

## Техническая термодинамика. Курс лекций.

Лекция 1. Основные понятия и определения.....	1
1.1. Предмет термодинамики.....	1
1.2. Основные параметры состояния тела.....	2
1.2.1. Давление.....	2
1.2.2. Температура.....	3
1.3. Уравнение состояния идеального газа.....	3
1.3.1. Основные газовые законы.....	4
1.3.2. Уравнение состояния.....	5
1.4. Газовые смеси.....	6
1.5. Реальные газы.....	8

### Лекция 1. Основные понятия и определения

#### 1.1. Предмет термодинамики

**Термодинамика** – наука о превращениях различных видов энергии из одного в другой, о наиболее общих макроскопических свойствах материи. Она изучает различные как физические, так и химические явления, обусловленные превращениями энергии. Применение закономерностей термодинамики позволяет анализировать свойства веществ, предсказывать их поведение в различных условиях. Термодинамика дает возможность исследовать различные процессы от простых в однородных средах до сложных с физическими и химическими превращениями.

Термодинамика есть логическое развитие трех законов (начал), лежащих в ее основе и являющихся обобщением огромного человеческого опыта.

**Первый закон (начало) термодинамики** является по существу законом преобразования и сохранения энергии применительно к процессам, изучаемым в термодинамике; *невозможен процесс возникновения и исчезновения энергии.*

**Второй закон (начало) термодинамики** – определяет направление течения реальных процессов; *невозможен процесс, имеющий единственным своим результатом превращение теплоты в работу.*

**Третий закон (начало)** утверждает, что абсолютный нуль температуры недостижим.

Объект исследования в термодинамике называют **термодинамической системой** или, в простом случае, **термодинамическим телом**. Одна из особенностей метода термодинамики состоит в том, что система противопоставляется всем другим телам, которые называют **окружающей средой**.

Принято разделять термодинамику на физическую, или общую, химическую и техническую.

**Физическая термодинамика** разрабатывает метод термодинамики и применяет его для изучения фазовых превращений термоэлектрических и магнитных явлений, излучения, поверхностных явлений и т.п.

**Химическая термодинамика** изучает процессы с физическими и химическими превращениями с помощью метода термодинамики.

**Техническая термодинамика** устанавливает закономерности взаимного преобразования теплоты и работы, для чего изучает свойства газов и паров и процессы изменения их состояния; устанавливает взаимосвязь между тепловыми, механическими и химическими процессами, протекающими в тепловых двигателях

и холодильных установках. Одна из основных ее задач – отыскание наиболее рациональных способов взаимного превращения теплоты и работы.

## 1.2. Основные параметры состояния тела

Основными параметрами состояния называют физические величины, которые характеризуют макроскопические свойства системы и могут быть измерены непосредственно. К ним относятся давление  $P$ , температура  $T$ , объем  $V$ . Параметрами состояния являются также внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ .

Параметры состояния, значения которых не зависят от размеров и массы системы, называются **интенсивными**. Примерами интенсивных параметров являются: давление, температура, плотность, удельный объем  $v$ , удельная внутренняя энергия  $u$  и т.д. Обозначают эти параметры строчными буквами.

Термодинамические параметры, пропорциональные количеству вещества или массе системы, называют **экстенсивными**. К ним относят: объем, массу, внутреннюю энергию и др., которые обозначают прописными буквами. Для термодинамической системы, состоящей из нескольких частей, значения экстенсивной физической величины равно сумме значений таких же величин отдельных частей системы, т.е. экстенсивные параметры состояния обладают свойством аддитивности (складываемости).

### 1.2.1. Давление

**Давление** – физическая величина, равная отношению силы, равномерно распределенной по поверхности тела, к площади поверхности, расположенной перпендикулярно силе:

$$p = F/S,$$

Абсолютное давление, создаваемое атмосферным воздухом, называется барометрическим.

Давление является одним из основных параметров, характеризующих состояние тела. Кинетическая теория позволяет установить связь между давлением и кинетической энергией теплового движения молекул вещества. Таким образом, давление имеет не только механический, но и статический смысл, т.к. оно функционально связано с температурой. В соответствии с молекулярно-кинетической теорией давление газа определяется соотношением:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \bar{v}^2}{2}, \quad (1)$$

где  $n$  – число молекул в единице объема,  $m$  – масса молекулы,  $\bar{v}^2$  – средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул.

