратимый процесс от обратимого, тем меньшая часть работы газа передается к приемнику механической энергии и больше тратится на необратимые потери (трение, теплообмен и т. п.).

Строго говоря, необратимые процессы нельзя изобразить графически, так как уравнение состояния  $PV = RT$  нельзя применять для неравновесных состояний. Однако опыт показывает, что при расчетах тепловых установок можно пренебречь неравновесностью состояний без грубых погрешностей и, принимая в качестве давления и температуры газа некоторые средние величины по объему, рассчитывать по ним термодинамические процессы. Результаты исследований обратимых процессов дают возможность выявить условия наиболее выгодного проведения реальных процессов. Поэтому действительные необратимые процессы изучают, заменяя их обратимыми процессами, которые приводят к одинаковым конечным состояниям рабочего тела.

Вернемся теперь к решению поставленной выше задачи по определению работы газа при его расширении. В соответствии с предположением о бесконечно малой скорости перемещения поршня в цилиндре разобьем весь процесс расширения на бесконечно малые элементы с отрезком пути  $dl$  поршня в каждом (см. рис.5.1). Тогда для каждого элементарного отрезка пути перемещения поршня  $dl$  элементарная работа  $dW$  может быть определена как произведение силы на путь, т. е.  $dW = pSdl$ , но так как  $Sdl = dv$ , то  $dW = pdv$ .

Работа, совершаемая 1 кг газа при его расширении, может быть найдена как сумма элементарных работ  $dl$  при перемещении поршня на всем пути  $l$  т. е.

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Работу, совершаемую при расширении газа, называют также технической.

Для графического определения работы удобно пользоваться диаграммой, на которой по оси абсцисс откладывают значения удельного объема газа и, соответствующие отдельным положениям поршня в цилиндре, а по оси ординат — устанавливаемое при этом давление  $p$  (см. рис.5.1). Если получившиеся на этой диаграмме отдельные точки, каждая из которых характеризует состояние газа в цилиндре при определенном положении поршня, соединить между собой плавной кривой то получится линия 1—2, характеризующая направление процесса изменения состояния газа в цилиндре при перемещении поршня. Тогда элементарная работа  $dl$  графически будет выражена заштрихованной площадкой элементарного прямоугольника с основанием  $dv$  и высотой  $p$ , а полная работа расширения газа  $l$  — площадью под кривой 1—2, равной сумме элементарных площадок, каждая из которых соответствует  $dl$ . Указанное положение непосредственно следует

также из уравнения  $l = \int_{v_1}^{v_2} p dv$ , в котором подинтегральное вы-

ражение представляет собой функцию  $p = f(v)$ , графически изображаемую кривой 1—2. Следовательно, площадь под этой кривой является графическим выражением интеграла

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \text{ т. е. работы } l.$$

Система осей координат, представленная на рис.5.1, называется  $pV$ -диаграммой, широко используемой в термодинамике для анализа различных процессов изменения состояния газов. Поэтому работу расширения газа графически изображают в  $pV$ -диаграмме площадью, ограниченной кривой процесса 1—2, отрезком оси абсцисс 3—4 и двумя крайними ординатами процесса 2—3 и 4—1.

Если при изменении состояния газа объем его уменьшается, т. е. совершается сжатие (процесс идет от точки 2 к точке 1, см. рис.5.1), то работу  $l$  определяют по тому же уравнению

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv ,$$

но при подсчете она получается отрицательной, так как начальный объем в этом случае  $v_2$  будет больше конечного  $v_1$ . Физический смысл отрицательной работы состоит в том, что не газ совершает работу, а внешние силы, приложенные к газу, т. е. поршень в цилиндре будет перемещаться за счет внешнего усилия, которое на него действует. Естественно, что для аналитического вычисления работы газа по уравнению

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

нужно знать вид функции  $p = f(v)$  или, иначе говоря, путь процесса изменения состояния газа.

### 5.3. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является основой термодинамической теории и имеет огромное прикладное значение при исследовании термодинамических процессов, так как позволяет установить их энергетические балансы. Первый закон термодинамики фактически является законом сохранения и

превращения энергии, отражающим особенности вечно движущейся и вечно изменяющейся материи. Впервые закон сохранения и превращения энергии в четкой форме был установлен М. В. Ломоносовым. Сущность этого закона, как известно, состоит в том, что энергия не создается и не уничтожается, различные формы энергии могут превращаться одна в другую в строго эквивалентных соотношениях. Это позволило Ф. Энгельсу сформулировать закон сохранения и превращения энергии, а, следовательно, и первый закон термодинамики, следующим образом: «...любая форма движения способна и вынуждена при определенных для каждого случая условиях превращаться прямо или косвенно в любую другую форму движения». Это означает, что если 1 кг газа в рассматриваемой системе, которая находится в равновесии с окружающей, средой, сообщается  $q$  единиц теплоты и при этом изменение внутренней энергии 1 кг газа составляет  $\Delta U$ , то как бы «исчезнувшее» количество теплоты представится разностью  $q - \Delta U$ , и если этот килограмм газа совершает количество работы, равное  $l$ , то, согласно первому закону термодинамики, должно существовать равенство

$$q - \Delta U = l, \text{ или } q = \Delta U + l.$$

Уравнение это является математической формулировкой первого закона термодинамики для любых процессов, по которому теплота, сообщаемая газу, расходуется на изменение внутренней энергии газа и на совершение газом работы расширения.

В дифференциальной форме, когда 1 кг газа сообщается бесконечно малое количество теплоты  $dq$ , уравнение первого закона термодинамики принимает вид:

$$dq = dU + dl \text{ или } dq = dU + pdv.$$

Каждый из трех членов написанных уравнений может быть положительной или отрицательной величиной, а в некоторых случаях равной нулю. Так, в термодинамике принято,

что если теплота сообщается рабочему телу, то  $dq > 0$ ; если же теплота отнимается от рабочего тела, то  $dq < 0$ . При расширении газа, т. е. когда он совершает работу по преодолению сил внешнего сопротивления,  $dl > 0$ ; при сжатии газа конечный объем его меньше начального, а на это затрачивается работа извне и  $dl < 0$ . Очевидно, при  $v = const$ ,  $dv = 0$  и

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = 0$$

и вся теплота, сообщаемая газу, расходуется только на увеличение его внутренней энергии, а отвод теплоты возможен только вследствие уменьшения внутренней энергии, т. е.  $q = \Delta U$ . Но по уравнению

$$q = c_v \cdot (T_2 - T_1),$$

тогда

$$\Delta U = c_v \cdot (T_2 - T_1) \text{ и } dU = c_v dT.$$

Поскольку изменение внутренней энергии не зависит от характера процесса и для идеального газа внутренняя энергия является функцией только температуры, то формула  $dU = c_v dT$  будет общей для определения изменения внутренней энергии идеального газа во всех термодинамических процессах, в которых температура газа изменяется от  $T_1$  до  $T_2$ . Очевидно, что при  $\Delta U > 0, T_2 > T_1$  и при  $\Delta U < 0, T_2 < T_1$ .

Интерес представляет изменение внутренней энергии, а не её абсолютное значение. Поэтому начало отсчета внутренней энергии не имеет значения. Обычно его принимают или при 0 К, или при 0 °С.

Изменение внутренней энергии реального газа при условии, когда нельзя пренебречь изменением потенциальной

энергии молекул можно определить по таблицам или специальным диаграммам, составленным для этой цели.

#### 5.4. Энтальпия

Во многих тепловых расчетах используется величина  $i$ , называемая энтальпией, которая определяется из выражения:

$$i = u + pv, \text{ где } [i] = \text{кДж/кг}.$$

Отсюда следует, что энтальпия является величиной, определяемой состояние тела, и в свою очередь она определяется состоянием тела, т.е. является параметром состояния.

Дифференцируя данное уравнение, получаем:

$$\begin{aligned} di &= du + pdv + vdp, \text{ откуда} \\ du &= di - pdv - vdp. \end{aligned}$$

Подставляя в последнее уравнение формулу первого закона термодинамики в дифференциальной форме, получим выражение первого закона термодинамики в дифференциальной форме через энтальпию:

$$dq = di - vdp.$$

Для процесса  $p = \text{const}$  последнее выражение будет иметь вид

$$dq_p = di.$$

Из этого следует, что  $di$  есть элементарное количество теплоты, подведенное к термодинамическому телу в процессе постоянного давления.

Энтальпия идеального газа численно равна произведению массовой изобарной теплоёмкости на температуру.

## 6. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### 6.1. Изохорный процесс

Процесс, протекающий при постоянном объёме рабочего тела, называется изохорным.

Уравнение процесса:  $v = const$ .

Зависимость между изменяющимися параметрами находят из уравнения состояния:

$$p \cdot v = R \cdot T \text{ откуда}$$
$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = const, \text{ тогда } \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

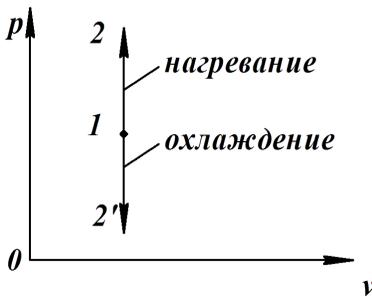


Рис. 6.1

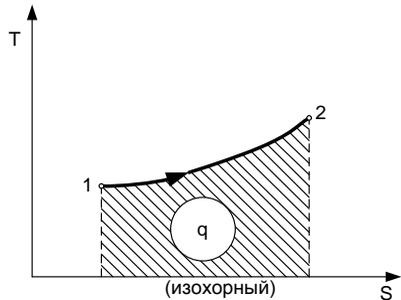


Рис. 6.2

При  $v = const$  имеем  $dv = 0$  и тогда  $dl = pdv = 0$ ; следовательно, в этом процессе работа не совершается и поэтому подводимая теплота расходуется полностью на изменение внутренней энергии газа, поэтому первый закон термодинамики для изохорного процессе выглядит следующим образом:

$$dq_v = dU = c_v dt.$$

Для конечного процесса при  $c = const$ :

$$q_v = \Delta U = c_v \cdot (T_2 - T_1).$$

При переменной теплоёмкости:

$$q_v = \Delta U = c_{vm} \cdot (T_2 - T_1).$$

Изменение внутренней энергии идеального газа не зависит от свойств или характера процесса, поэтому эти уравнения действительны для любых процессов.

Изменение энтальпии подсчитывается по уравнениям, как теплота процесса при  $p = const$ .

Для конечного процесса при  $c = const$ :

$$\Delta i = c_p \cdot (T_2 - T_1).$$

При переменной теплоёмкости:

$$\Delta i = c_{pm} \cdot (T_2 - T_1).$$

Данные уравнения действительны также для любых процессов.

## 6.2. Изобарный процесс

Процесс, протекающий при постоянном давлении рабочего тела, называется изобарным.

Уравнение процесса:  $p = const$

$$p \cdot v_1 = RT_1; \quad p \cdot v_2 = RT_2, \quad \text{откуда} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

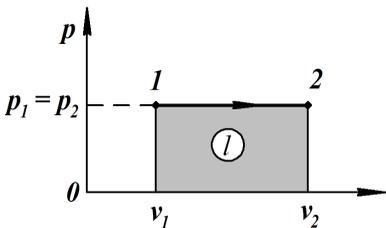


Рис. 6.3

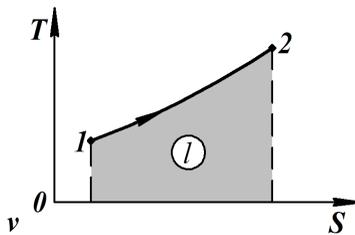


Рис. 6.4

Таким образом, при увеличении удельного объема газа в изобарном процессе температура его повышается, при уменьшении – понижается.

Работа расширения газа определяется по уравнению:

$$l = p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1).$$

Количество теплоты в изобарном процессе определяется по уравнению:

- при  $c = const$ :  $q_p = c_p(T_2 - T_1)$ ;

- при переменной теплоёмкости:  $q_p = c_{pm}(T_2 - T_1)$ ;

Изменение внутренней энергии в данном процессе определяют по формуле:

- при  $c = const$ :  $\Delta U = c_v(T_2 - T_1)$ ;

- при переменной теплоёмкости:  $\Delta U = c_{vm}(T_2 - T_1)$ .

При термодинамическом исследовании процесса используют коэффициент  $\alpha$ , который определяет долю теплоты процесса идущую на изменение внутренней энергии:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{q}.$$

Если в изобарном процессе рабочее тело двухатомный газ при  $c = const$ , то:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{q} = \frac{c_v \Delta t}{c_p \Delta t} = \frac{1}{k} = \frac{1}{1,4} = 0,715,$$

т.е. в этом процессе 71,5 % всей теплоты расходуется на изменение внутренней энергии и, следовательно, остальные 28,5 % - на работу расширения.

Первый закон термодинамики для этого процесса имеет вид:

$$dq_p = dU + pdv.$$

### 6.3. Изотермический процесс

Процесс, протекающий при постоянной температуре рабочего тела, называется изотермическим.

Уравнение процесса:  $T = const$ .

$p_1 v_1 = RT$ ,  $p_2 v_2 = RT$ , а т.к.  $RT = const$ , то  $p_1 v_1 = p_2 v_2$ , откуда

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}.$$

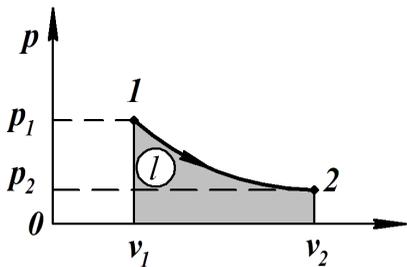


Рис. 6.5

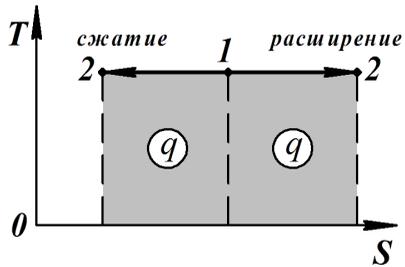


Рис. 6.6

Таким образом, при постоянной температуре рабочего тела давление изменяется обратно пропорционально его объёму.

Изменение внутренней энергии и энтальпии идеального газа зависит только от температуры, поэтому:

$$\Delta U = c_v(T_2 - T_1) = 0$$

откуда

$$U = const,$$
$$\Delta t = c_p(T_2 - T_1),$$

откуда

$$t = const.$$

Уравнение первого закона термодинамики для изотермического процесса приобретает вид:

$$dq_t = 1 = p dv .$$

Работа расширения газа в изотермическом процессе определяется путём интегрирования предыдущего уравнения:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv ,$$

где  $p v = p_1 v_1$ , откуда  $p = \frac{p_1 v_1}{v}$ , тогда подставляя под интеграл вместо  $p$  данное выражение, получим

$$l = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}, \text{ т.к. } \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}, \text{ то}$$

$$l = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Чтобы получить уравнения работы сжатия (расширения) для массы газа  $m$ , умножим полученные выражения на  $m$ , тогда:

$$L = p_1 V_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = mRT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} ,$$

$$L = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = mRT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} .$$

В рассматриваемом термодинамическом процессе:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{q} = 0 \text{ и } c = \frac{dq}{dt} = 0 .$$

#### 6.4. Адиабатный процесс

Адиабатным называется процесс, который осуществляется без теплообмена между газом и окружающей средой ( $q = 0$ ).

Уравнение адиабаты:  $p \cdot v^k = const$

$$p_1 \cdot v_1^k = p_2 \cdot v_2^k, \text{ откуда}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^k; \quad \frac{v_2}{v_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{k}}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

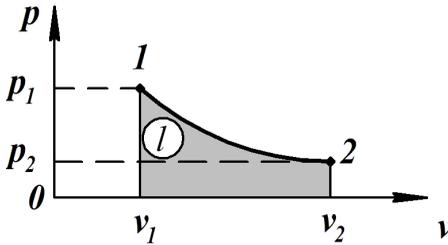


Рис 6.7

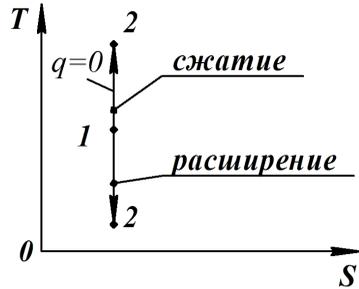


Рис. 6.8

Первый закон термодинамики для адиабатного процесса имеет вид: **Equation Section 6**

$$dq = dU + pdv = 0.$$

Следовательно, для адиабатного процесса можно записать:

$$c_p dt + pdv = 0,$$

а так как

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

тогда

$$\left[ \frac{R}{(k-1)} \right] dt + pdv = 0,$$

или

$$Rdt = (k-1)pdv = 0. \quad (6.1)$$

Продифференцируем уравнение  $p \cdot v = R \cdot T$ , получим

$$pdv + vdp = Rdt. \quad (6.2)$$

Подставляя уравнение (6.2) в уравнение (6.1), получаем

$$pdv + vdp + (k-1)pdv = 0, \text{ откуда}$$

$k \cdot pdv + vdp = 0$ . Интегрируя данное выражение при  $k = const$ , получаем:

$$k \cdot \ln v + \ln p = o \text{ или } p \cdot v^k = const.$$

В адиабатном процессе теплота не подводится и не отводится, поэтому работа в этом процессе совершается за счет внутренней энергии газа, тогда

$$l = \Delta U = c_v(T_1 - T_2), \text{ а } c_v = \frac{R}{(k-1)}.$$

Тогда можно записать следующим образом

$$l = \frac{R}{(k-1)}(T_1 - T_2),$$

а так как  $p_1 \cdot v_1 = RT_1$  и  $p_2 \cdot v_2 = RT_2$ , то  $l = \frac{1}{(k-1)}(p_1 v_1 - p_2 v_2)$ .

В результате дальнейших преобразований можно получить

$$l = \frac{p_1 v_1}{(k-1)} \left[ 1 - \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \right] \text{ или } l = \frac{p_1 v_1}{(k-1)} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

Для массы газа  $m$  уравнения будут иметь вид:

$$L = \frac{mR}{k-1} [T_1 - T_2]; \quad L = \frac{1}{(k-1)} (p_1 V_1 - p_2 V_2);$$

$$L = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right]; \quad L = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

В рассматриваемом процессе

$$\alpha = \frac{\Delta U}{q} = \infty, \quad c = \frac{dq}{dt} = 0.$$

## 6.5. Политропный процесс

Политропным называется всякий обратимый термодинамический процесс, который подчиняется уравнению

$$p \cdot v^n = \text{const},$$

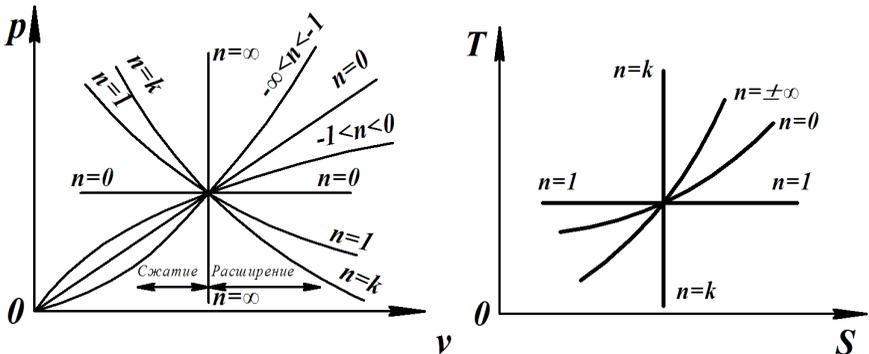


Рис. 6.9. Совмещение графики процессов изменения состояния газов в  $pV$  - и  $Ts$  -диаграммах

где  $n$  – может иметь значения от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Для каждого процесса  $n$  величина постоянная. Ранее рассмотренные про-

цессы являются также политропными, каждый из них имеет определённый показатель  $n$ .

$n = 0, p = const$  – изобарный процесс;

$n = 1, p \cdot v = const$  – изотермический процесс;

$n = k, p \cdot v^k = const$  – адиабатный процесс.

Извлекая корень  $n$ -ой степени из уравнения  $p \cdot v^n = const$ , приведём его к виду  $p^{1/n} \cdot v = const$ , откуда при  $n = \pm\infty$  получим  $v = const$ , т.е. уравнение изохорного процесса.

Из уравнения политропы можно записать

$$p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n \text{ откуда}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^n; \quad \frac{v_2}{v_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{n}};$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{n-1}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}.$$

Аналогично, как и в адиабатном процессе получаем уравнения для работы в политропном процессе

$$l = \frac{R}{(n-1)} (T_1 - T_2);$$

$$l = \frac{1}{(n-1)} (p_1 v_1 - p_2 v_2);$$

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right];$$

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right].$$

Для массы  $m$  газа уравнения примут вид:

$$L = \frac{mR}{n-1} [T_1 - T_2];$$

$$L = \frac{1}{(n-1)} (p_1 V_1 - p_2 V_2);$$

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right];$$

$$L = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right].$$

В политропном процессе теплота расходуется на изменение внутренней энергии и на работу расширения, поэтому первый закон термодинамика будет иметь вид

$$q = \Delta U + 1, q = \Delta U + 1.$$

Если теплоёмкость политропного процесса  $c_n$ , то на основании первого закона термодинамики можно записать

$$c_n (T_2 - T_1) = c_v (T_2 - T_1) + \frac{r}{n-1} [T_1 - T_2].$$

После несложных преобразований можно получить

$$c_n = c_v \left[ \frac{n-k}{n-1} \right].$$

Тогда в политропном процессе количество теплоты можно определить следующим образом

$$q = c_v \left[ \frac{n-k}{n-1} \right] (T_2 - T_1).$$

Для массы газа количество теплоты определяется по формуле

$$Q = L \left[ \frac{n-k}{n-1} \right], \text{ откуда}$$

$$L = \left[ \frac{k-1}{k-n} \right] Q.$$

Отношение внутренней энергии к теплоте

$$\alpha = \frac{n-1}{n-k},$$

где  $k$  – определяется в зависимости от атомности газа

$$k = \frac{c_p}{c_v}.$$

Показатель политропы  $n$  можно определить расчетным путём, логарифмируя соотношения между любой парой основных параметров.

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^n,$$

откуда

$$n = \frac{\lg \frac{p_1}{p_2}}{\lg \frac{v_2}{v_1}}.$$

## 7. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ. TS-ДИАГРАММА

### 7.1. Круговой термодинамический процесс: обратимый и необратимый

Процессы, в которых рабочее тело, пройдя ряд различных состояний, возвращается в исходное состояние, называется круговым процессом (циклом).

Круговые циклы обычно бывают прямые и обратные. Прямые круговые циклы осуществляются в паровых машинах, в которых теплота переходит в работу рис. 7.1, а обратные в холодильных установках, где работа не переходит в теплоту рис. 7.2.

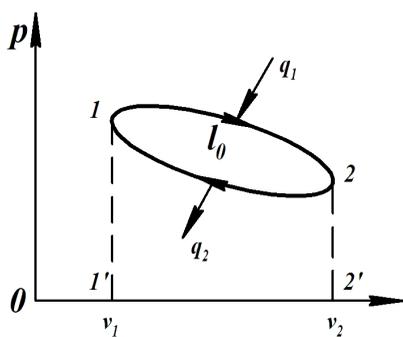


Рис.7.1

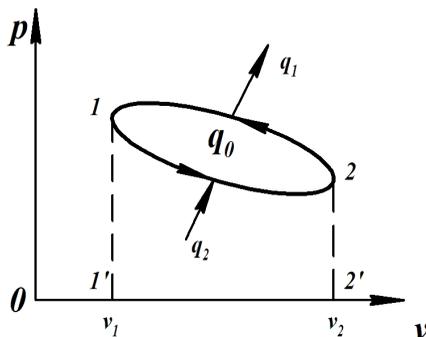


Рис.7.2

Если процессы, входящие в цикл равновесные и обратимые, то цикл обратимый. Если какой-либо процесс, входящий в цикл будет неравновесным и, следовательно, необратимым.

Все циклы протекают таким образом, что на некотором его участке теплота подводится к рабочему телу, а на других наоборот, рабочее тело отдает теплоту.

В прямых циклах источники, от которых рабочее тело получает теплоту, называют горячими источниками или теплоотдатчиками, а источники, которым рабочее тело отдает теплоту,

холодными источниками или теплоприемниками. В обратных циклах роль источников меняется.

## 7.2. Термический коэффициент полезного действия цикла теплового двигателя. Холодильный коэффициент

Основной тепловой характеристикой прямых циклов является термический коэффициент полезного действия (к.п.д.), представляющий собой отношение работы  $l_u$ , производимой двигателем за цикл, к количеству теплоты  $q_1$ , подведенной за этот цикл от горячего источника.

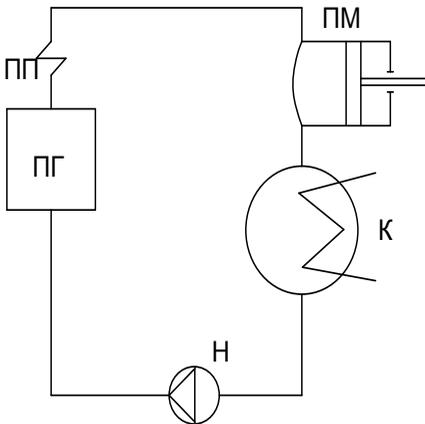


Рис. 7.3

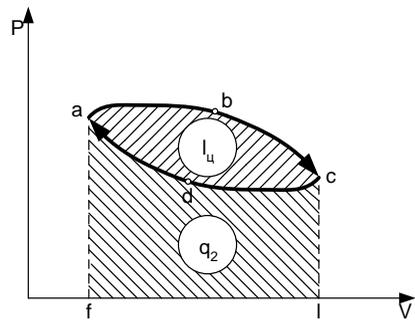


Рис. 7.4

$$\eta_t = \frac{l_u}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}.$$

Этот коэффициент оценивает степень совершенства теплового двигателя. Т.к. работа теплового двигателя не возможна без отвода теплоты  $q_2$  к холодному источнику, то  $\eta_t$  всегда меньше единицы.

Эффективность холодильных машин, работающих по обратным циклам, оценивается холодильным коэффициентом, который представляет собой отношение количества теплоты  $q_2$ ,

отнятой от холодильного источника, к затраченной в цикле работе.

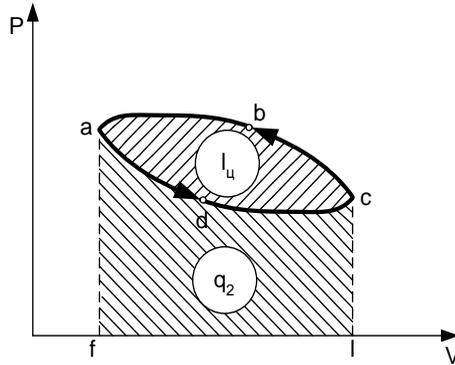


Рис. 7.5

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l_u} = \frac{q_2}{q_1 - q_2}$$

Из этой формулы видно, что чем меньше разность  $(q_1 - q_2)$ , тем меньше теплоты нужно затратить для передачи  $q_2$  от холодного тела к горячему, то есть тем выше холодильный коэффициент и эффективнее работа холодильной машины. Холодильный коэффициент может быть или больше, или меньше единицы, в большинстве случаев он больше единицы.

### 7.3. Прямой обратимый цикл Карно и его термический к.п.д.

В 1824 году французский инженер Сади Карно предложил простейший цикл, которому было присвоено его имя. Прямой обратимый цикл Карно является идеальным циклом тепловых двигателей и осуществляется при наличии горячего источника постоянной температуры  $T_1$  и холодного источника постоянной температуры  $T_2$ . **Equation Section 7**

Цикл состоит из двух изотермических и двух адиабатных процессов.

В качестве рабочего тела в цикле Карно используется 1 кг идеального газа. Из начального состояния газ расширяется по изотерме 1-2 при температуре  $T_1$ , получая от горячего источника теплоту  $q_1$ , которая полностью переходит в работу расширения:

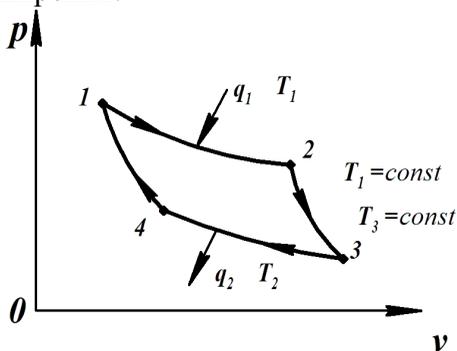


Рис. 7.6

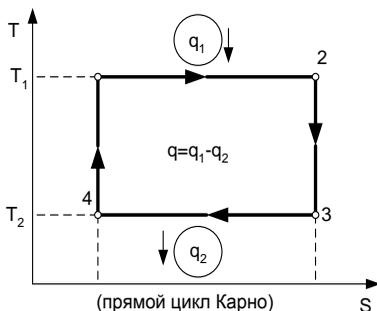


Рис. 7.7

$$q_1 = RT_1 l_n \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.1)$$

В точке 2 рабочее тело отключается от горячего источника и расширяется по адиабате 2-3,  $\nu$  счет внутренней энергии.

В связи с этим температура газа понижается от  $T_1$  в точке 2 до  $T_2$  в точке 3. По уравнению эта работа равна:

$$l_{2-3} = c_v(T_1 - T_2). \quad (7.2)$$

В точке 3 газ сжимается по изотерме 3-4, отдавая теплоту  $q_2$ , равную работе, затраченной на сжатие при постоянной температуре  $T_2$ :

$$q_2 = RT_2 l_n \frac{V_3}{V_4}. \quad (7.3)$$

В точке 4 рабочее тело отключается от холодного источника, и газ адиабатным сжатием по 4-1 возвращается в началь-

ное состояние, при этом температура газа повышается от  $T_2$  до  $T_1$ :

$$l_{4-1} = -\Delta U_{4-1} = -c_v(T_1 - T_2). \quad (7.4)$$

Из уравнений (7.1) и (7.3) следует, что в цикле Карно работа адиабатных процессов расширения и сжатия равна по абсолютной величине и противоположна по знаку. Поэтому на результирующую работу цикла они влияния не оказывают.

Термический к.п.д. цикла Карно, как и любого другого определяется по уравнению:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_1}{q_2}.$$

Подставляя из уравнений (7.1) и (7.3) значения  $q_1$  и  $q_2$ , получаем

$$\eta_t = 1 - \frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}}. \quad (7.5)$$

Для адиабатных процессов (2-3) и (4-1) имеем

$$\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{k-1} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{k-1} = \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

поэтому

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (7.6)$$

На основании уравнений (7.5) и (7.6) окончательное выражение термического к.п.д. цикла Карно будет иметь вид:

$$\eta_i = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (7.7)$$

Полученное уравнение позволяет сделать следующие выводы:

- термический к.п.д. цикла Карно зависит только от абсолютных температур горячего источника  $T_1$  и холодного источника  $T_2$ .

- термический к.п.д. тем выше, чем выше температура горячего источника и чем ниже температура холодного источника.

- т.к. температура холодного источника  $T_2$  всегда положительна,  $\eta_i$  цикла Карно всегда меньше единицы. Это значит что теплоту  $q_1$  подводимую к рабочему телу, невозможно полностью превратить в работу – часть её в количестве  $q_1$  отдается холодному источнику.

- в уравнении (7.7) видно, что термический к.п.д. цикла Карно не зависит от природы рабочего тела (газа).

#### **7.4. Обратный обратимый цикл Карно**

Обратный обратимый цикл Карно также состоит из 2-х изотермических и 2-х адиабатных процессов, только направлен в другую сторону. В этом случае работа сжатия переходит в теплоту холодного источника.

Характеристикой этого цикла является холодильный коэффициент:

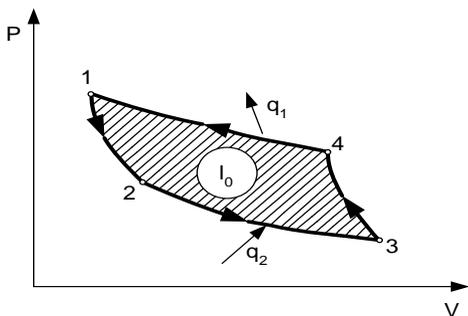


Рис 7.8

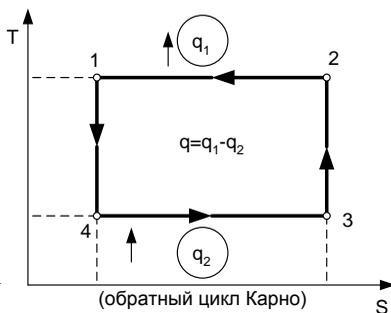


Рис. 7.9

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l_0} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Поскольку в уравнение не входят, какие либо величины, характеризующие физические свойства рабочего тела, то холодильный коэффициент обратного обратимого цикла Карно не зависит от свойств рабочего тела. Из уравнения видно, что холодильный коэффициент увеличивается с понижением температуры  $T_1$  и повышением температуры  $T_2$ .

### 7.5. Сущность второго закона термодинамики и его основные формулировки

На основании опытов и наблюдений за работой тепловых машин были установлены особые свойства теплоты, которые формулируются в виде второго закона термодинамики:

- в круговом процессе подводимая теплота не может быть полностью превращена в работу.
- для превращения теплоты в работу необходимо иметь не только нагреватель, но и холодильник с более низкой температурой, т.е. необходим температурный перепад.
- теплота не может сама собой переходить от тел с низкой температурой, к телам с более высокой температурой.

## 7.6. Энтропия как функция состояния. TS-диаграмма

Термический к.п.д. обратимого прямого цикла Карно определяется по уравнению:

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ откуда}$$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ или } \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} \text{ или } \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

Согласно принятым законам проводимая теплота  $q_1$  – величина положительная, а отводимая  $q_2$  – отрицательная. Тогда:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

Отношение теплоты к абсолютной температуре, при которой она подводится к телу или отводится от него, называется приведенной теплотой. Следовательно, для обратимого цикла Карно алгебраическая сумма приведенных теплот равна нулю

$$\left( \frac{\Delta q_1}{T_1} + \frac{\Delta q_2}{T_2} \right)_i = 0.$$

Для всего процесса, т.е. сумма элементарных процессов

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta q_1}{T_1} + \frac{\Delta q_2}{T_2} \right)_i = 0.$$

При изменении  $i$  от 1 до  $n$  будут просуммированы величины  $\Delta q/T$  по всему контуру рассматриваемого цикла.

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta q}{T} = 0.$$

Таким образом, анализ произвольного обратимого цикла показал, что существует некоторая величина обладающая особыми свойствами:

$$\frac{\Delta q}{T} = \Delta S$$

или в дифференциальной форме

$$\frac{dq}{T} = dS,$$

где  $S$  – энтропия, параметр состояния вещества.

На основании первого закона термодинамики

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdv}{T},$$

а т.к.  $dU = cv \cdot dT$ , а  $p/T = R/v$ , поэтому

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + k \frac{dv}{v}.$$

Интегрируя это выражение, получаем искомую зависимость изменения энтропии от параметров  $T$  и  $v$

$$S_2 - S_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + k \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Изменение энтропии от параметров  $p$  и  $T$

$$S_2 - S_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - k \ln \frac{p_2}{p_1};$$

$$S_2 - S_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1};$$

$$v = const, S_2 - S_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$p = \text{const}, S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$T = \text{const}, S_2 - S_1 = k \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = k \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Уравнение адиабаты  $S = \text{const}$ .

$$\text{Уравнение политропы } S_2 - S_1 = c \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad c = c_v \frac{m-k}{m-1}.$$

Энтропия является мерой необратимости, мерой снижения работоспособности изолированной системы тел и в этом её физический смысл.

## 8. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ВОДЯНОЙ ПАР

### 8.1. Свойства реальных газов

Практика использования реальных газообразных рабочих тел показывает, что расчеты, проведенные на основании уравнения Клапейрона  $PV = RT$ , далеко не всегда дают достаточно точные результаты. Происходит это оттого, что реальные газы и пары обладают свойствами, выходящими за рамки модели идеального газа.

Произведем графическое сравнение свойств реальных и идеальных газов.

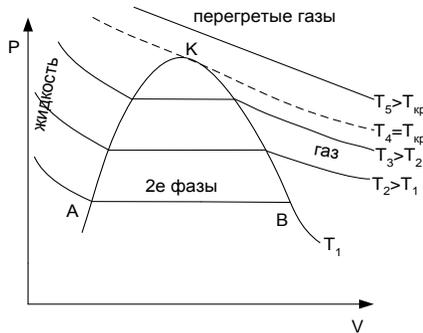


Рис. 8.1. АКВ – пограничная кривая, АК – нижняя пограничная кривая, KB – верхняя пограничная кривая

Область АКВ – двухфазное состояние жидкости и газа. Изотерма  $T_4$  проходит через т. К, называется критической и т. К – критическая. В т. К различия между жидкостью и газом исчезают.

Если  $T > T_{кр}$ , то газ никогда не превратится в жидкость.

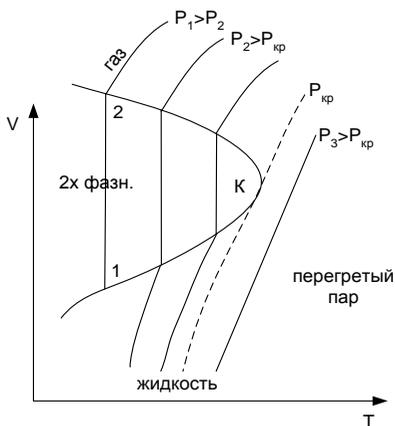


Рис. 8.2

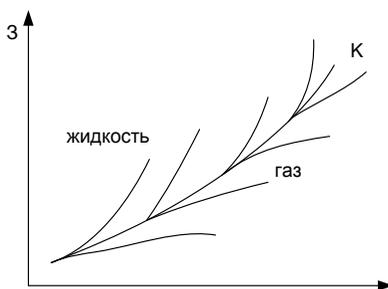


Рис. 8.3

Чтобы узнать насколько реальные газы отличаются от идеальных, построим в этих системах координат изменения идеальных газов.