Давление  $p$  можно измерять двумя способами: давление, превышающее атмосферное, измеряют барометром ( $p_6$ ) и манометром ( $p_m$ ), причем

$$p = p_6 + p_m,$$

а давление, меньшее атмосферного (разряжение), – вакуумметром и барометром, причем

$$p = p_6 - p_v.$$

Единица давления в СИ – паскаль (Па) – давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью  $1\text{ м}^2$ , расположенной перпендикулярно направлению силы:  $1\text{ Н/м}^2 = 1\text{ Па}$ . В технике используются кратные и дольные единицы давления: килопаскаль (кПа), мегапаскаль (МПа), а также внесистемная единица – бар ( $1\text{ бар} = 10^5\text{ Па}$ ). Давление также измеряют высотой столба жидкости (ртути, воды и др.).

**Удельный объем** – физическая величина, равная отношению объема вещества к его массе:  $\nu = V/m$ . Единица СИ удельного объема –  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

### 1.2.2. Температура

**Температура** – одно из основных понятий, играющих важную роль не только в термодинамике, но и в физике в целом. Температура тела есть мера его нагретости.

С точки зрения МКТ, температура есть мера интенсивности теплового движения молекул. Ее численное значение связано с величиной средней кинетической энергии молекул вещества:

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана  $1,38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж/К}$ .

При взаимодействии (сопряжении) термодинамической системы (тела) с окружающей средой (подвод к телу теплоты или работы) состояние тела, определяемое параметрами, изменяется. Изменение состояния термодинамической системы, характеризующееся изменением ее параметров, называют **термодинамическим процессом**.

**Равновесное состояние** – состояние термодинамической системы, характеризующееся при постоянных внешних условиях неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе потоков.

Состояние термодинамической системы, не удовлетворяющее данному определению, называется **неравновесным состоянием**.

Равновесный термодинамический процесс представляет собой непрерывную последовательность равновесных состояний. В термодинамике наиболее полно разработаны способы исследования равновесных состояний и процессов. Равновесным представляют процесс, протекающий при бесконечно малой разности параметров окружающей среды и тела; в этих условиях изменение параметров тела происходит бесконечно медленно и равновесное состояние сохраняется.

Неравновесный термодинамический процесс представляет собой последовательность состояний, среди которых не все являются равновесными. (Реальные процессы неравновесны, они протекают с конечными скоростями, и равновесное состояние не успевает устанавливаться).

### 1.3. Уравнение состояния идеального газа

Состояние тела характеризуется тремя основными параметрами: давлением, удельным объемом и температурой. Основные параметры определяются путем непосредственного измерения. Целесообразно найти связь между основными параметрами, т.е. функцию вида:

$$F(p, v, T) = 0,$$

которую называют **уравнением состояния**. Относительно просто найти такую функцию для идеального газа.

Умножим обе части уравнения давления для идеального газа (1) на величину  $V$  – произвольный объем газа:

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m\bar{v}^2}{2}, \quad (2)$$

где  $N = nV$  – число молекул в объеме  $V$ .

Основной постулат кинетической теории для идеальных газов можно представить в форме

$$\frac{mv^2}{2} = aT, \quad (3)$$

где  $T$  – термодинамическая температура;  $a$  – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех газов.

Термодинамическая температура – величина положительная, так как при  $T = 0$   $v = 0$ , т.е. прекращается тепловое движение молекул.

Совмещая (2) и (3), получим

$$pV = \frac{2}{3} NaT. \quad (4)$$

Уравнение (4) – основное в кинетической теории газов.

### 1.3.1. Основные газовые законы

#### **Закон Бойля-Мариотта.**

При  $T = \text{const}$  из (4), учитывая, что  $a = \text{const}$  и для данного количества вещества  $N = \text{const}$ , получим

$$pV = \text{const}; \quad (5)$$

для 1 кг газа

$$pv = \text{const}. \quad (6)$$

Полученные соотношения (5) и (6) составляют содержание закона Бойля-Мариотта, который был установлен экспериментально. Реальные газы вполне точно закону Бойля-Мариотта не подчиняются.