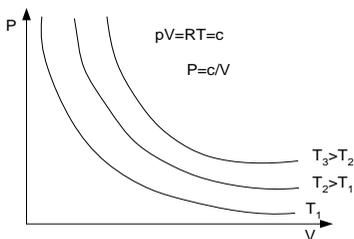


Рис. 8.4

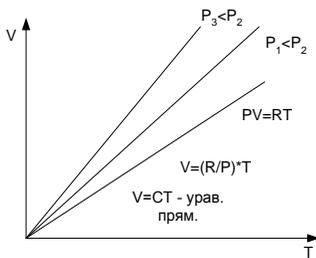


Рис. 8.5

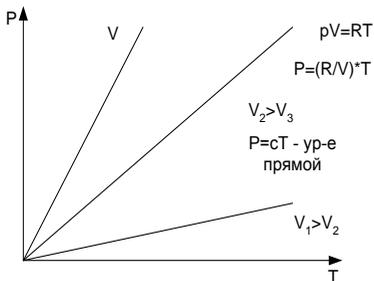


Рис 8.6

Если сравнить данные рис. 8.1, 8.2, 8.3 с рис. 8.4, 8.5, 8.6 то видим, что в области пограничной кривой реальные вещества и газы имеют значительное расхождение в характеристике свойств. Из этого следует, что в области пограничной кривой уравнение Менделеева-Клапейрона дает очень грубые данные. Значит, применять его к реальным веществам нельзя. Следовательно, для реальных веществ применяют другие уравнения.

## 8.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных веществ

Простейшее уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса) имеет вид: **Equation Section 8**

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = RT, \quad (8.1)$$

где  $a, b$  – коэффициенты Ван-дер-Ваальса, для каждого вещества имеют определенные значения:

$a/v^2$  – учитывает взаимное притяжение молекул в реальном веществе и называется внутренним давлением;

$p$  – внешнее давление;

$(p + a/v^2)$  – полное давление газа,

$b$  – учитывает объем самих молекул.

Чем меньше удельное значение объема, тем поправка больше.

Произведем построение по уравнению (8.1). Для этого перепишем уравнение в таком виде:

$$\begin{aligned} (pv^2 + a) \cdot (v - b) &= v^2 RT; \\ pv^3 - pv^2 b + av - v^2 RT &= 0; \\ v^3 - (pb + RT) \frac{1}{p} v^2 + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} &= 0. \end{aligned}$$

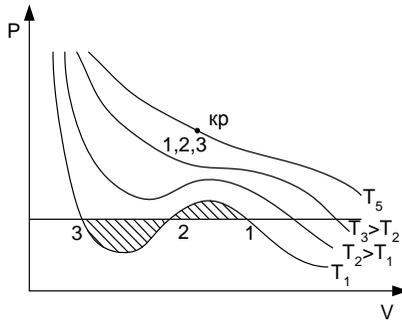


Рис. 8.7

Данное уравнение является кубическим уравнением.

При анализе этого уравнения существуют три случая:

- когда величина  $v$  является значительной и отношением  $(a/v^2)$  можно пренебречь – это случай соответствует  $T_5$  и выше по графику  $p \cdot (v-b) = RT = c$  или  $p = \frac{c}{v-b}$  - уравнение гиперболы;

- при низких температурах (например  $T_1$ ). Уравнение имеет три действительных и различных корня т.1, т.2, т.3;

- при температуре  $T_{кр}$ , имеется три действительных и равных корня. Характеризуется параметрами критической точки.

Если обозначить:

Если обозначить:

$$\frac{P}{P_{кр}} = \pi - \text{относительное давление};$$

$$\frac{v}{v_{кр}} = \omega - \text{относительный объем};$$

$$\frac{T}{T_{кр}} = \tau - \text{относительная температура}.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) \cdot (3\omega - 1) = 8\tau. \quad (8.2)$$

Если сравнить (8.1) и (8.2), то видим, что в уравнении (8.1) коэффициенты  $a, b$  и  $R$  всегда характеризуют конкретное вещество, а в уравнении (8.2) они исчезают, следовательно, уравнение (8.2) общее и применительно для любых веществ.

Для оценки точности уравнения Ван-дер-Ваальса применяют коэффициент – критический:

$$K = \frac{RT_{кр}}{p_{кр} v_{кр}} = 2,67 - \text{для всех веществ.}$$

Из эксперимента  $K = 3 - 4$ .

Если уравнение Менделеева-Клапейрона было первым приближением для реальных газов, то уравнение Ван-дер-Ваальса второе (более точное) приближение к реальным веществам.

### 8.3. Уравнение Вукаловича-Новикова

Свойства пара сильно отличаются от свойств идеальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса тоже очень приблизительно описывает процесс с паром. В настоящее время наиболее распространенным в России является уравнение состояния для пара составленное М.П. Вукаловичем и И.И. Новиковым полученное в 1934 г. Это уравнение имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT \left(1 - \frac{c}{vT^{\frac{3+2m}{2}}}\right),$$

где  $c$  и  $m$  – опытные постоянные величины.

Из этого уравнения видно, что состояние реального газа будет тем ближе к идеальному, чем больше  $v$ . На этом осно-

вании при больших удельных объемах реального газа, можно пользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона.

Уравнение же Вукаловича-Новикова сложно и пользоваться им для повседневных расчетов по существу невозможно. Поэтому при всех расчетах используются таблицы, в которых приведены значения энтальпии, энтропии и удельного объема, вычисленные на основании уравнения Вукаловича-Новикова, а также существуют диаграммы.

#### **8.4. Водяной пар и его свойства. Основные понятия и определения**

Парообразованием называется процесс превращения вещества из жидкого состояния в газообразное.

Испарением называется парообразование, которое происходит только с поверхности жидкости. С увеличением температуры интенсивность испарения возрастает. Кипением называется такой процесс превращения жидкости в пар, который происходит не только с поверхности жидкости, но и внутри нее, т.е. это процесс парообразования во всей массе вещества. Кипение происходит при определенной температуре, зависящей от рода жидкости и от ее давления. Процесс кипения осуществляется при подводе к жидкости теплоты при неизменном давлении.

Под конденсацией понимается процесс перехода вещества из газообразного состояния в жидкое. Процесс конденсации происходит при отводе от пара теплоты при неизменном давлении. Конденсация, так же как и процесс кипения, происходит при постоянной температуре.

Сублимацией (возгонкой) называется процесс перехода вещества из твердого состояния в газообразное. Обратный процесс перехода газа в твердое состояние называется десублимацией.

При парообразовании в неограниченном пространстве вся жидкость может превратиться в пар. Если процесс парообразования происходит в закрытой емкости, то между процессами

парообразования и обратного перехода пара в жидкость может наступить равновесие. Пар в таком состоянии принимает максимальную плотность при данной температуре и давлении и называется насыщенным. Следовательно, насыщенный пар это пар, находящийся в равновесном состоянии с жидкостью, из которой он получается. При изменении температуры жидкости равновесие нарушается, что приводит к соответствующему изменению плотности и давления насыщенного пара.

При испарении всей жидкости получается сухой насыщенный пар, который не содержит частиц жидкой фазы. Температура и объем сухого насыщенного пара являются функциями давления, поэтому его состояния определяется лишь одним параметром - давлением или температурой.

Насыщенный пар, который содержит мельчайшие капельки жидкости, называется влажным насыщенным паром.

Отношение массы сухого насыщенного пара  $m_c$ , содержащегося во влажном паре, к общей массе (пар + жидкость) влажного насыщенного пара  $m_c + m_{ж}$  называется степенью сухости пара (паросодержанием)  $x$ , т.е.

$$x = \frac{m_c}{m_c + m_{ж}} = \frac{m_c}{m_g},$$

где  $m_g = m_c + m_{ж}$  - масса влажного пара;  $m_{ж}$  - масса жидкости во влажном паре.

Таким образом, степень сухости определяет долю сухого насыщенного пара во влажном паре.

Массовая доля жидкости во влажном паре называется степенью влажностью пара и обозначается  $(1-x)$ .

Степень сухости  $x$  может меняться в пределах от нуля до единицы. Пример, для кипящей жидкости при температуре насыщения (температуре кипения при данном давлении)  $x = 0$ , а для сухого насыщенного  $x = 1$ .

Если к сухому насыщенному пару подводить теплоту, то температура его будет возрастать и пар становится перегре-

тым. Разность между температурой  $t_n$  перегретого пара и температурой  $t_s$  сухого насыщенного пара называется степенью перегрева. Перегретый пар является ненасыщенным. При данном давлении его плотность меньше плотности сухого насыщенного пара, а удельный объем больше. Чем выше степень перегрева, тем больше по своим свойствам перегретый пар приближается к газу.

### 8.5. Термодинамическая фазовая $pT$ -диаграмма. Уравнение Клайперона-Клаузиуса

Вещество в зависимости от температуры и давления может находиться в твердой, жидкой и газообразной фазе.

Фазовым переходом называется процесс, сопровождающийся затратой теплоты и изменением объема, в котором происходит изменение агрегатного состояния вещества. Переход из одного агрегатного состояния в другое удобно рассматривать на  $pT$ -диаграмме (рис. 8.8).

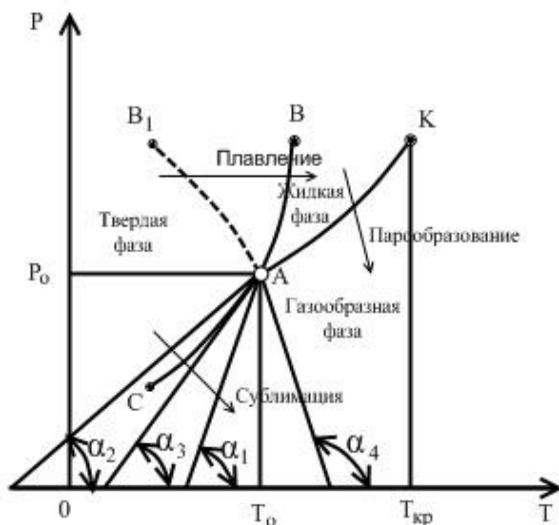


Рис. 8.8

Если в качестве независимого параметра взять температуру, то на  $pT$ -диаграмме будут, имеет место три характерных линии

$$p = f_1(T); p = f_2(T); p = f_3(T).$$

Линия  $p = f_1(T)$  (линия АК на рис 8.8) соответствует равновесному состоянию жидкой и газообразной (парообразной) фаз. Эту линию еще называют линией испарения (или по обратному процессу – линией конденсации). Линия  $p = f_2(T)$  (линия АС) соответствует равновесному состоянию твердой и газообразной фаз. Это линия сублимации (или по обратному процессу – десублимации). На линии  $p = f_3(T)$  (линия АВ) находятся в равновесии твердая и жидкая фазы. Эта линия называется линией плавления (или по обратному процессу – затвердевания).

Переход из одного агрегатного состояния в другое при данной температуре будет происходить при строго определенных давлениях или при данном давлении при строго определенных температурах. Если, например, какое-либо вещество превращается из жидкого состояния в парообразное при определенном давлении, то его температура будет неизменной до тех пор, пока вся жидкость не превратится в пар. Аналогичные процессы будут происходить и на линиях плавления и сублимации.

Температура, при которой происходит переход вещества из твердого состояния в жидкое, называется температурой плавления (затвердевания). Количество теплоты, отбираемое в этом процессе, называется теплотой плавления (при затвердевании эта же теплота будет выделяться).

Температура перехода вещества из жидкого состояния в газообразное называется температурой кипения (при данном давлении) или – температурой конденсации в обратном процессе, Количество теплоты, поглощаемое в этом процессе, называется теплотой парообразования (при конденсации это же количество теплоты будет выделяться).

Температура перехода вещества из твердого состояния в газообразное называется температурой сублимации, а количество теплоты, подведенной в этом процессе, называется теплотой сублимации. Обратный переход – десублимация будет сопровождаться выделением этого же количества теплоты.

Кривая, на которой в зависимости от температуры и давления происходит переход из жидкого состояния в газообразное, заканчивается в точке К, называемой критической точкой. В этой точке исчезает физическое различия критической точки наиболее наглядно можно проследить на  $pV$ -диаграмме водяного пара (рис. 8.9).

Увеличение давления приводит к увеличению температуры кипения. При этом объем  $V''$  газообразной фазы уменьшается, а объем жидкой фазы  $V'$  возрастает. При некотором давлении эти два объема оказываются одинаковыми, что и наблюдается в критической точке, которой соответствует определенная для каждого вещества критическая температура. Следовательно, в критической точке сухой пар имеет такую же плотность, что и кипящая вода и, таким образом, исчезает различие между жидкой и паровой фазами.

Все три кривые равновесного состояния различных фаз вещества пересекаются в некоторой определенной для каждого вещества точке, называемой тройной точкой (точка А на рис. 8.9). В этой точке в термодинамическом равновесии находятся три различные фазы вещества – твердая, жидкая и газообразная, т.е. пропадает различие между этими тремя фазами.

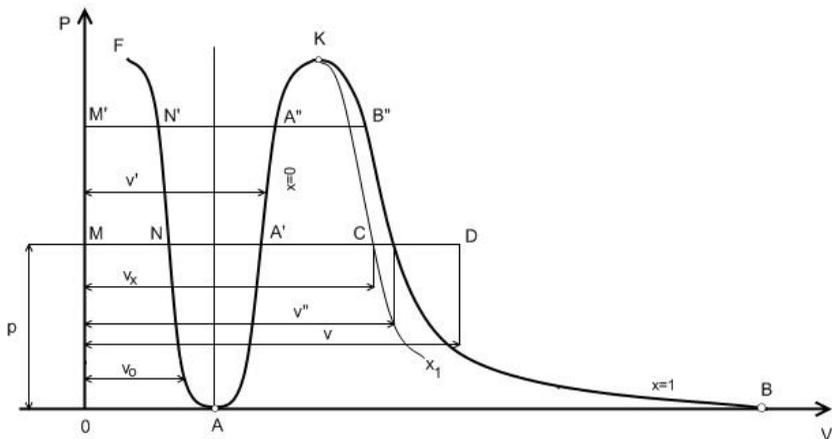


Рис. 8.9

Отметим некоторые особенности фазовых переходов.

Теплоемкость  $c_p$  в процессе фазового перехода равна бесконечности

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

так как  $dq \neq 0, dT = 0$ .

Коэффициенты изобарного (объемного) расширения  $\alpha$  (8.3) и изотермического сжатия  $\gamma$  (8.4) равны бесконечности

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) = \infty, \quad (8.3)$$

$$\gamma = -\frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty, \quad (8.4)$$

так как  $dv \neq 0; dT = 0; dp = 0$ .

Значительный интерес представляет уравнение Клайперона-Клаузиуса, связывающие термические величины (температура, давление, удельный объем) с калорическими (теплота фазового перехода). Это уравнение имеет вид

$$q = T(v'' - v') \frac{dp}{dT},$$

где  $q$  – теплота фазового перехода;  $v''$  – удельный объем жидкости или твердого тела;  $v'$  – удельный объем пара;  $\frac{dp}{dT}$  – производная от давления по температуре, взятая на кривой фазового перехода.

Уравнение Клайперона-Клаузиуса может быть применено ко всем изменениям агрегатного состояния вещества. В общем виде оно характеризует изменение давления фаз, находящихся в равновесии, от температуры. Но физический смысл входящих в это уравнение величин в каждом отдельном случае различен.

В случае плавления твердого тела (кривая АВ на рис. 8.9) величины из уравнения Клайперона-Клаузиуса будут иметь следующий физический смысл:  $q$  – удельная теплота плавления;  $v'$  – удельный объем твердого тела;  $v''$  – удельный объем жидкости. В случае газообразования (кривая АК):  $q$  – удельная теплота парообразования;  $v'$  – удельный объем кипящей жидкости;  $v''$  – удельный объем сухого насыщенного пара. При сублимации (кривая АС):  $q$  – удельная теплота сублимации;  $v'$  – удельный объем твердого тела;  $v''$  – удельный объем сухого насыщенного пара.

С помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса можно установить наклон линий плавления, испарения и сублимации в тройной точке. Запишем это уравнение в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T}(v'' - v')$$

Так как величины  $q, T, (v'' - v')$  для всех веществ всегда положительны (за исключением воды ввиду ее аномальности), то

$$\frac{dp}{dT} = \operatorname{tg} \alpha > 0.$$

Отсюда следует, что углы наклона  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  касательных кривых АВ, АК и АС в точке А к оси Т будут меньше  $90^\circ$  (рис. 8.8).

Для воды вследствие ее аномальности объем воды в момент фазового перехода меньше объема льда  $v'' - v' < 0$ . Поэтому величина  $\frac{dp}{dT}$  из уравнения Клайперона-Клаузиуса будет отрицательной и следовательно угол наклона  $\alpha_4$  кривой плавления льда (кривая  $AB_1$ ) будет больше  $90^\circ$ .

Таким образом, для всех нормальных жидкостей  $(v'' - v') > 0$  и все линии фазовых превращений отклоняются вправо. Для воды кривая  $AB_1$  равновесного состояния твердой и жидкой фаз с повышением давления отклоняется в сторону меньших температур (влево).

## 8.6. $pV$ -диаграмма водяного пара

На рис. 8.9 представлена фазовая  $pV$ - диаграмма, которая представляет собой график зависимости удельного объема воды и водяного пара от давления (см. п. 8.1).

Кривая  $AF$  представляет зависимость удельного объема воды от давления при температуре  $t = 0^\circ C$ , т.е. это есть изотерма воды при нулевой температуре. Область, заключенная между этой изотермой и осью ординат, является областью сосуществования жидкой и твердой фаз. Кривая  $AF$  почти параллельна оси ординат, так как вода практически несжимаемая жидкость. Поэтому удельный объем  $v_0$  воды в процессе сжатия изменяется незначительно.

При нагреве воды при некотором постоянном давлении  $p$  удельный объем будет увеличиваться и при достижении тем-

пературы кипения в точке  $A'$  удельный объем  $v'$  жидкости становится максимальным. С увеличением давления температура кипения возрастает, и удельный объем  $v'$  в точке  $A''$  будет больше, чем в точке  $A'$ .

Зависимость удельного объема  $v'$  от температуры на  $pV$ -диаграмме изображается кривой  $AK$ , называемой постоянной кривой сухости. Всюду на этой кривой степень сухости  $x = 0$ .

Дальнейший подвод к жидкости теплоты при неизменном давлении приводит к процессу парообразования (линия  $A'B'$ ), которым заканчивается в точке  $B'$ . Пар в этой точке будет сухим насыщенным с удельным объемом  $v''$ . Процесс  $A'B'$  является одновременно изобарным и изотермическим.

Зависимость удельного объема  $v''$  от давления представлена кривой  $KB$ , которая называется пограничной кривой пара. На этой кривой степень сухости  $x = 1$ .

Если в состоянии, характеризуемом точкой  $B'$  (или  $B''$  при большем давлении), к пару подводить теплоту, то его температура и удельный объем будут увеличиваться. Линия представляет процесс перегрева пара.

Таким образом, кривые  $AK$  и  $KB$  делят область диаграммы на три части. Левее кривой  $AK$  расположена область жидкости. Между кривыми  $AK$  и  $KB$  расположена область двух фазной системы, включающей пар и жидкость (пароводяная смесь). Правее кривой  $KB$  и выше точки  $K$  расположена область перегретого пара.

Точка  $K$  называется критической точкой. Параметры критической точки для воды:  $^{\circ}\text{C}$   $t_k = 374,16^{\circ}\text{C}$

$$p_k = 22,12 \text{ МПа},$$

$$v_k = 0,0032 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}},$$

$$c_k = 2095,2 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

Точка  $A$  характеризует состояние жидкости в тройной точке. Температура кипения воды в этой точке  $t_0 = 0,001^\circ\text{C}$ . Если в состоянии, характеризуемом тройной точкой к жидкости подводить теплоту, то процесс кипения будет происходить по изобаре являющейся одновременно нулевой изотермой, которая при выбранном масштабе изображения кривых практически совпадает с осью абсцисс.

Между кривыми  $x=0$  и  $x=1$  расположены кривые промежуточных степеней сухости. Все они исходят из точки  $K$ . Одна из таких кривых со степенью сухости  $x = x_1$  приведена на рис. 8.8.

Удельное количество работы  $l = \int p dv$ . Полученной в процессе или цикле, на  $pV$ -диаграмме изображается соответствующей площадью под кривой процесса или внутри цикла.

### 8.7. TS-диаграмма водяного пара

Процесс нагрева воды от  $0,01^\circ\text{C} = 273,16\text{K}$  до температуры кипения при давлении  $p_1 = const$  характеризуется линией  $AaA_1$ . Линия  $A_1B_1$  является процессом парообразования, и линия  $B_1D_1$  - процессом перегрева пара (рис. 8.10). Если нанести на  $Ts$ -диаграмме ряд таких изобарных процессов и соединить точки, в которых начинаются и заканчиваются процесс кипения, то получим две пограничные кривые  $AK$  – кривая начала кипения ( $x=0$ ) и  $KB$  – кривая окончания кипения (кривая сухого пара  $x=1$ ), которые сходятся в критической точке  $K$ .

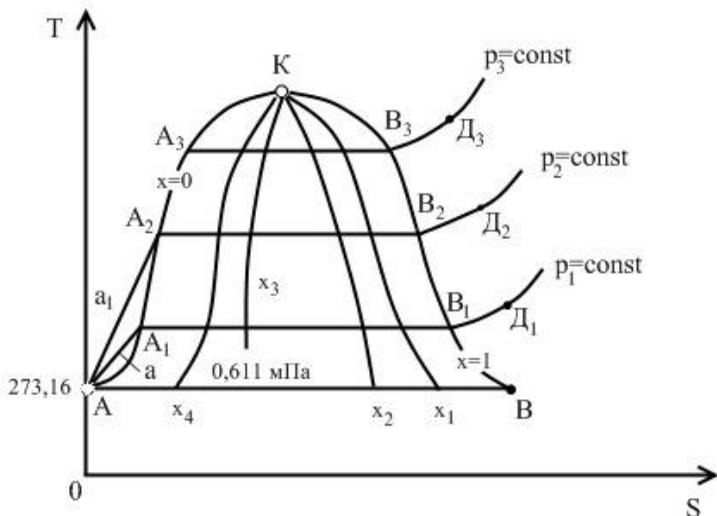


Рис. 8.10

Точка  $A$  здесь является тройной точкой, которой соответствует изобара  $p_0 = 0,611 \text{ кПа}$  и изотермой  $t_0 = 0,001^\circ\text{C} = 273,16 \text{ K}$ .

Пограничные кривые  $AK$  и  $KB$  делят область диаграммы на три части. Левее кривой  $AK$  расположена область жидкости. Между кривыми  $AK$  и  $KB$  – область влажного пара (пароводяная смесь). Правее кривой  $KB$  и выше точки  $K$  находится область перегретого пара. Кривая  $AK$  берет свое начало в тройной точке  $A$ , расположенной на оси ординат, т.е. считается, что удельная энтропия при температуре  $273,16$  близка к нулю. Изобары нагрева воды  $AaA_1$ ,  $Aa_1A_2$  до температуры кипения соответственно при давлениях  $p_1$  и  $p_2$  даны как для нормальной жидкости, т.е. без учета аномальности воды, имеющей максимальную плотность при температуре  $t = 4^\circ\text{C}$ . Это допущение незначительно влияет на точность при расчетах. Давлению в тройной точке  $p = 0,611 \text{ кПа}$  соответствует изобара  $AB$ .

Между кривыми АК и КВ нанесены кривые промежуточных степеней сухости  $x_1, x_2, x_3, x_4$ . Все эти кривые сходятся в критической точке К, где исчезает различие между жидкой и паровой фазами, т.е. сухой пар и кипящая вода имеют одинаковую плотность.

Удельное количество теплоты  $q = \int T ds$ , сообщаемое рабочему телу, на  $Ts$ -диаграмме изображается площадь под кривой процесса. Удельная работа обратимого цикла  $l = q_1 - q_2$  также может быть найдена в виде площади цикла. Таким образом, с помощью  $Ts$ -диаграммы достаточно просто можно найти термический КПД  $\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_2}$  обратимого цикла.

Удобство  $Ts$ -диаграммы в том, что она позволяет проследить изменение температуры рабочего тела и находить количество теплоты, участвующие в процессе. К неудобствам диаграммы следует отнести необходимость измерения соответствующих площадей.  $Ts$ -диаграмма широко применяется при исследовании паросиловых и холодильных установок, обеспечивая наиболее наглядное изображение процессов.

## 8.8. $iS$ -диаграмма пара

$iS$ -диаграмма является наиболее удобной для расчетных целей. Это связано с тем, что удельные количества теплоты и работы изображаются не площадями, как это имеет место в  $Ts$ - и  $pV$ -диаграммах, а отрезками линий (рис. 8.11).

За начало координат в  $iS$ -диаграмме принято состояние воды в тройной точке, где  $s_0 = 0$  (допущение)  $i_0 = 0$ . По оси абсцисс откладывается удельная энтропия, а по оси ординат – удельная энтальпия. На основе данных таблиц водяного пара на диаграмму наносятся пограничные кривые жидкости (АК) и пара (КВ) (соответственно нулевой  $x = 0$  и единичной  $x = 1$  степени сухости), сходящиеся в критической точке К. Пограничная кривая жидкости выходит из начала координат.

Изобары ( $p = const$ ) в области сухого пара являются прямыми наклонными линиями, берущими начало в пограничной кривой нулевой степени сухости, к которой они касательные. В этой области изобары и изотермы совпадают, т.е. они имеют одинаковые тангенсы угла наклона к оси абсцисс. Для любой изобары-изотермы

$$tg \varphi = \left( \frac{di}{dS} \right)_p = \left( \frac{dq}{dS} \right)_p = \left( \frac{T_s dS}{dS} \right)_p = T_s,$$

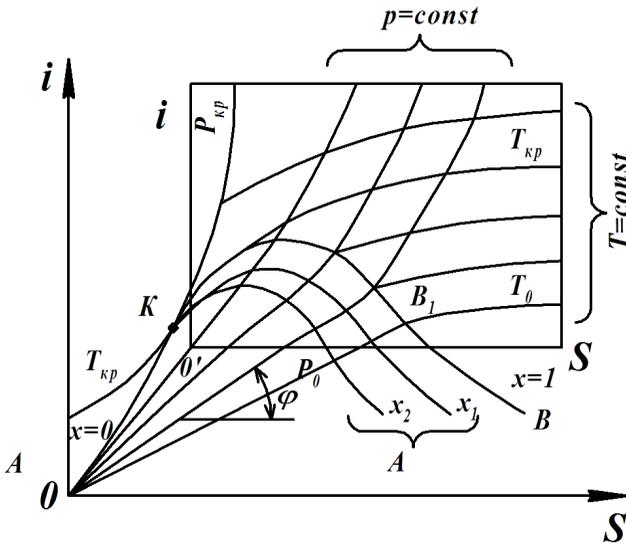


Рис. 8.11

где  $\varphi$  – угол наклона изобар к оси  $s$ ,  $T_s$  - температура насыщения, неизменная для данного давления всюду между пограничными кривыми АК и КВ.

В области перегретого пара (правее и выше кривой  $x = 1$ ) изобары имеют вид кривых отклоняющихся вверх с выпуклостью, направленной вниз. Изотермы в этой области отклоняются вправо, и их выпуклость направлена вверх. Изобара  $AB_1$  соответствует давлению в тройной точке, характеризует различные состояния смеси пара и льда.

Между кривыми АК и КВ наносятся сетка линий постоянной степени сухости ( $x = const$ ) пара, сходящихся в критической точке К.

Кроме того, на диаграмму наносится сетка изохор, имеющих вид кривых, поднимающихся вверх (как в области влажного, так и в области перегретого пара) более круто, чем изобары. На  $iS$ -диаграмме рис. 8.11 изохоры не приведены.

В практических расчетах обычно используется лишь область диаграммы, расположенная в правом верхнем углу. В связи с чем, начало координат переносится из точки  $O$  в точку  $O'$ , что дает возможность изображать диаграмму в большем масштабе.

Диаграмма  $iS$  широко применяется для расчета процессов с водяным паром. Общий метод состоит в следующем:

1. По заданным начальным параметрам, характеристике процесса и заданному конечному параметру в  $iS$ -диаграмме находится график процесса.

2. По начальной и конечной точке процесса находятся все основные параметры пара в этих точках.

3. Определяется изменение внутренней энергией по формуле

$$\Delta u = (u_2 - u_1) - (i_2 - p_2 v_2) - (i_1 - p_1 v_1).$$

4. Определяется теплота процесса по формулам:

а) процесс  $v = const, q = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - v(p_2 - p_1)$ ;

б) процесс  $p = const, q = i_2 - i_1$ ;

в) процесс  $T = const, q = T(s_2 - s_1)$ ;

г) процесс  $s = const, q = 0$ .

5. Определяется удельная работа по формуле

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

Все рассмотренные выше диаграммы в  $pV$ -,  $Ts$ - и  $iS$ -координатах в соответствующих масштабах строятся на осно-

ве таблиц параметров, полученных из опытных и теоретических данных. Наиболее точные таблицы для водяного пара разработаны в Московском энергетическом институте под руководством проф. М.П. Вукаловича.

## 8.9. Основные параметры воды и водяного пара

Ввиду практической несжимаемости воды можно допустить, что удельный объем воды при  $0^\circ\text{C}$  не зависит от давления и равен  $v'_0 = 0,001 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ . При температуре  $0^\circ\text{C}$  и соответствующем давлении насыщения  $p = 0,000611 \text{ МПа}$  внутренняя энергия, энтальпия и энтропия условно принимаются равными нулю:

$$u'_0 = 0, i'_0 = 0, s'_0 = 0.$$

Количество теплоты, которое требуется для нагрева воды от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения при постоянном давлении определяется по формуле

$$q' = (t_s - t_0)C_p \quad (8.5)$$

или при  $t_0 = 0$

$$q' = C_p t_s,$$

где  $C_p$  – средняя теплоемкость воды в интервале температур от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения  $t_s$  при данном давлении

$$(C_p = 4,1865 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}).$$

Первый закон термодинамики для изобарного процесса подогрева воды имеет вид

$$q' = u' - u'_0 + i, \quad (8.6)$$

где  $u'$  - внутренняя энергия воды при температуре кипения;  $u'_0 = 0$ ;  $l'$  - работа расширения воды при ее нагреве, определяемая по формуле

$$l' = p(v' - v'_0),$$

где  $v'_0$  - удельный объем воды при температуре  $0^\circ\text{C}$ ;  $v'$  - удельный объем при температуре кипения. Так как удельный объем воды при ее нагреве изменяется незначительно, то можно принять  $l' \approx 0$ . Тогда из (8.6) получим

$$q' \approx u'.$$

Количество теплоты, необходимое для нагрева воды до температуры кипения, может быть найдено также по формуле

$$q' = i' - i'_0$$

или, так как  $i'_0 = 0$

$$q' = i',$$

где  $i'$  - удельная энтальпия воды при температуре кипения. На графике рис. 8.12  $i'$  определяется площадью под кривой процесса 1-2.

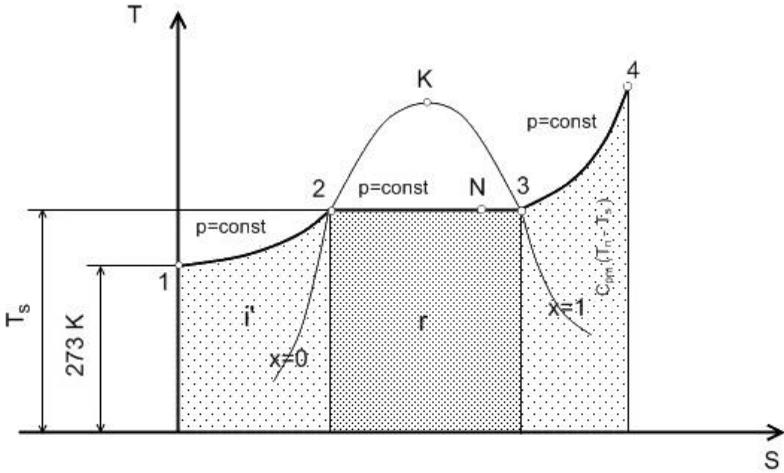


Рис. 8.12

Увеличение энтропии жидкости при ее нагреве от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения находится по формуле

$$\Delta s = s' - s'_0, \quad (8.7)$$

где  $s'_0 = 0$ ;  $s'$  - энтропия при температуре кипения.

Согласно второму закону термодинамики для обратимых процессов

$$ds = \frac{dq}{T}.$$

Так как  $dq = C_p dT$ , то

$$ds = C_p \frac{dT}{T}, \quad (8.8)$$

где  $C_p = 4,1865 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ .

Учитывая (8.8), формула (8.7) будет

$$s' = \int_{273,16}^{T_s} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_s}{273,16} = 4,1865 \ln \frac{T_s}{273,16}.$$

Количество теплоты, затрачиваемое на превращение в пар 1 кг воды, нагретой до температуры кипения, называется удельной теплотой парообразования и обозначается  $r$ . Теплота парообразования зависит от температуры и давления и с их возрастанием она уменьшается, обращаясь в ноль в критической точке.

По первому закону термодинамики

$$r = u'' - u' + l'',$$

где  $u''$  - внутренняя энергия сухого насыщенного пара;  $l'' = p(v'' - v')$  - работа расширения в процессе парообразования (работа против внешних сил).

Разность энергий  $u'' - u'$  называется внутренней теплотой парообразования. Таким образом, теплота парообразования затрачивается на работу против внутренних и внешних сил.

Так как процесс парообразования идет при постоянном давлении, то

$$r = i'' - i',$$

где  $i''$  - энтальпия сухого насыщенного пара.

Теплота парообразования  $r$  в  $T_s$ -координатах определяется площадью под линией процесса 2-3.

Удельная энтропия сухого насыщенного пара определяется по формуле

$$s'' - s' = \frac{r}{T_s}$$

или

$$s'' = s' + \frac{r}{T_s}.$$

Если при парообразовании получен влажный пар со степенью сухости  $x$ , например в точке  $N$ , его энтропия

$$S_x - S' = \frac{rx}{T_s}$$

или

$$S_x = S' + \frac{rx}{T_s}.$$

Степень сухости влажного пара при данном давлении будет

$$x = \frac{S_x - S'}{S'' - S'}.$$

Связь между идеальными объемами жидкости и пара на линии насыщения (линия АК, рис. 8.9)  $v'$  и  $v''$ , давлением насыщенного пара  $p_s$ , температурой насыщения  $T_s$  и скрытой удельной теплотой парообразования  $r$ , устанавливается уравнением Клайперона – Клаузиуса

$$\frac{dp_s}{dT_s} = \frac{r}{T_s (v'' - v')}.$$

Удельный объем влажного насыщенного пара при известной степени сухости находится по формуле

$$v_x = (1 - x)v' + xv'' . \quad (8.9)$$

Так как удельный объем воды  $v'$  мал по сравнению с удельным объемом пара  $v''$ , то при достаточно больших степенях сухости ( $x = 0,9$  и более) и невысоких давлениях первым членом в формуле (8.9) можно пренебречь. Тогда

$$v_x = xv'' .$$

Удельная энтальпия влажного насыщенного пара ( $x < 1$ ) находится по формуле

$$i_x = (1-x)i' + xi'' = i' + x(i'' - i').$$

Учитывая, что  $r = i'' - i'$ , последняя формула будет

$$i_x = i' + rx,$$

где  $rx$  - теплота, расходуемая на превращение кипящей воды во влажный насыщенный пар со степенью сухости  $x$  ( $p = const$ ).

Для перегретого пара характерно то, что его температура выше температуры насыщения  $T_s$  (при  $p_s = const$ ) и удельный объем его больше удельного объема сухого насыщенного пара.

Количество теплоты, затрачиваемое для перевода сухого насыщенного пара ( $p_s = const$ ) в перегретый с температурой  $T_{II}$ , называется теплотой перегрева, определяемой по формуле

$$q_{II} = \int_{T_s}^{T_{II}} c_p dT$$

или

$$q_{II} = c_{pm} (T_{II} - T_s),$$

где  $c_{pm}$  - средняя массовая изобарная теплоемкость перегретого пара. Величина  $q_{II}$  в  $Ts$ -диаграмме определяется площадью под кривой 3-4 (рис. 8.12).

Формула для энтальпии перегретого пара будет

$$i_{II} = i'' + q_{II} = i' + r + c_{pm} (T_{II} - T_s).$$

Эта величина называется полной теплотой перегретого пара.

Теплоту перегрева  $q_{II}$  можно также найти по первому закону термодинамики

$$q_{II} = u_{II} - u'' + l,$$

где  $u_{II} - u''$  - изменение внутренней энергии в процессе перегрева;  $l = p(v_{II} - v'')$  - работа расширения в изобарном процессе расширения пара.

Изменение энтропии в процессе перегрева пара будет

$$s_{II} - s'' = \int_{T_s}^{T_{II}} \frac{dq_{II}}{T} = \int_{T_s}^{T_{II}} \frac{c_p dT}{T} = c_{pm} \ln \frac{T_{II}}{T_s}.$$

Отсюда, учитывая, что

$$s'' = s' + \frac{r}{T_s} = 4,1865 \ln \frac{T_s}{273,16} + \frac{r}{T_s},$$

получим

$$s_{II} = 4,1865 \ln \frac{T_s}{273,16} + \frac{r}{T_s} + c_{pm} \ln \frac{T_{II}}{T_s}.$$

Все рассмотренные выше параметры влажного, сухого насыщенного и перегретого паров в зависимости от температуры и давления приводятся в специальных таблицах водяного пара.

## 8.10. Процессы изменения состояния водяного пара в PV-, TS-, IS-диаграммах

Для анализа работы паросиловых установок важное значение имеют изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы.

Изохорный процесс ( $v = const$ ) в PV-, TS- и IS-диаграммах представлен на рис. 8.13 - 8.15.