#### **Закон Гей-Люссака.**

При  $p = \text{const}$  из (4) получим

$$V/T = \text{const}; \quad (7)$$

для 1 кг газа

$$v/T = \text{const}. \quad (8)$$

Соотношения (7) и (8) составляют содержание закона Гей-Люссака. Реальные газы закону Гей-Люссака вполне точно не подчиняются.

Закон Гей-Люссака позволяет обосновать то, что нуль идеально-газовой шкалы (0 К) смещен на 273,15 делений столбчатой шкалы ниже тройной точки воды (0 °С). Уравнение (7) можно представить в форме

$$V/T = V_0/T_0, \text{ или } V/V_0 = T/T_0,$$

где  $T_0$ ,  $V_0$  – температура и объем, соответствующие 0 °С.

### **Закон Авогадро.**

При одинаковых давлениях и температурах в равных объемах различных газов содержится одинаковое число молекул (4). Из закона Авогадро следует, что плотности газов  $\rho = 1/v$ , находящихся при одинаковых давлении и температуре, прямо пропорциональны их молярным массам  $\mu$ , т.е.

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}. \quad (9)$$

Молярной массой газа (вещества) называют отношение массы вещества  $m$  к количеству вещества  $\nu$ :

$$\mu = \frac{m}{\nu}. \quad (10)$$

Единица СИ молярной массы – кг/моль.

При одинаковых давлении и температуры молярные объемы различных газов одинаковы. Например, при нормальных физических условиях ( $p = 101\,325$  Па,  $t = 0$  °С) молярный объем для любого газа  $\tilde{V} = 22,4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль.

### **1.3.2. Уравнение состояния**

Для объема количества вещества идеального газа 1 моль уравнение (4) примет вид

$$p\tilde{V} = \frac{2}{3}\tilde{N}aT, \quad (11)$$

где  $\tilde{V}$  – молярный объем газа,  $\tilde{N}$  – число молекул в количестве вещества 1 моль.

Из уравнения (11) следует, что при одинаковых давлении и температуре число молекул в количестве вещества различных газов 1 моль одно и то же. Обозначим постоянные величины  $\frac{2}{3}\tilde{N}a$  в уравнении (11) через  $\tilde{R}$  и представим его в форме

$$p\tilde{V} = \tilde{R}T. \quad (12)$$

Величина  $\tilde{R}$ , одинаковая для всех газов, называется **универсальной газовой постоянной**. Получено уравнение состояния идеального газа (12), отнесенное к количеству вещества 1 моль.

Универсальная газовая постоянная представляет собой работу, совершаемую количеством вещества идеального газа 1 моль при изменении его температуры на один градус в термодинамическом процессе при постоянном давлении. Для нормальных физических условий

$$\tilde{R} = p\tilde{V}/T = 101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} / 273 = 8,314 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]. \quad (13)$$

Уравнение состояния, отнесенное к массе газа 1 кг, можно вывести из (12) следующим образом:

$$p \frac{\tilde{V}}{\mu} = \frac{\tilde{R}}{\mu} T,$$

где  $\mu = \frac{m}{\nu}$  – молярная масса газа (вещества): отношение массы вещества к количеству вещества. Учитывая, что  $\tilde{V}/\mu = \nu$ , и обозначая  $\tilde{R}/\mu = R$ , получим

$$pv = RT, \quad (14)$$

где величина

$$R = \frac{\tilde{R}}{\mu} = 8,314 / \mu \quad (15)$$

называется **удельной газовой постоянной** данного газа. Данная величина различна для различных газов.

Из уравнения (14) следует

$$R = p v / T ;$$

удельная газовая постоянная  $\left[ \frac{\text{Дж}}{(\text{кг} \cdot \text{К})} \right]$  представляет собой работу газа массой

1 кг при изменении его температуры на один градус в процессе при постоянном давлении.