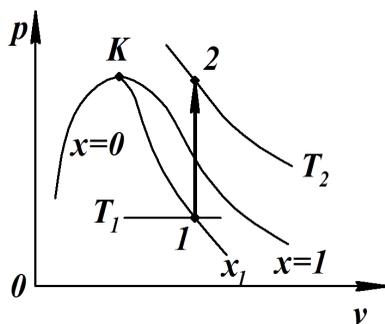


Рис. 8.13

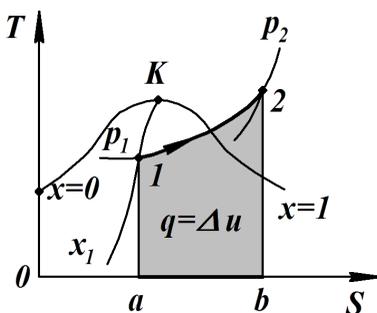


Рис. 8.14

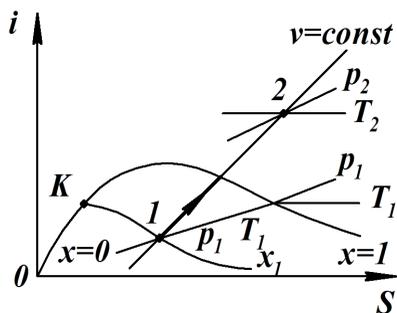


Рис. 8.15

На PV-диаграмме изохорный процесс изображается отрезком прямой, параллельной оси ординат (рис. 8.13). На TS-диаграмме процесс изображается кривой линией, которая направлена выпуклостью вверх в области влажного пара и

вниз – в области перегретого пара (рис. 8.14). В IS-диаграмме изохора является кривой линией с выпуклостью вниз (рис. 8.15).

В изохорном процессе внешняя работа равна нулю, и вся теплота, подведенная к рабочему телу, расходуется на изменение внутренней энергии, т.е.

$$dq = du$$

или

$$q = \int_1^2 du = u_2 - u_1.$$

Так как

$$i = u + pv, \text{ то}$$

$$q = i_2 - i_1 - v(p_2 - p_1). \quad (8.10)$$

Все необходимые параметры для расчета количества теплоты по формуле (8.10) могут быть найдены с помощью IS-диаграммы (рис. 8.15). Для этого следует найти лишь положения начальной и конечной точек процесса (точки 1 и 2) и определить все величины, входящие в формулу (8.10).

Количество теплоты, переданное рабочему телу в изохорном процессе, определяется площадью под кривой процесса в TS-диаграмме (рис. 8.14).

Изобарный процесс ( $p = const$ ) в PV-, TS- и IS-диаграммах представлен на рис. 8.16 – 8.18.

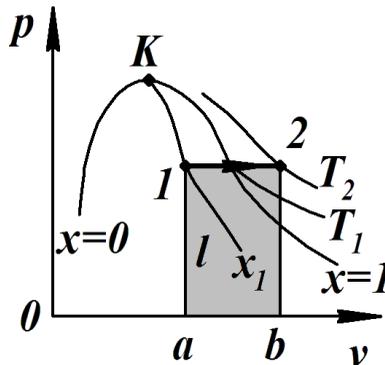


Рис. 8.16

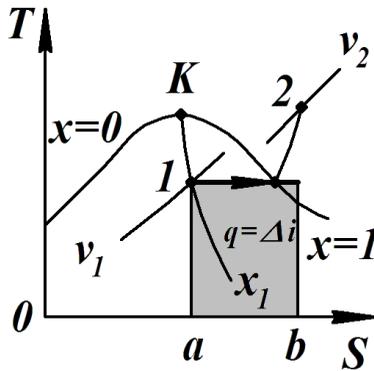


Рис. 8.17

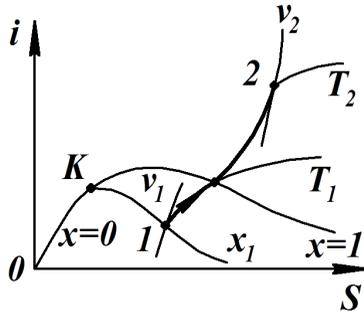


Рис. 8.18

В  $PV$ -диаграмме он изображается линией, параллельной оси абсцисс (рис. 8.16), в  $TS$ -диаграмме – горизонтальной прямой в области влажного пара и кривой, имеющей выпуклость вниз, - в области перегретого пара (рис. 8.17). В  $IS$ -диаграмме изобарный процесс представляется прямой линией в области насыщенного пара и кривой с выпуклостью вниз – в области перегретого пара.

Работа в изобарном процессе определяется по формуле

$$l = p(v_2 - v_1) = q - \Delta i$$

и численно равна площади под линией процесса в  $PV$ -диаграмме (рис. 8.16).

Подведенное удельное количество теплоты определяется по формуле

$$q = i_2 - i_1$$

и численно равно площади под кривой изобарного процесса в TS-диаграмме (рис. 8.17).

Изменение внутренней энергии в изобарном процессе находится в виде

$$\Delta u = u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - p(v_2 - v_1).$$

Изотермический процесс ( $T = const$ ) PV-, TS- и IS-диаграммах представлен на рис. 8.19 – 8.21. В PV-диаграмме изотерма в области влажного пара идет параллельно оси абсцисс (совпадая с изотермой), а в области влажного пара она изображается кривой с выпуклостью вниз (рис. 8.19). В TS-диаграмме изотерма представляется линией, параллельной оси абсцисс (рис. 8.20). В IS-диаграмме в области влажного пара изотерма имеет вид прямой линии, совпадающей с изобарой и пересекающей кривые постоянных степеней сухости  $x$ , а в области перегретого пара она изображается кривой с выпуклостью, направленной вверх.

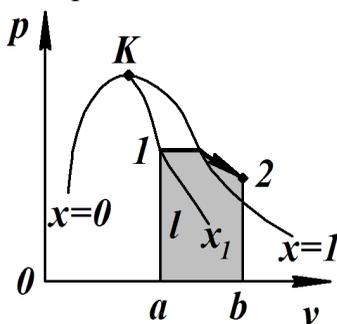


Рис. 8.19

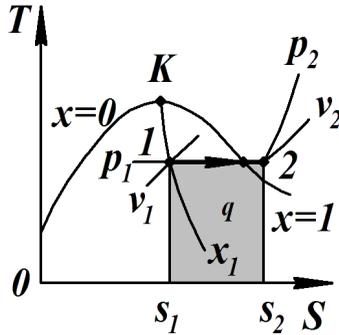


Рис. 8.20

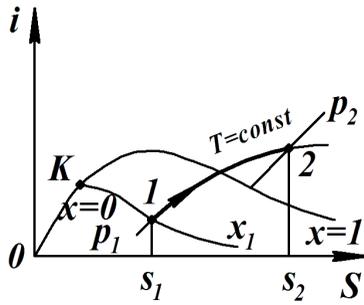


Рис. 8.21

Работа в изотермическом процессе определяется по формуле

$$l = q - \Delta u$$

и численно равна площади под кривой процесса в PV-диаграмме (рис. 8.18).

Подведенное в процессе удельное количество теплоты

$$q = T(s_2 - s_1)$$

определяется площадью под кривой процесса в TS-диаграмме (рис. 8.20).

Изменение внутренней энергии будет

$$\Delta u = u_2 - u_1 = (i_2 - p_2 v_2) - (i_1 - p_1 v_1),$$

где все необходимые параметры могут быть найдены на PV-, TS- и IS-диаграммах.

Адиабатный процесс ( $dq = 0$ ), в PV-, TS- и IS-диаграммах представлен на рис. 8.22 – 8.24. В PV-диаграмме он имеет вид

кривой линии с выпуклостью, направленной вниз (рис. 8.22). В TS- и IS-диаграммах адиабатный процесс изображается линией, параллельной оси (рис. 8.23, 8.24).

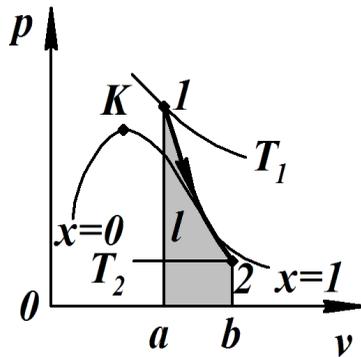


Рис. 8.22

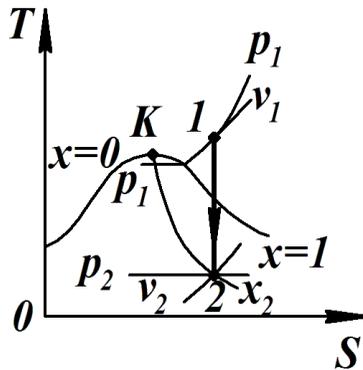


Рис.8.23

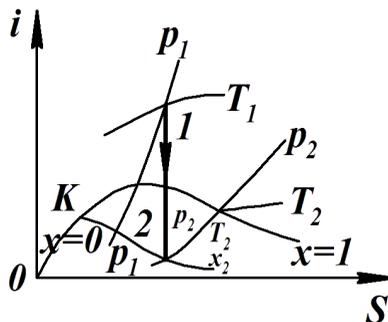


Рис.8.24

## 8.11. Влажный воздух. Абсолютная влажность. Влагосодержание и относительная влажность воздуха

В атмосферном воздухе всегда есть влага в виде водяного пара. Смесь сухого воздуха с водяным паром называется влажным воздухом. Водяной пар в воздухе может быть в насыщенном или перегретом состоянии. Соответственно этому влажный воздух бывает:

1. Насыщенным влажным воздухом – смесь сухого воздуха с насыщенным водяным паром.
2. Ненасыщенным влажным воздухом – смесь сухого воздуха с перегретым водяным паром.

Температура, до которой нужно охладить ненасыщенный влажный воздух, чтобы он стал насыщенным, называется температурой точки росы. При дальнейшем охлаждении влажного воздуха происходит конденсация пара.

Расчет процессов с влажным воздухом проводится при условии, что количество сухого воздуха не изменяется и равно  $M_B = const = 1 \text{ кг}$ . Переменной величиной является лишь количество содержащегося в смеси пара. Поэтому все характеризующие влажный воздух удельные величины относятся к 1 кг сухого воздуха, а не к 1 кг смеси.

Давление влажного воздуха определяется в виде суммы парциальных давлений воздуха и водяного пара.

$$p = p + p_{\text{п}}.$$

Абсолютной влажностью называется масса пара, содержащегося в 1  $\text{м}^3$  влажного воздуха. Так как влажный воздух представляет из себя газовую смесь, то объем пара в смеси равен объему все смеси. Следовательно, абсолютная влажность может быть выражена через плотность пара  $\rho_{\text{п}}$  в смеси при своем парциальном давлении  $p_{\text{п}}$

$$\rho_{\text{п}} = \frac{M_{\text{п}}}{V_B} = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{см}}},$$

где  $M_{\text{п}}$  - масса пара.

Для нахождения состояния влажного воздуха в части его насыщенности влагой пользуются понятием влагосодержания. Под влагосодержанием  $d$  понимается величина отношения массы пара, содержащегося во влажном воздухе, к массе сухого воздуха

$$d = \frac{M_{\Pi}}{M_B} = \frac{\rho_{\Pi}}{\rho_B}, \text{ [кг/кг] или [г/кг].}$$

Выведем формулу для определения влагосодержания через парциальное давление пара  $p_{\Pi}$  и давление влажного воздуха  $p$ . Для этого воспользуемся уравнениями состояния для сухого воздуха и водяного пара, содержащихся в  $V$  м<sup>3</sup> влажного воздуха

$$p_B V = M_B R_B T,$$

$$p_{\Pi} V = M_{\Pi} R_{\Pi} T.$$

Разделив почленно первое уравнение на второе, получим

$$\frac{p_B}{p_{\Pi}} = \frac{M_B R_B}{M_{\Pi} R_{\Pi}} = \frac{287,04 M_B}{461,6 M_{\Pi}} = \frac{0,622}{d}.$$

Учитывая, что  $p_B = p - p_{\Pi}$ , находим

$$d = 0,622 \frac{p_{\Pi}}{p - p_{\Pi}}. \quad (8.11),$$

Если парциальное давление водяного пара равно давлению насыщенного  $p_{\Pi} = p'_{\Pi}$ , то

$$d' = 0,622 \frac{p'_{\Pi}}{p - p'_{\Pi}},$$

где  $d'$  - максимальное влагосодержание, т.е. максимальное количество пара, которое может находиться в 1 кг сухого воздуха.

Кроме абсолютной влажности используется еще понятие относительной влажности. Под относительной влажностью  $\phi$  понимают отношение действительной абсолютной влажности

насыщенного воздуха к максимально возможной абсолютной влажности воздуха при той же температуре

$$\phi = \frac{P_{II}}{P_{max}}$$

Относительная влажность изменяется в пределах от  $\phi=0$  (сухой воздух) до  $\phi=1$  (воздух, насыщенный влагой).

Из уравнения Клайперона  $p_{II} = R_{II}\rho_{II}T$ ,  $p_{max} = R_{II}\rho_{max}T$  следует, что

$$\phi = \frac{\rho_{II}}{\rho_{max}}. \quad (8.12).$$

Таким образом, если влажный воздуха считать идеальным газом, то относительная влажность равна отношению парциального давления водяного пара в нем к максимально возможному давлению водяного пара при одинаковой температуре смеси.

Из уравнения (8.11) и (8.12) следует

$$\phi = \frac{d}{0,622 + d} \cdot \frac{p_{II}}{p_{max}}.$$

Отсюда можно заключить, что при  $p = p_{max}$  относительная влажность зависит только от влагосодержания  $d$ .

Относительная влажность и влагосодержание влажного воздуха могут быть определены с помощью прибора, называемого психрометром. Он состоит из двух термометров – сухого и мокрого. Шарик ртути мокрого термометра покрыт слоем ткани, непрерывно смачиваемой водой. Если влажный воздух, окружающий термометры, будет ненасыщенным, то с поверхности материи мокрого термометра будет испаряться вода, и он покажет более низкую температуру, чем сухой термометр. Дело в том, что мокрый термометр показывает температуру  $t_M$  испаряющейся воды, а сухой – температуру влажного воздуха  $t_C$ . Зная разность  $t_C - t_M$ , по специальным таблицам или

по  $id$ -диаграмме влажного воздуха, которая будет рассмотрена ниже, можно определить ряд характеристик влажного воздуха (относительную влажность, влагосодержание, точку росы и др.)

## 8.12. Теплоемкость и энтальпия влажного воздуха

Изобарную теплоемкость  $c_p$  обычно относят к 1 кг сухого воздуха или к  $(1+d)$  кг влажного воздуха. Она равна сумме теплоемкостей 1 кг сухого воздуха и  $d$  кг пара

$$c_p = c_{PB} + c_{PI}d,$$

где  $c_{PB}$  - удельная изобарная теплоемкость сухого воздуха;  
 $c_{PI}$  - удельная изобарная теплоемкость водяного пара.

Можно принять  $c_{PB} \approx 1 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}) = \text{const}$  ;  
 $c_{PI} = 1,96 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$ . Тогда

$$c_p = 1 + 1,96d.$$

Энтальпия влажного воздуха определяется как энтальпия газовой смеси, состоящей из 1 кг сухого воздуха и  $d$  кг водяного пара

$$I = i_B + i_{PI}d,$$

где  $i_B = c_{PB}t \approx t$  - энтальпия сухого воздуха;  
 $i_{PI} = c_{PВОД}t_H + r + c_{PI}(t - t_H)$  - энтальпия водяного пара, находящегося во влажном воздухе в перегретом состоянии;  $t$  - температура влажного воздуха;  $r$  - скрытая теплота парообразования;  $c = 4,19 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$  - удельная изобарная теплоемкость воды;  $t_H$  - температура насыщения при парциальном давлении пара в смеси;  $t$  - температура влажного воздуха.

Учитывая, что для  $0 \leq t_H \leq 100^\circ\text{C}$ ,

$$r = 2500 - 2,3t_H \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{K}),$$

$$i_H = 4,19t_H + 2500 - 2,3t_H + 1,96 \cdot (t - t_H) = 2500 + 1,96t,$$

получим

$$I = t + (2500 + 1,96t) \cdot d.$$

### 8.13. id-диаграмма влажного воздуха

Параметры влажного воздуха можно определить графически, пользуясь id-диаграммой влажного воздуха, предложенной Л.К. Рамзиным в 1918 г.

На этой диаграмме вертикальные линии – линии влагосодержания  $d$  (г/кг); линии, наклоненные к вертикальным линиям под углом  $45^\circ$ , являются линиями постоянных энтальпий. Кроме того, на диаграмме имеются линии постоянных температур влажного воздуха, кривые относительной влажности  $\varphi$  воздуха, кривая парциальных давлений  $p_H = f(d)$ . Диаграмма обычно строится для какого-либо среднего барометрического давления.

По id-диаграмме, зная температуру  $t$  и относительную влажность  $\varphi$ , можно определить энтальпию  $i$ , влагосодержание  $d$  и парциальное давление  $p_H$ . По температурам сухого и мокрого термометров можно определить температуру точки росы, т.е. температуру, при которой воздух насыщен водяным паром ( $\varphi = 100\%$ ).

Процесс нагрева влажного воздуха на id-диаграмме изображается вертикальной прямой линией (линия АВ) при  $d = \text{const}$ . Процесс охлаждения также протекает при  $d = \text{const}$  и изображается вертикальной прямой (линия МО). Этот процесс справедлив только для состояния полного насыщения ( $\varphi = 100\%$ ). При дальнейшем охлаждении воздух будет перенасыщен влагой, и она будет выпадать в виде росы.

Процесс конденсации условно можно считать проходящим по линии  $\varphi = 100\%$ . Например, при конденсации от точки О до точки S количество образовавшейся воды будет равно  $d_1 - d_2$ .

Температура точки росы с помощью *id*-диаграммы находится следующим образом. Из точки, характеризующей данное состояние влажного воздуха, проводится вертикаль до пересечения с линией  $\varphi = 100\%$ . Изотерма, проходящая через эту точку пересечения, и будет определять температуру точки росы.

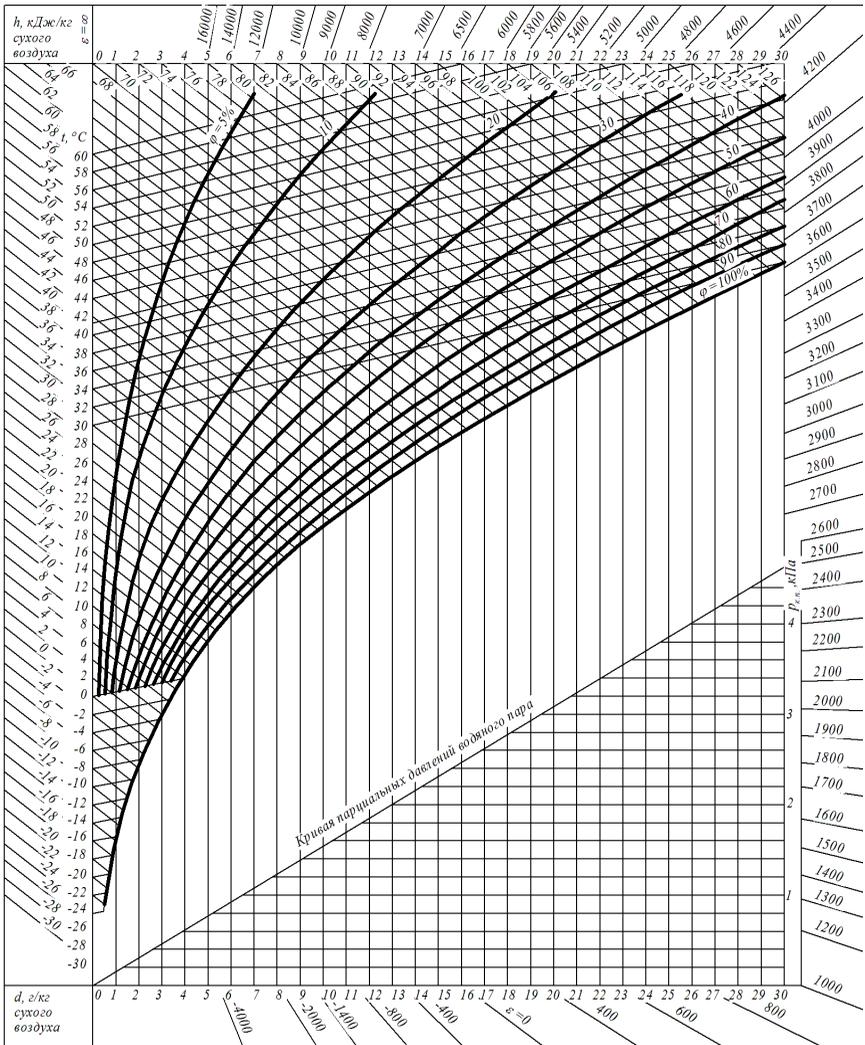


Рис.8.25

## 9. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

### 9.1. Способы превращения тепла в механическую энергию в тепловых двигателях

Одним из способов превращения теплоты в механическую энергию в тепловых двигателях является использование кинетической энергии истечения пара из суживающегося сопла. Этот принцип используется в различных конструкциях паровых и газовых турбин, где кинетическая энергия истечения пара переходит в механическую энергию ротора турбины. Обычно течение рабочего тела в соплах, связанное с изменением его параметров, происходит настолько быстро, что теплообмен между этим теплом и стенками сопла практически отсутствуют. Это обстоятельство даёт основание считать процесс истечения рабочего тела из насадок (сопл) адиабатным. Кроме того, в насадках отсутствует техническая работа.

В технической термодинамике процессы истечения газов (паров) изучаются при следующих условиях:

1) поток газа движется непрерывно и заполняется весь объём канала; **Equation Section 9**

2) скорость (истечение) движения газа и его пара метры изменяются в направлении движения, но в каждом данном сечении они одинаковы по всему сечению и не меняются в течение времени;

3) через любое сечение канала в единицу времени протекает одна и та же масса газа.

Таким образом, стационарное установившееся течение газа подчиняется уравнению неразрывности:

$$G = \frac{f_1 \omega_1}{v_1} = \frac{f_2 \omega_2}{v_2} = \frac{f \omega}{v_3} = const, \quad (9.1)$$

где  $G$  – секундный массовый расход,  $кг/сек$ ;  $f$  – площадь сечения канала,  $м^2$ ;  $\omega$  – скорость движения газа в рассматрива-

емых сечениях, м/сек;  $v$  – удельные объемы газов в тех же сечениях,  $м^3 / кг$ .

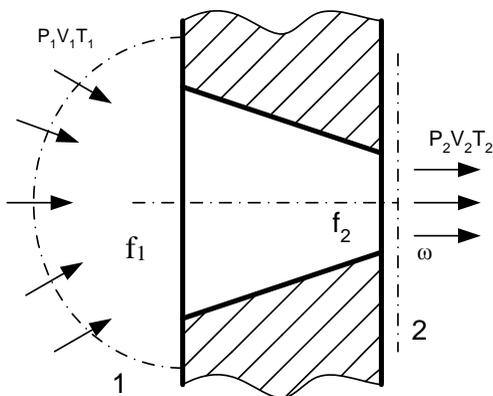


Рис. 9.1.

## 9.2. Кинетическая энергия струи. Скорость истечения и массовый расход при истечении. Истечение из суживающегося сопла

Первый закон термодинамики для истечения газов (паров) в дифференциальной форме запишется в следующем виде:

$$dq = di + d\left(\frac{\omega^2}{2}\right). \quad (9.2)$$

Из него следует, что теплота, сообщённая газу, расходуется на изменение его энтальпии и внешней кинетической энергии.

Предположим, что газ вытекает через сопло. Параметры при входе в сопло  $p_1, v_1, i_1, T_1$  не снижаются в течение времени. В выходном сечении сопла газ имеет параметры  $p_2, v_2, i_2, T_2$ ; а площадь  $f_2$ , скорость газа при входе в сопло  $\omega_1$ , а на выходе из сопла  $\omega_2$ .  $p_2 = p_{cp}$  – давление среды.

При адиабатном истечении уравнение принимает вид:

$$di + d\left(\frac{\omega^2}{2}\right) = 0. \quad (9.3)$$

Работа расширения – располагаемая  $l_0$ :

$$dl_0 = d\left(\frac{\omega^2}{2}\right) = -di. \quad (9.4)$$

Интегрируя уравнение (9.4) получаем:

$$l_0 = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} = i_1 - i_2. \quad (9.5)$$

Откуда скорость истечения равна (скорость газа в выходном сечении):

$$\omega_2 = \sqrt{2l_0 + \omega_1^2}. \quad (9.6)$$

Так как  $\omega_1$  по сравнению с  $\omega_2$  - незначительна, то ею можно пренебречь. Тогда опуская индекс скорости на выходе, получаем:

$$\omega = \sqrt{2l_0} = \sqrt{2kl}. \quad (9.7)$$

Для адиабатного процесса истечение:

$$\omega = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)} \quad (9.8)$$

или

$$\omega = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}. \quad (9.9)$$

Из уравнения (9.5) можно также получить выражение для определения скорости, которое можно принять для любых рабочих шей, а именно:

$$\omega = \sqrt{2(i_1 - i_2)} = 1,41\sqrt{i_1 - i_2}. \quad (9.10)$$

Секундный расход газа определяется из уравнения:

$$G = \frac{f_2 \omega}{v_2} \quad (9.11)$$

или

$$G = f_2 \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{v_1} \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(k+1)}{k}} \right]}. \quad (9.12)$$

При истечении газа (пара) при  $p_{кр}$  скорости истечения будет равна местной скорости звука:

$$\omega_{кр} = \sqrt{kRT_{кр}}. \quad (9.13)$$

### 9.3. Сопло Лавалья. Расчёт истечения водяного пара из сопла с помощью IS-диаграммы

При истечении газа через суживающегося или цилиндрическое сопло в среду с давлением  $p_{ср} < p_{кр}$  используется только часть располагаемого перепада давления от  $p_1$  до  $p_{кр}$  и, следовательно, обеспечивается только частичный полезный переход потенциальной энергии в кинетическую.

Для использования перепада давлений от  $p_1$  до  $p_2 < p_{кр}$  и получения в выходном сечении сопла давления, равного давлению среды, потребовалось создать сопло специального про-

филя. Такое сопло было предложено шведским инженером Лавалем и называется сопло Лавала.

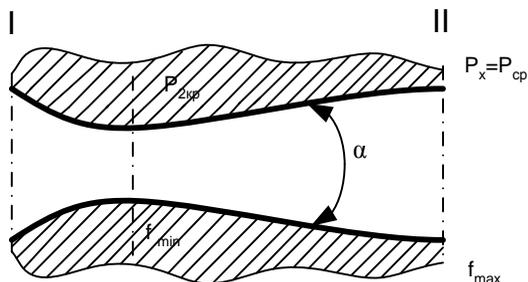


Рис. 9.2

Из рисунка видно, что сопло состоит из суживающейся части, которая дополнена конусной частью, расширяющейся по направлению движения газа. В суживающейся части протекает процесс, аналогичный процессу в суживающемся сопле здесь давление понижается от  $p_1$  на входе в сопло до  $p_{кр}$  в минимальном сечении  $f_{\min}$ . В расширяющейся конической части сопла происходит дальнейшее понижение давления газа от  $p_{кр}$  до давления  $p_2 = p_{ср}$  в выходном сечении сопла, которое будет максимальным  $f_{\max}$ .

Сопло Лавала позволяет использовать любые перепады давления, получать большую располагаемую работу и скорость истечения газа, большую скорости звука. Полный угол раскрытия конусной части сопла Лавала ( $\alpha$ ) не должен превышать  $12-14^\circ$  во избежание отрыва потока газа от стенок сопла.

Адиабатный процесс истечения в сопле будет графически выглядеть таким образом:



$$f_2 = \frac{m\omega_\partial}{v_{2\partial}}.$$

Действительную скорость истечения:

$$\omega_\partial = 44,72\phi\sqrt{i_1 - i_2}$$

или

$$\omega_\partial = 44,72\sqrt{i_1 - i_{2\partial}}.$$



## 10.2. Уравнение процесса дросселирования

Рассмотрим, как изменяются параметры газа (пара) при его движении на указанном участке трубопровода. Сечение I и II находится на некотором расстоянии от диафрагмы, где ее влияние на параметры газа не ощущаются.

Для адиабатного установившегося движения газа:

$$\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{2} = i_1 - i_2.$$

Так как при дросселировании всегда  $p_1 > p_2$  удельный объем ( $v_2 > v_1$ ) и при постоянном сечении трубопровода скорость  $\omega_2 > \omega_1$ . Однако при дросселировании изменение скорости газа незначительно, то принимают  $\omega_2 \approx \omega_1$ , тогда

$$i_2 = i_1,$$

т.е. при адиабатном дросселировании газа (пара) его энтальпия до и после дросселя имеет одно и то же значение.

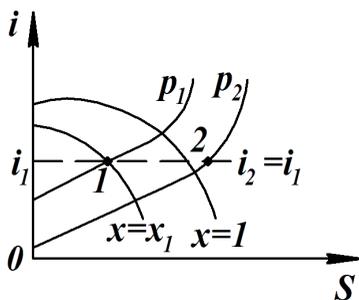


Рис. 10.2

Описанный процесс схематически изображается в IS-диаграмме, из которой по состоянию рабочего тела до дросселирования можно находить его состояние после дросселирования.

Таким образом, адиабатный процесс дросселирования сопровождается увеличением энтропии и поэтому является необратимым процессом; понижение давления газа происходит без изменения его скорости и поэтому этот процесс протекает без совершения внешней работы.

### 10.3. Эффект Джоуля-Томпсона

При дросселировании идеального газа

$$i_2 - i_1 = c_p(t_2 - t_1) = 0,$$

тогда  $t_2 = t_1$ , откуда температура идеального газа при дросселировании не меняется.

При дросселировании же реальных газов и паров температура может увеличиваться, уменьшаться и оставаться неизменной. Понижение температуры реального газа при адиабатном дросселировании называется положительным эффектом Джоуля-Томпсона, а повышение – отрицательным.

Эффект адиабатного дросселирования реальных газов (паров) зависит и от начальной температуры перед дросселем. Если в результате дросселирования начальная температура газа  $T_1$  не меняется, то такая температура называется температурой инверсии  $T_{инв}$ .

Опытным путем установлено, что если  $T_1 > T_{инв}$ , то  $T_2 > T_1$ , т.е. в этом случае происходит нагревание газа, а если  $T_1 < T_{инв}$ , то  $T_1 > T_2$ , т.е. в это случае происходит охлаждение газа. Для реальных газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, было найдено, что температура инверсии больше их критической температуры в 6,75 раза:

$$T_{инв} = 6,75T_{кр}.$$

Так как при дросселировании пара его энтальпии не изменяется ( $i_2 = i_1$ ), то в координатах  $i$ - $s$  этот процесс условно

изображается горизонтальной линией. Для определения состояния пара после дросселя через точку 1 характеризующее состояние перед дросселем, проводят горизонтальную линию, до пересечения с конечной изобарой в точке 2. В этой точке находятся все параллели после дросселя.

#### **10.4. Процесс дросселирования в технике**

Процесс дросселирования имеет широкое применение в технике для понижения давления и температуры в холодильных машинах, в системах регулирования различных машинах сжигания газов и других технологических процессах.

Вредные последствия дросселирования, как необратимого процесса заключаются в снижении располагаемой работы в тепловых машинах или понижении удельной хладопроизводительности в холодильных машинах.

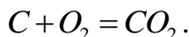
## 11. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химической называется та часть термодинамики, в которой изучаются превращения энергии в химических реакциях и исследуются возникающие при этом тепловые явления. Для химического процесса характерно разрушение старых и возникновение новых связей между атомами. Выделение или поглощение энергии происходит в результате действия сил связей. Отличительным признаком химической реакции является изменение состава системы в результате перераспределения массы между реагирующими веществами. Энергия, проявляющаяся только в результате химической реакции, называется химической энергией. Она является частью внутренней энергии системы, рассматриваемой в процессе химического превращения.

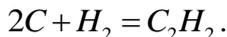
### 11.1. Классификация химических реакций

Химические реакции обычно протекают с выделением или поглощением теплоты. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называются экзотермическими, а реакции, идущие с поглощением теплоты - эндотермическими.

В качестве примера экзотермической реакции можно привести процессы горения углерода и водорода:



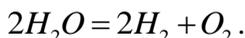
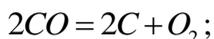
Примером эндотермической реакции может служить реакция образования ацетилена



В зависимости от внешних условий, в которых осуществляются реакции, различают изохорные - протекающие при постоянном объеме и изобарные - при постоянном давлении. Если в процессе таких реакций температура остается постоянной,

то они соответственно будут называться изохорно-изотермическими и изобарно-изотермическими.

Если при реакции молекула какого-либо вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции называются мономолекулярными или реакциями первого порядка. К таким реакциям относятся следующие реакции разложения

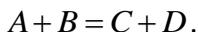
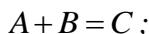


Общая формула таких реакций записывается в виде



Реакцию разложения называют также диссоциацией. Диссоциация вещества или мономолекулярная реакция обычно происходит при высоких температурах.

Реакции, в которых две молекулы различных веществ превращаются в одну или несколько молекул других веществ, называются бимолекулярными или реакциями второго порядка. Общие формулы таких реакций имеют вид



## **11.2. Первый закон термодинамики в применении к химическим реакциям**

Как известно из раздела 2, количество теплоты, подведенной к рабочему телу, затрачивается на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил, т.е.

$$dQ = dU + dL .$$

В данном случае считалось, что в рабочем теле не происходят химические превращения и изменяются лишь его параметры  $p$ ,  $v$ ,  $T$ . Протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов в молекулах реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявляться в виде теплоты или работы.

При написании уравнения первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям следует учесть следующие особенности. **Equation Section 11**

Все уравнения, как правило, записываются не для  $1\text{кг}$ , а для  $1\text{моля}$  вещества. В величину работы реакции  $A$  наряду с работой расширения или сжатия входит также работа против электрических, световых, магнитных и других сил, проявляющихся в ходе химической реакции.

С учетом принятых особенностей уравнение первого закона термодинамики в применении к химическим реакциям будет

$$U_1 - U_2 = \Delta U = Q + A, \quad (11.1)$$

где  $\Delta U$  – убыль внутренней энергии системы;  $Q$  – теплота реакции,  $A$  – работа реакции.

В химической термодинамике принято считать уменьшение внутренней энергии и выделившуюся при этом теплоту экзотермической реакции положительными, а увеличение внутренней энергии и поглощение теплоты (эндотермическая реакция) – отрицательными.

В соответствии с принятыми допущениями уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$U_1 - U_2 = Q + A \quad (11.2)$$

или

$$dQ = dU + dA. \quad (11.3)$$

Работа реакции равна

$$A = L + A_x, \quad (11.4)$$

где  $L$  – работа расширения или сжатия

$$L = \int_1^2 p dv,$$

$A_x$  – работа против электрических, световых, магнитных и других сил. Отсюда

$$A = \int_1^2 p dV + A_x.$$

### 11.3. Тепловой эффект реакции

Если в химической реакции кроме работы расширения или сжатия не совершаются другие виды работ ( $A_x = 0$ ), то уравнение (11.2) примет вид

$$U_1 - U_2 = Q + L. \quad (11.5)$$

Уменьшение внутренней энергии  $U_1 - U_2$  называется тепловым эффектом химической реакции, который складывается из теплоты реакции и внешней работы. Тепловой эффект, как и изменение внутренней энергии системы, не зависит от пути реакции и определяется лишь начальным и конечным ее состояниями.

Если внешняя работа в реакции не совершается, то тепловой эффект будет равен теплоте реакции  $Q$ . Как известно, максимальная работа совершается в обратимых процессах. Такие реакции сопровождаются выделением минимального количества теплоты, и уравнение (11.5) для них будет

$$U_1 - U_2 = Q_{\max} + L_{\max}.$$

В случае необратимых реакций, когда кроме работы расширения (сжатия) не производится никакой другой работы, будем иметь минимальную работу и максимальную теплоту, т.е.

$$U_1 - U_2 = Q_{\max} + L_{\max}.$$

#### 11.4. Теплоты химических реакций

В химических реакциях изменение состояния системы может характеризоваться не двумя (как в технической термодинамике), а тремя или более параметрами. При этом постоянными могут оставаться два параметра. Например, при постоянных объеме и температуре  $(F, T) = \text{const}$  будем иметь изохорно-изотермическую реакцию, а при постоянных давлении и температуре – изобарно-изотермическую. Для изохорно-изотермических реакций

$$L = L_{\min} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0,$$

$$\Delta U = -(U_2 - U_1) = Q_{v\max}. \quad (11.6)$$

где  $Q_{v\max}$  – теплота изохорно-изотермической реакции, которая равна изменению внутренней энергии.

Для реакции при  $(p, T) = \text{const}$ ,  $dp = 0$  и

$$L_{\min} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1),$$

$$\Delta U = Q_{p\max} + p(V_2 - V_1), \quad (11.7)$$

где  $Q_{p\max}$  – теплота реакции при постоянном давлении. Теплота реакции при  $p = \text{const}$  и при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения (сжатия), называется тепловым эф-

фектом реакции. Тепловой эффект реакции при  $p = const$  будет

$$Q_{p\max} = \Delta U - p(V_2 - V_1) = U_1 - U_2 - pV_2 + pV_1 = I_1 - I_2, \quad (11.8)$$

где  $I_1 = U_1 + pV_1$ ;  $I_2 = U_2 + pV_2$  – начальная и конечная энтальпии системы ( $p_1 = p_2 = p$ ).

Подставляя значение  $\Delta U = Q_{v\max}$  в формулу (11.8), получим

$$Q_{v\max} = Q_{p\max} + p(V_2 - V_1). \quad (11.9)$$

С учетом уравнения состояния идеального газа получим

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)R_\mu T = \Delta n R_\mu T. \quad (11.10)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газа в реакции;  
 $R_\mu = 8,3143 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – универсальная газовая постоянная.

Подставляя (11.10) в (11.9), находим

$$Q_{v\max} = Q_{p\max} + 8,3143 \cdot \Delta n T. \quad (11.11)$$

Последнее уравнение устанавливает зависимость между изохорно-изотермической и изобарно-изотермической теплотами реакций. Если число молей в реакции остается постоянным ( $\Delta n = 0$ ), то

$$Q_{v\max} = Q_{p\max}. \quad (11.12)$$

## 11.5. Закон Гесса

Закон Гесса устанавливает постоянство тепловых сумм, т.е. теплота реакции не зависит от ее пути, а определяется лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ. Этот закон выполняется лишь для изохорно-

изотермических и изобарно-изотермических процессов, так как в этих случаях  $Q_{v\max} = -\Delta U$  и  $Q_{p\max} = -I$ , где  $U$  и  $I$  – функции состояния и их изменения, поэтому не зависят от пути процесса.