Уравнение состояния, отнесенное к произвольной массе  $m$  газа, можно получить из (14)

$$pvm = mRT,$$

но  $vm = V$ , поэтому

$$pV = mRT, \quad (16)$$

где  $p$  – давление газа, Па;  $V$  – объем газа,  $\text{м}^3$ ;  $m$  – масса газа, кг;  $T$  – термодинамическая температура газа, К.

#### 1.4. Газовые смеси

В качестве рабочих тел используются не только однородные газы, но и смеси газов. Уравнения состояния, полученные для однородного газа идеального газа, можно применять для смеси идеальных газов, если известны для уравнения (12) – средняя молярная масса смеси газов  $\mu_{\text{см}}$  (условная величина, относится к однородному, мысленно представляемому газу, у которого число молекул и общая масса равны числу молекул и массе смеси), а для уравнений (14) и (16) – газовая постоянная смеси  $R_{\text{см}}$ .

Величины  $\mu_{\text{см}}$  и  $R_{\text{см}}$  можно определить, если задан состав смеси. Смеси задают массовыми, объемными и молярными долями компонентов.

**Массовой долей** компонента  $g_i$  называют отношение массы газа  $m_i$ , входящего в смесь, к массе всей смеси  $m_{\text{см}}$ , т.е.

$$g_1 = \frac{m_1}{m_{\text{см}}}; g_2 = \frac{m_2}{m_{\text{см}}}; \dots; g_n = \frac{m_n}{m_{\text{см}}}; \quad (17)$$

очевидно, что

$$m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i = m_{\text{см}}; \quad (18)$$

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = \sum_{i=1}^n g_i = 1.$$

**Объемной долей** компонента  $r_i$  называют отношение парциального объема газа  $V_i$ , входящего в смесь, к объему всей смеси  $V_{\text{см}}$ , т.е.

$$r_1 = \frac{V_1}{V_{\text{см}}}; r_2 = \frac{V_2}{V_{\text{см}}}; \dots; r_n = \frac{V_n}{V_{\text{см}}}, \quad (19)$$



где  $V_1, V_2, \dots, V_n$  – парциальные объемы каждого газа, входящего в смесь, приведенные к давлению смеси.

Приведение производят по закону Бойля-Мариотта. Для каждого газа, входящего в смесь, по закону (5) можно написать

$$\begin{aligned} p_{\text{см}} V_1 &= p_1 V_{\text{см}}; \\ p_{\text{см}} V_2 &= p_2 V_{\text{см}}; \\ &\dots \\ p_{\text{см}} V_n &= p_n V_{\text{см}}; \end{aligned}$$

откуда

$$V_1 = \frac{p_1}{p_{\text{см}}} V_{\text{см}}; V_2 = \frac{p_2}{p_{\text{см}}} V_{\text{см}}; \dots; V_n = \frac{p_n}{p_{\text{см}}} V_{\text{см}}. \quad (20)$$

Давление смеси газов  $p_{\text{см}}$  по закону Дальтона равно сумме давлений газов  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , входящих в смесь, т.е.

$$p_{\text{см}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

Сопоставляя (19), (20) и закон Дальтона, получим

$$V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i = V; \quad (21)$$

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = \sum_{i=1}^n r_i = 1. \quad (22)$$

**Молярной долей** компонента  $x_i$  называют отношение количества вещества каждого газа  $v_i$  к количеству вещества смеси газов  $v_{\text{см}}$ ; молярную долю  $v_i/v_{\text{см}}$  можно свести к объемной; из соотношений  $\mu_i = m_i/v_i$  и  $\mu_{\text{см}} = m_{\text{см}}/v_{\text{см}}$  следует

$$\frac{v_i}{v_{\text{см}}} = \frac{m_i \mu_{\text{см}}}{m_{\text{см}} \mu_i} = \frac{\rho_i V_i \mu_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}} V_{\text{см}} \mu_i}.$$

На основании (9) напомним

$$\frac{\rho_i}{\rho_{\text{см}}} = \frac{\mu_i}{\mu_{\text{см}}}.$$

Сопоставляя два последних выражения, получим

$$\frac{v_i}{v_{\text{см}}} = \frac{V_i}{V_{\text{см}}} = r_i. \quad (23)$$

Соотношение между массовыми и объемными долями получим, используя (15), (17) и (23) в форме