Закон Гесса позволяет вычислить теплоты большого числа реакций, если известны теплоты образования исходных веществ. К тому же этот закон позволяет вычислить теплоты таких реакций, для которых они не могут быть измерены непосредственно.

### 11.6. Закон Кирхгофа

Температурная зависимость теплоты реакции определяется уравнением Кирхгофа. Для получения этой зависимости в случае изохорно-изотермической реакции продифференцируем по температуре выражение  $Q_{\max}$ , определяемое первым законом термодинамики:

$$\left(\frac{\partial Q_{\max}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V = C_{V_1} - C_{V_2},$$

где  $C_{V_1}$  и  $C_{V_2}$  – суммарные изохорные теплоемкости исходных и полученных веществ.

Аналогично для изобарно-изотермических процессов получим

$$\left(\frac{\partial Q_{\max}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_P = C_{P_1} - C_{P_2},$$

где  $C_{V_1}$  и  $C_{V_2}$  – суммарные изобарные теплоемкости исходных и полученных веществ.

В обобщенном виде уравнение Кирхгофа имеет вид

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_1 - C_2, \quad (11.13)$$

Суммарные теплоемкости до и после реакции находятся по формулам

$$C_1 = \sum_{i=1}^{m_1} n_1 C_i \quad C_2 = \sum_{i=1}^{m_2} n_2 C_i, \quad (11.14)$$

где  $n_1 C_i$  – числа молей и теплоемкости исходных веществ;  $n_2 C_i$  – числа молей и теплоемкости полученных веществ;  $m_1$ ,  $m_2$  – число компонентов исходных и полученных веществ.

С учетом (11.14), (11.13) примет вид

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_1 - C_2 = \sum_{i=1}^{m_1} n_1 C_i - \sum_{i=1}^{m_2} n_2 C_i. \quad (11.15)$$

Последнее соотношение является математическим выражением закона Кирхгофа, где производная  $\frac{dQ}{dT}$  называется температурным коэффициентом теплоты реакции.

Из уравнения (11.15) можно определить теплоту реакции в случае, если будет известна ее зависимость  $Q = f(T)$  от температуры.

### 11.7. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам

Аналитическое выражение второго закона термодинамики для изолированной системы выше записывалось в виде

$$dS \geq \frac{dQ}{T},$$

где знаки равенства и неравенства характеризуют соответственно обратимые и необратимые процессы. Для адиабатической системы  $dQ = 0$ , и поэтому неравенство принимает вид  $dS \geq 0$ . Отсюда следует, что энтропия изолированной системы

остаётся постоянной при протекании в ней обратимых процессов и возрастает в случае необратимых процессов.

При протекании в системе неравновесных необратимых процессов после того, как она приходит в состояние равновесия, энтропия системы принимает максимальное значение  $S = S_{\max}$ . Отсюда  $dS = 0$  и  $d^2S < 0$ . Таким образом, энтропия является функцией, на основе которой можно находить направление процессов и условия их равновесия.

Однако для многих практических процессов оказалось более удобным вместо энтропии пользоваться другими величинами, также характеризующими необратимость процессов и равновесие системы. К числу таких величин относятся рассматриваемые ниже изохорно-изотермический  $F$  и изобарно-изотермический  $Z$  потенциалы (см. также п. 6.1, 6.2).

### **11.8. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы**

В химической термодинамике считается, что убыль внутренней энергии положительна, а теплота, сообщенная системе, отрицательна. Уравнения первого и второго законов термодинамики с учетом принятых знаков будут иметь вид

$$\begin{aligned} -dU &= dQ + dA; \\ dS &\geq -\frac{dQ}{T}. \end{aligned}$$

Объединяя эти уравнения, получим

$$TdS \geq dU + dA. \quad (11.16)$$

Если учитывать только работу изменения объема, то тогда соотношение (11.16) примет вид

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (11.17)$$

Или в записи через энтальпию

$$TdS \geq dl - Vdp. \quad (11.18)$$

Преобразуем уравнение (11.17) следующим образом

$$\begin{aligned} dU - TdS - SdT &\leq -pdV - SdT; \\ dU - d(TS) &\leq -pdV - SdT; \\ d(U - TS) &\leq -pdV - SdT; \end{aligned} \quad (11.19)$$

где  $U - TS = F$  является некоторой функцией состояния, которая называется изохорно-изотермическим потенциалом. Соотношение (11.19) перепишем в виде

$$dF + pdV + SdT \leq 0. \quad (11.20)$$

В изохорно-изотермических процессах  $V = const$ ,  $T = const$ . Следовательно,  $dV = 0$ ,  $dT = 0$ . Тогда (11.20) примет вид

$$dF \leq 0.$$

Отсюда следует, что в изолированных системах, находящихся при постоянных температуре и объеме, самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала  $F$ . Причем минимум  $F = F_{\min}$  наблюдается в состоянии равновесия. При этом

$$dF = 0; F > 0.$$

Если рассматривать функцию  $F$  как функцию независимых параметров  $T$  и  $V$ , то ее полный дифференциал будет

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV.$$

Сопоставляя это соотношение с соотношением (11.20), получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (11.21)$$

Из этих равенств следует, что изменение  $F$  по температуре при постоянном объеме определяется величиной энтропии, а изменение  $F$  по объему при постоянной температуре - величиной давления. Таким образом,  $F$  является характеристической функцией, так как ее частные производные позволяют определить термодинамические свойства системы.

Подставляя величину энтропии из (11.21) в формулу  $F = U - TS$ , получим аналитическое выражение уравнения, связывающего изохорно-изотермический потенциал с внутренней энергией

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (11.22)$$

Если к обеим частям (11.17) прибавить соотношение  $F = U - TS$ , то после некоторых преобразований получим

$$d(U - TS + pV) \leq Vdp - SdT. \quad (11.23)$$

Обозначим

$$U - TS + pV = Z. \quad (11.24)$$

Отсюда  $Z = F + pV$  или  $Z = I - TS$ , так как  $I = U + pV$ .

Величина  $Z$  из уравнения (11.24) была названа изобарно-изотермическим потенциалом и является некоторой функцией состояния. Из (11.23) следует

$$dZ + SdT - Vdp \leq 0.$$

Так как в изобарно-изотермических процессах в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением  $Z$  и в

пределе (в состоянии равновесия) достигается некоторое минимальное значение этой величины, т.е.

$$Z = Z_{\min}; dZ = 0; d^2Z > 0.$$

Как следует из (11.24), функция  $Z$  является характеристической функцией при независимых параметрах  $p$  и  $T$ . Ее полный дифференциал будет

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p dT.$$

Сравнивая это уравнение с равенством (11.24), получим

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = -S; \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = V.$$

Подставляя найденное значение энтропии в формулу  $Z = I - TS$ , получим уравнение, связывающее изобарно-изотермический потенциал с энтальпией

$$Z = I + T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p. \quad (11.25)$$

Таким образом, в некоторых частных случаях в качестве критерия равновесия системы можно использовать изохорно-и изобарно-изотермический потенциал. Условием равновесия процессов при  $(V, T) = const$  и  $(p, T) = const$  является минимум этих потенциалов. Функции  $F$  и  $Z$  характеризуют ту часть внутренней энергии или энтальпии, которая может переходить в полезную работу.

### 11.9. Максимальная работа реакции

Работа, которую можно получить в химической реакции в предположении, все идущие процессы обратимы, называется

максимальной работой реакции  $A_{\max}$ . Эта работа является суммой работы расширения  $dL = pdV$  и работы против электрических, магнитных, световых и прочих сил ( $dA = dA_x$ ). Это имеет место в том случае, если в реакции выделяется минимальное количество теплоты, не превращенного в работу, т.е.

$$\Delta U = Q_{\min} + A_{\max}.$$

Для реакции при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$

$$dL = pdV = 0;$$

$$dA = dA_x = dA_v.$$

Из соотношения (11.16) следует

$$A_v \leq TdS - dU.$$

Интегрируя это уравнение применительно к изохорно-изотермической реакции, будем иметь

$$A_v \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1).$$

Учитывая, что  $F = U - TS$ , получим

$$A_{v\max} = F_1 - F_2;$$

$$A_v < F_1 - F_2.$$

Таким образом, в изотермическом процессе при  $V = \text{const}$  в обратимых процессах максимальная работа определяется разностью изохорно-изотермического потенциалов. Работа, получаемая в необратимых процессах, для одной и той же системы меньше работы в обратимых процессах, а затрачиваемая работа будет большей.

Для реакций, осуществимых при постоянных температуре и давлении,

$$dA_p = dA_x = dA - dL.$$

Из соотношения (11.16) следует

$$dA_p \leq TdS - dU - dL.$$

Интегрируя последнее соотношение при  $p = const$  и  $T = const$ , получим

$$A_p \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1),$$

или

$$A_p \leq (U_1 + pV_1 - TS_1) - (U_2 + pV_2 - TS_2).$$

Так как  $U + pV = I$ , получим

$$A_p \leq (I_1 - TS_1) - (I_2 - TS_2).$$

С учетом формулы для изобарно-изотермического потенциала  $Z = I - TS$ , будем иметь

$$\begin{aligned} A_{p \max} &= Z_1 - Z_2; \\ A_p &\leq Z_1 - Z_2. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении максимальная работа в обратимых процессах равна разности изобарно-изотермических потенциалов. В необратимых процессах получаемая работа меньше разности  $Z_1 - Z_2$ . Максимальная работа в данном случае находится как разность общей работы системы и работы расширения при постоянном давлении.

### **11.10. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса-Гельмгольца)**

Записывая уравнение (11.22) для начального и конечного состояний, получим

$$F_1 = U_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V ;$$

$$F_2 = U_2 + T \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V .$$

Так как  $A_{V_{\max}} = F_1 - F_2$ , то

$$A_{V_{\max}} = U_1 - U_2 + T \left[ \frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right]_V .$$

Учитывая, что  $Q_{V_{\max}} = U_1 - U_2$ , будем иметь

$$A_{V_{\max}} = Q_{V_{\max}} + T \left( \frac{\partial A_{V_{\max}}}{\partial T} \right)_V . \quad (11.26)$$

Аналогично, записывая уравнение (11.25) для начального и конечного состояния, получим

$$Z_1 = I_1 + T \left( \frac{\partial Z_1}{\partial T} \right)_p ;$$

$$Z_2 = I_2 + T \left( \frac{\partial Z_2}{\partial T} \right)_p .$$

Так как  $A_{p_{\max}} = Z_1 - Z_2$ , то

$$A_{p_{\max}} = I_1 - I_2 + T \left[ \frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T} \right]_p .$$

Учитывая, что  $Q_{p_{\max}} = I_1 - I_2$ , будем иметь

$$A_{p_{\max}} = Q_{p_{\max}} + T \left( \frac{\partial A_{p_{\max}}}{\partial T} \right)_p . \quad (11.27)$$

Уравнения (11.26), (11.27) называются уравнениями максимальной работы или уравнениями Гиббса-Гельмгольца. Общий вид этих уравнений будет

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{\partial A_{\max}}{\partial T}.$$

### 11.11. Химический потенциал

В химических реакциях, в отличие от термодинамических процессов, массы отдельных компонентов изменяются. В этом случае любое из свойств системы может быть представлено как функция количества вещества  $m$  и любых двух переменных  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $F$  и других. Дифференцируя выражение

$$U = mu,$$

где  $u$  – внутренняя энергия количественной единицы вещества, получим

$$dU = mdu + udm. \quad (11.28)$$

Известно, что  $du = Tds - pdv$ . Отсюда (11.28) примет вид

$$dU = m(Tds - pdv) + udm.$$

Так как

$$\begin{aligned} mds &= d(ms) - sdm, \\ mdv &= dV - vdm, \end{aligned}$$

то

$$dU = TdS - pdV + (u - sT + pv)dm. \quad (11.29)$$

Величина  $\phi = u - sT + pv = i - sT$  называется химическим потенциалом.

Уравнение (11.29) принимает вид

$$dU = TdS - pdV + \phi dm.$$

По аналогии можно записать

$$\begin{aligned} dI &= TdS + Vdp + \phi dm; \\ dF &= -SdT - pdV + \phi dm; \\ dZ &= -SdT + Vdp + \phi dm. \end{aligned}$$

Вычислив соответствующие производные, получим

$$\phi = \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{V,S} = \left( \frac{\partial I}{\partial m} \right)_{p,S} = \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial Z}{\partial m} \right)_{T,p}. \quad (11.30)$$

Таким образом, химический потенциал является частной производной одной из термодинамических функций по массе при постоянных значениях соответствующих независимых переменных.

Так как все рассмотренные выше термодинамические функции ( $U, I, S, F, Z$ ) имеет размерность энергии, то, как это следует из формулы (11.30), химический потенциал характеризует изменение энергии при изменении массы данного вещества на единицу. Химический потенциал имеет важное значение в термодинамике фазовых превращений и в химической термодинамике. Это связано с тем, что здесь рассматриваются процессы, протекающие с перераспределением массы системы.

### 11.12. Условия равновесия в изолированных однородных (гомогенных) системах

Рассмотрим изолированную однородную систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, и условия, при которых между ними будет равновесное состояние. Как известно из второго закона термодинамики, критерием равновесия является отсутствие изменения энтропии системы, т. е.  $dS_{\text{сист}} = 0$ . Ввиду аддитивности энтропии можно записать

$$dS_{\text{сум}} = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (11.31)$$

Термодинамическое тождество

$$TdS = dU + pdV$$

можно переписать в виде

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (11.32)$$

Уравнение (11.32) для первой и второй подсистем можно записать соответственно в виде

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1;$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2.$$

Подставляя  $dS_1$  и  $dS_2$  в (11.31), получим

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 = 0. \quad (11.33)$$

Если внутренняя энергия

$$U_{\text{сум}} = U_1 + U_2 = \text{const}$$

и объем

$$V_{\text{сум}} = V_1 + V_2 = \text{const}$$

независимы друг от друга, то, следовательно, дифференциалы  $dU_1$ ,  $dV_1$ ,  $dU_2$ ,  $dV_2$  также независимы. Тогда для выполнения соотношения (11.33) достаточно потребовать равенства нулю выражений, находящихся внутри скобок, т. е.

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0;$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0.$$

Последние соотношения выполняются если  $T_1 = T_2$  и  $p_1 = p_2$ . Отсюда следует, что в состоянии равновесия в изолированной системе температура и давление во всех ее частях одинаковы.

### 11.13. Условия равновесия в изолированных неоднородных (гетерогенных) системах и химических реакциях

Допусти, что в изолированной термодинамической системе, состоящей из двух подсистем, вещество находится в двух различных фазах, причем количество вещества в подсистемах изменяется при неизменном общем количестве вещества в системе, т.е.

$$m = m_1 + m_2 = \text{const.} \quad (11.34)$$

При постоянных температуре  $T_1 = T_2 = T$  и давлении  $p_1 = p_2 = p$  изобарно-изотермический потенциал в условиях равновесия должен иметь минимум, т. е.

$$dZ = 0. \quad (11.35)$$

Ввиду аддитивности изобарно-изотермического потенциала

$$dZ_{\text{сист}} = dZ_1 + dZ_2. \quad (11.36)$$

На основе соотношения (11.30) для 1-ой и 2-ой подсистем справедливы следующие равенства

$$dZ_1 = \phi_1 dm_1; dZ_2 = \phi_2 dm_2. \quad (11.37)$$

Подставляя (11.37) в (11.36) и учитывая, что в состоянии равновесия  $dZ_{сум} = 0$ , получим

$$\phi_1 dm_1 + \phi_2 dm_2 = 0.$$

С учетом (11.34)  $dm_1 = -dm_2$ . Отсюда

$$\phi_1 = \phi_2.$$

Таким образом, условия равновесия гетерогенной системы будут выполнены, если кроме равенства температур и давлений будет также выполнено условие равенства химических потенциалов фаз. А это означает, что в условиях равновесия удельные энергии в фазах равны.

Если число фаз больше двух, то в условиях равновесия при  $(p, T) = const$

$$\phi_1 dm_1 + \phi_2 dm_2 + \phi_3 dm_3 + \dots = 0$$

или

$$\sum \phi_i dm_i = 0. \quad (11.38)$$

При равновесии в химических реакциях введение некоторого количества  $dn_i$  молей  $i$  компонента при сохранении постоянного количества молей всех других компонентов будет изменять значение изобарно-изотермического потенциала на величину

$$\frac{\partial Z}{\partial n_i} dn_i = \phi_i dn_i.$$

Отсюда уравнение

$$dZ = -SdT + Vdp + \phi dm$$

можно переписать в виде

$$dZ = -SdT + Vdp + \phi_1 dn_1 + \phi_2 dn_2 + \dots + \phi_k dn_k$$

или

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \phi_i dn_i.$$

В условиях равновесия для химически реагирующих газов при  $(p, T) = const$

$$dZ = \sum_{i=1}^k \phi_i dn_i = 0. \quad (11.39)$$

Формула химического потенциала  $i$ -компонента при условии, что он является идеальным газом, записывается в виде

$$\phi_i = \frac{Z_i}{m_i} = \phi_{i0} + RT \ln p_i, \quad (11.40)$$

где  $Z_i$  – парциальное значение изобарно-изотермического потенциала  $i$ -компонента в смеси;  $\phi_{i0}$  – значение химического потенциала  $i$ -компонента, не имеющегося при постоянной температуре;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -компонента.

### 11.14. Равновесие в химических реакциях

Всякая химическая реакция обратима и может идти в двух направлениях – прямом и обратном, что обычно в химических уравнениях обозначается стрелками, т.е.



Если в реакции количество реагирующих между собой молекул  $CO$  и  $H_2O$  больше количества реагирующих молекул  $CO_2$  и  $H_2$ , то реакция идет справа налево, т.е. в сторону образования продуктов реакции. В случае большего количества реагирующих молекул  $CO_2$  и  $H_2$  реакция идет справа налево, в сторону образования исходных веществ.

Таким образом, направление реакции зависит от концентрации исходных веществ. Концентрацию вещества оценивают количеством молей в  $1\text{ м}^3$ , т.е.

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -го вещества;  $V$  – объем.

В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, и скорость реакции можно определить по уменьшению концентрации того или иного исходного вещества в единицу времени. Скорость реакции определяется количеством молей вещества, прореагировавших в  $1\text{ м}^3$  за 1 сек, т.е.

$$W = \frac{dC}{d\tau}.$$

Концентрация газообразных продуктов реакции выражается через их парциальное давление. Из уравнения состояния идеального газа следует

$$C_i = \frac{P_i}{RT}. \quad (11.41)$$

Химические реакции протекают до определенного состояния, называемого химическим равновесием, когда на ряду с прямой реакцией образования ее продуктов идет обратная реакция образования исходных веществ. Важной практической задачей является определение параметров химического равно-

весия, что позволяет определить, в какую сторону оно сдвинуто, каков будет состав продуктов реакции и проч.

### 11.15. Закон действующих масс. Константы равновесия химических реакций

Соотношения (11.22), (11.25), (11.39), выведенные на основе второго закона термодинамики, позволяют установить условия химического равновесия. Рассмотрим газовую химическую реакцию для гомогенной системы



где  $a, b, c, d$  - числа молей (стехиометрические коэффициенты) соответственно веществ  $A, B, C, D$ . Соотношение (11.39) можно записать в виде

$$dZ = \sum_{i=1}^k \phi_i dn_i = c\phi_C + d\phi_D - a\phi_A - b\phi_B = 0, \quad (11.42)$$

где  $\phi_A, \phi_B, \phi_C, \phi_D$  - химические потенциалы веществ  $A, B, C, D$  при равновесии.

В случае идеальных газов значение химического потенциала компонентов определяется по формуле (11.40). На основе этой формулы можно записать

$$(c\phi_{OC} + d\phi_{OD} - a\phi_{OA} - b\phi_{OB}) + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) = 0$$

Отсюда

$$\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} = \frac{1}{RT} (c\phi_{OC} + d\phi_{OD} - a\phi_{OA} - b\phi_{OB}). \quad (11.43)$$

Ввиду постоянства правой части при определенной температуре левая часть также должна быть постоянной. Тогда, обозначая левую часть через  $\ln K_p$ , получим

$$K_p = \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d}, \quad (11.44)$$

где  $K_p$  - константа равновесия химической реакции по парциальным давлениям.

Соотношение (11.44) является математическим выражением закона действующих масс. Подставляя (11.41) в (11.44), получим выражение константы химической реакции по концентрациям

$$\frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} (RT)^{-(c+d-a-b)} = K_p$$

или

$$K_c = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} = K_p (RT)^{\Delta n}, \quad (11.45)$$

где  $\Delta n = c + d - a - b$ .

Для реакций, в которых не происходит изменение числа молей,  $K_c = K_p$ , так как  $\Delta n = 0$ . Рассмотрим химическую реакцию вида



Выше было показано, что при определенных условиях скорость химической реакции определяется концентрациями реагирующих веществ. Скорость прямой и обратной реакции будут

$$W_1 = k_1 C_A C_B; \quad W_2 = k_2 C_C C_D,$$

где  $k_1$  и  $k_2$  - константы скорости прямой и обратной реакций;  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $C_D$  - концентрации веществ в данный момент времени.

Рассмотрим более сложную реакцию, в которую входит равное количество молей веществ

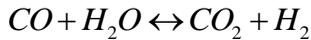


Скорости прямой и обратной реакций будут

$$W_1 = k_1 \underbrace{C_A C_A C_A \dots C_A}_{a \text{ раз}} \underbrace{C_B C_B C_B \dots C_B}_{b \text{ раз}} = k_1 C_A^a C_B^b;$$

$$W_2 = k_2 C_C^c C_D^d.$$

Например, для реакции вида



можно записать

$$W_1 = k_1 C_{CO} C_{H_2O}; \quad W_2 = k_2 C_{CO_2} C_{H_2}.$$

В процессе реакции скорость прямой реакции вследствие уменьшения концентрации исходных веществ будет уменьшаться, а скорость обратной – возрастать. В какой-то момент скорости будут равны  $W_1 = W_2$ , и наступает химическое равновесие, являющееся динамическим, так как и прямая, и обратная реакции продолжают идти, но с равными скоростями.

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d.$$

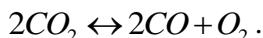
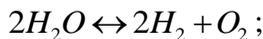
Отсюда

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} = k_c.$$

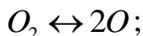
Закон действующих масс (см. уравнения (11.44), (11.45)), полученный для смеси идеальных газов, применим и к процессам диссоциации (разложение сложных веществ на более простые).

### 11.16. Термическая диссоциация. Степень диссоциации

Термической диссоциацией называется разложение сложных веществ на более простые. Приведем примеры диссоциации водяного пара и углекислоты



При температурах  $2500^\circ C$  и более двухатомные газы разлагаются на одноатомные, например,



Диссоциация – это эндотермическая реакция, т. е. для ее осуществления необходимы затраты энергии извне.

Доля моля конечного вещества реакции, превратившегося к моменту равновесия в исходные продукты, называется степенью диссоциации  $\alpha$  . Например, при горении водорода



при полном сгорании одного моля водорода с участием половины моля кислорода получается один моль водяного пара. Однако в результате диссоциации к моменту равновесия в смеси будет не 1 моль водяного пара, а  $(1-\alpha)$  молей. В смеси будут присутствовать продукты диссоциации (водород и кислород), причем молей водорода будет вдвое больше, чем кислорода, ввиду того, что при разложении водяного пара образуется одна молекула водорода и половина молекулы кислорода.

Степень диссоциации позволяет определить состав смеси реагирующих веществ в момент равновесия. Ввиду того, что константы равновесия также позволяют определить этот состав, то они должны быть связаны между собой зависимостями вида

$$k_p = f_1(\alpha) \text{ и } k_c = f_2(\alpha).$$

### 11.17. Зависимость между константой равновесия и степенью диссоциации

Рассмотрим реакцию горения водорода, сопровождающуюся уменьшением числа молей



Состав продуктов сгорания к моменту равновесия будет следующий:  $2\alpha$  молей водорода,  $\alpha$  молей кислорода и  $2(1-\alpha)$  молей водяного пара. Используя известные формулы газовых смесей находим парциальные давления компонентов

$$p_{H_2} = p \frac{2\alpha}{2+\alpha}; \quad p_{O_2} = p \frac{\alpha}{2+\alpha}; \quad p_{H_2O} = p \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}.$$

Отсюда по формуле (11.44) находим

$$k_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = p \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}.$$

Из последней формулы следует, что степень диссоциации определяется давлением, при котором происходит диссоциация. Анализ формул зависимостей константы равновесия и степени диссоциации позволяет заключить, что константы равновесия представляет более удобную расчетную величину, чем степень диссоциации. Поэтому при расчетах состава продуктов сгорания обычно используют константу равновесия и для нее приводятся зависимости от температуры для различных реакций.

### 11.18. Зависимость между константой равновесия и максимальной работой. Уравнение изотермы химической реакции

Скорость и полнота химической реакции определяются химическим средством реагирующих веществ. Степень химического средства зависит от величины максимальной работы, которая для изохорно-изотермической реакции определяется разностью изохорных потенциалов  $(F_1 - F_2)$ , а для изобарно-изотермической – разностью изобарных потенциалов  $(Z_1 - Z_2)$ . Чем большее значение имеет максимальная работа реакции, тем больше химическое средство реагентов. Тем полнее в этом случае проходит реакция и тем меньше остается к моменту равновесия исходных веществ и тем больше продуктов реакции.

Из анализа формулы (11.44) можно заключить, что константы равновесия с увеличением полноты реакции уменьшаются. Отсюда следует, что константа равновесия связана с максимальной работой определенной зависимостью. Уравнение, связывающее две эти величины, называется уравнением изотермы химической реакции.

Для вывода этого уравнения рассмотрим обратимую реакцию вида



В состоянии равновесия парциальные давления делаются равновесными и равными  $p_A, p_B, p_C, p_D$ . Изменение изобарно-изотермического потенциала находится по формуле (11.42). Подставляя в эту формулу значение химических потенциалов, определяемых уравнением (11.40), получим

$$\Delta Z = (c\phi_{0C} + d\phi_{0D} - a\phi_{0A} - b\phi_{0B}) + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B)$$

Учитывая (11.43), найдем

$$\Delta Z = RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) + RT \ln k_p.$$

Так как  $A_{\max} = \Delta Z = Z_1 - Z_2$ , то

$$A_{\max} = RT \left[ \ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} - \ln k_p \right]. \quad (11.46)$$

Полученное уравнение называется уравнением изотермы химической реакции. Его вывод как для изобарно-изотермических, так и для изохорно-изотермических реакций одинаков. Анализ этого уравнения позволяет сделать следующие выводы:

1. Если  $A_{\max} = 0$ , то системы находится в равновесии.

2. Если  $A_{\max} > 0$ , то  $\ln(p_A^a p_B^b / p_C^c p_D^d) > \ln k_p$ . Реакция в данном случае может идти только слева направо, т. е. с образованием веществ С и D.

3. Если  $A_{\max} < 0$ , то реакция может идти только справа налево, т. е. с образованием веществ А и В.

Уравнению изотермы химической реакции можно придать более простой вид, если отношение парциальных давлений принять равным единице, т.е.

$$\frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} = 1.$$

Тогда из (11.46) следует

$$A_{\max} = -RT \ln k_p. \quad (11.47)$$

Или, учитывая, что  $R = 8,3143 \text{ кДж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$  и переходя к десятичным логарифмам, получим

$$A_{\max} = -19,15T \lg k_p. \quad (11.48)$$

### 11.19. Влияние температуры реакции на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Для определения влияния температуры реакции на положение химического равновесия воспользуемся уравнением максимальной работы

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{dA_{\max}}{dT} \quad (11.49)$$

и уравнением (11.46). В уравнении (11.46) найдем производную

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = R \left[ \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} - \ln k_p \right] - RT \frac{d \ln k_p}{dT}.$$

Подставляя полученное соотношение в (11.49), найдем

$$A_{\max} = Q_{\max} + RT \left[ \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} - \ln k_p \right] - RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}$$

или

$$A_{\max} = Q_{\max} + A_{\max} - RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}.$$

Отсюда

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{Q_{\max}}{RT^2}. \quad (11.50)$$

Уравнение (11.50) одинаково для изохорной и изобарной реакции. Оно позволяет проследить влияние температуры на химическое равновесие. В частности, для более полного протекания экзотермической реакции необходимы более низкие температуры. И, наоборот, для более полного протекания эндотермической реакции необходимо повышение температуры.

Все это находится в полном соответствии с принципом Ле-Шателье, согласно которому изменение внешних условий, определяющих равновесие химической системы, приводит к такой прямой или обратной реакции, развитие которой уменьшает влияние произведенного воздействия.

### 11.20. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики

Интегрируя соотношение (11.50), получим

$$\ln k = \int \frac{Q_{\max}}{RT^2} dT + C, \quad (11.51)$$

где  $C$  – константа интегрирования. Ее значение можно определить в случае, если для какой-либо температуры экспериментально найдены величины  $k$  и  $Q_{\max}$ . После подстановки найденного значения  $C$  в формулу (11.51) она может быть использована для определения константы равновесия  $k$  при любой температуре.

Другой метод определения  $k$  основан на тепловой теореме Нернста, лежащей в основе третьего закона термодинамики. Используя экспериментальные данные о состоянии конденсированных (твердых и жидких) веществ, Нернст обнаружил, что разность  $A_{\max} - Q_{\max}$  является малой величиной и с приближением температуры к абсолютному нулю уменьшается быстрее, чем по линейному закону. Тогда из уравнения

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{dA_{\max}}{dT}$$

следует, что при  $T \rightarrow 0$ ,  $A_{\max} \rightarrow Q_{\max}$ . Следовательно,

$$A_{\max} - Q_{\max} = T \frac{dA_{\max}}{dT} \rightarrow 0.$$

Отсюда

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{dQ_{\max}}{dT} \right) \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{dA_{\max}}{dT} \right) \rightarrow 0. \quad (11.52)$$

Соотношение (11.52) являются математическим выражение тепловой теоремы Нернста. Эти соотношения позволяют исключить константу интегрирования  $C$  и получить зависимость  $A_{\max} = f(T)$  аналитическим путем.

На основе этой теоремы можно заключить, что в уравнении Кирхгофа

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2$$

при  $T \rightarrow 0$  К разность теплоемкостей в правой части стремится к нулю. Отсюда следует, что и сами теплоемкости также стремятся к нулю.

### 11.21. Третье начало термодинамики в формулировке Планка (постулаты Планка)

Ранее было получено, что  $A_{\max} < Z_1 - Z_2$ . Отсюда следует

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = \frac{d(\Delta Z)}{dT}.$$

Известно, что

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = -S.$$

Тогда

$$\left[ \frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right] = -\Delta S; \quad \frac{dA_{\max}}{dT} = -\Delta S \rightarrow 0. \quad (11.53)$$

Из (11.53) следует, что с приближением температуры к  $0\text{ K}$  все реакции протекают без изменения энтропии, а при  $T = 0\text{ K}$  энтропия конденсированных систем равна нулю, т.е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Это происходит потому, что при приближении к абсолютному нулю температур образуется периодическая пространственная решетка, в которой каждая молекула неподвижна. Т.е. происходит упорядочение взаимного расположения молекул и уменьшение термодинамической вероятности  $w$ . И при абсолютном нуле температур  $w = 1$ . Отсюда по формуле Больцмана

$$S = k \ln w,$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{K})$  - константа Больцмана, получаем, что при  $T = 0$ ,  $S = 0$ . Это положение представляет собой третье начало термодинамики в формулировке Планка.

Третье начало термодинамики позволяет определить значение константы интегрирования в формуле (11.51) и, следовательно, абсолютное значение энтропии. При использовании дифференциальных уравнений термодинамики можно также определить абсолютное значение основных термодинамических функций  $F$ ,  $Z$  и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от других разделов теоретической физики термодинамика является единственной общей физической теорией, которая, по убеждению А. Эйнштейна, «в рамках применимости своих основных положений никогда не будет опровергнута». Это обуславливается фундаментальностью законов термодинамики и выделяет ее среди остальных курсов теоретической физики.

Термодинамика состоит из ее основ и приложений. В основы входят исходные положения, основные законы (начала) и методы термодинамики. Приложения же термодинамики весьма многообразны. Важнейшим при изложении термодинамики является обсуждение ее исходных положений, определяющих рамки ее применимости.

Овладение методами термодинамики определяет успех в усвоении учебного материала и в умении решать задачи.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сборник задач по термодинамике и теплопередаче: учебное пособие для авиационных вузов / А.В. Болгарский, В.И. Голдобеев, Н.С. Идиатуллин, Д.Ф. Толкачева. М.: Высшая школа, 1972. 304 с.
2. Вукалович М.П. Термодинамика / М.П. Вукалович, И.И. Новиков. М.: Машиностроение, 1972. 670 с.
3. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача / В.В. Нащокин. М.: Высшая школа, 1980. 469 с.
4. Сборник задач по технической термодинамике: учебное пособие для вузов / Т.Н. Андрианова и др. -3-е изд. М.: Энергоиздат, 1981. 240 с.
5. Ястржембский А.С. Техническая термодинамика / А. С. Ястржембский. М.: Госэнергоиздат, 1960. 496 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ .....	6
1.1. Рабочее тело.....	6
1.2. Давление, температура, удельный объем. Единицы измерения.....	7
2. ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА .....	9
2.1. Термодинамическая система, термодинамический процесс .....	9
2.2. Основные законы идеального газа .....	10
2.3 Уравнение состояния идеального газа.....	12
3. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ .....	14
3.1. Понятие о газовой смеси .....	14
3.2. Способы задания газовой смеси .....	14
4. ТЕПЛОЁМКСТЬ .....	17
4.1. Понятие о теплоёмкости. Массовая, объёмная и мольная теплоёмкости .....	17
4.2. Зависимость теплоёмкости от процесса .....	18
4.3. Зависимость теплоёмкости от температуры.....	20
5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....	23
5.1. Внутренняя энергия газа .....	23
5.2. Определение работы газа при его расширении.....	24
5.3. Первый закон термодинамики .....	29
5.4. Энтальпия .....	32
6. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.....	33
6.1. Изохорный процесс.....	33
6.2. Изобарный процесс.....	34
6.3. Изотермический процесс.....	36
6.4. Адиабатный процесс.....	37
6.5. Политропный процесс .....	40
7. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ. TS- ДИАГРАММА.....	44

7.1. Круговой термодинамический процесс: обратимый и необратимый.....	44
7.2. Термический коэффициент полезного действия цикла теплового двигателя. Холодильный коэффициент.....	45
7.3. Прямой обратимый цикл Карно и его термический к.п.д.....	46
7.4. Обратный обратимый цикл Карно .....	49
7.5. Сущность второго закона термодинамики и его основные формулировки .....	50
7.6. Энтропия как функция состояния. TS-диаграмма .....	51
8. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ВОДЯНОЙ ПАР .....	54
8.1. Свойства реальных газов.....	54
8.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных веществ.....	56
8.3. Уравнение Вукаловича-Новикова .....	58
8.4. Водяной пар и его свойства. Основные понятия и определения .....	59
8.5. Термодинамическая фазовая РТ-диаграмма. Уравнение Клайперона-Клаузиуса.....	61
8.6. PV-диаграмма водяного пара.....	66
8.7. TS-диаграмма водяного пара .....	68
8.8. IS-диаграмма пара.....	70
8.9. Основные параметры воды и водяного пара .....	73
8.10. Процессы изменения состояния водяного пара в PV-, TS-, IS-диаграммах .....	79
8.11. Влажный воздух. Абсолютная влажность. Влагосодержание и относительная влажность воздуха .....	86
8.12. Теплоемкость и энтальпия влажного воздуха.....	89
8.13. id-диаграмма влажного воздуха.....	90
9. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ.....	93
9.1. Способы превращения тепла в механическую энергию в тепловых двигателях .....	93
9.2. Кинетическая энергия струи. Скорость истечения и массовый расход при истечении. Истечение из суживающегося сопла.....	94

9.3. Сопло Лавала. Расчёт истечения водяного пара из сопла с помощью IS-диаграммы.....	96
10. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ .....	100
10.1. Сущность процесса дросселирования.....	100
10.2. Уравнение процесса дросселирования.....	101
10.3. Эффект Джоуля-Томпсона.....	102
10.4. Процесс дросселирования в технике.....	103
11. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ....	104
11.1. Классификация химических реакций.....	104
11.2. Первый закон термодинамики в применении к химическим реакциям.....	105
11.3. Тепловой эффект реакции .....	107
11.4. Теплоты химических реакций.....	108
11.5. Закон Гесса .....	109
11.6. Закон Кирхгофа .....	110
11.7. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам.....	111
11.8. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы .....	112
11.9. Максимальная работа реакции .....	115
11.10. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса-Гельмгольца).....	117
11.11. Химический потенциал .....	119
11.12. Условия равновесия в изолированных однородных (гомогенных) системах.....	120
11.13. Условия равновесия в изолированных неоднородных (гетерогенных) системах и химических реакциях.....	122
11.14. Равновесие в химических реакциях .....	124
11.15. Закон действующих масс. Константы равновесия химических реакций .....	126
11.16. Термическая диссоциация. Степень диссоциации ..	129
11.17. Зависимость между константой равновесия и степенью диссоциации .....	130

11.18. Зависимость между константой равновесия и максимальной работой. Уравнение изотермы химической реакции .....	131
11.19. Влияние температуры реакции на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье .....	133
11.20. Тепловая теорема Нернста. Третье начало термодинамики .....	134
11.21. Третье начало термодинамики в формулировке Планка (постулаты Планка) .....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	137
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	138

Учебное издание

ДУБАНИН ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ

ТЕРМОДИНАМИКА

В авторской редакции

Компьютерный набор Е.А. Кожуховой

Подписано в печать

Формат 60×84/16. Бумага для множительных аппаратов.

Усл. печ. л. 9,1. Уч.-изд. л. 7,8. Тираж 250 экз.

Зак. №

ГОУВПО «Воронежский государственный технический  
университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14