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{см}}} = \frac{\rho_i V_i}{\rho_{\text{см}} V_{\text{см}}} = \frac{\mu_i}{\mu_{\text{см}}} r_i = \frac{R_{\text{см}}}{R_i} r_i. \quad (24)$$

Газовая постоянная  $R_{\text{см}}$  и средняя молярная масса  $\mu_{\text{см}}$  смеси газов. Из уравнения (24)

$$r_i = g_i R_i / R_{\text{см}},$$

а с учетом (22)

$$\sum r_i = \sum g_i R_i / R_{\text{см}}.$$

**Парциальные давления.** Из закона Дальтона следует, что каждый газ, входящий в смесь, ведет себя так, как будто он один занимает весь объем; каждый газ, входящий в смесь, имеет свое парциальное давление, которое определяется следующим образом.

По закону Бойля-Мариотта, для смеси газов

$$p_1 V_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_1; p_2 V_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_2; \dots; p_n V_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_n,$$

откуда

$$\frac{p_1}{p_{\text{см}}} = \frac{V_1}{V_{\text{см}}} = r_1; \frac{p_2}{p_{\text{см}}} = \frac{V_2}{V_{\text{см}}} = r_2; \dots; \frac{p_n}{p_{\text{см}}} = \frac{V_n}{V_{\text{см}}} = r_n,$$

следовательно

$$p_1 = r_1 p_{\text{см}}; p_2 = r_2 p_{\text{см}}; \dots; p_n = r_n p_{\text{см}}. \quad (25)$$

По уравнению (24) и на основании (25) получим

$$\begin{aligned} p_2 &= g_2 \frac{\mu_{\text{см}}}{\mu_2} p_{\text{см}} = g_2 \frac{R_2}{R_{\text{см}}} p_{\text{см}}; \\ p_1 &= g_1 \frac{\mu_{\text{см}}}{\mu_1} p_{\text{см}} = g_1 \frac{R_1}{R_{\text{см}}} p_{\text{см}}; \\ &\dots\dots\dots \\ p_n &= g_n \frac{\mu_{\text{см}}}{\mu_n} p_{\text{см}} = g_n \frac{R_n}{R_{\text{см}}} p_{\text{см}}. \end{aligned} \quad (26)$$

## 1.5. Реальные газы

Уравнение состояния (14) получено для идеального газа, у которого силы взаимодействия между молекулами отсутствуют, а объем молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом, мал и им пренебрегают. Уравнением состояния идеального газа пользуются при решении многих практических задач. Однако для некоторых состояний реального газа (высокое давление или низкая температура) использование данного уравнения приводит к большим ошибкам.

С увеличением давления расстояния между молекулами уменьшаются, и силы взаимодействия начинают проявляться в большей степени, следовательно, все больше поведение реального газа отклоняется от идеального.

Реальные газы путем понижения температуры и сжатия можно перевести в соответствующие капельные жидкости. По мере приближения реального газа к состоянию жидкости расстояния между молекулами уменьшаются, а силы взаимодействия проявляются в большей степени, что отдаляет реальный газ от идеального.

Для реальных газов предложены уравнения, которые учитывают как силы взаимодействия между молекулами, так и их объем.

Рассмотрим относительно простое и правильно описывающее поведение реального газа уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (27)$$

где  $a$  и  $b$  – величины, постоянные для данного газа, определяемые экспериментально.



Сопоставим уравнения состояния идеального (14) и реального (27) газов в форме

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{v}; \\ p &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \end{aligned} \tag{28}$$

видно, что поправка на объем молекул ( $b$ ) обуславливает более высокое давление в реальном газе по сравнению с идеальным, а поправка на силы взаимодействия ( $a/v^2$ ) – более низкое. Однако в ряде случаев измеренное давление существенно отличается от вычисленного по (28). Уравнение (27) учитывает не все явления, происходящие в реальном газе. Для идеального газа будет использоваться уравнение (14), а для реального – уравнение Ван-дер-Ваальса (27).