Библиотека СОК

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров»

В.Г. Злобин, С.В. Горбай, Т.Ю. Короткова

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Санкт-Петербург
2011

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

УДК 621.1(075)
ББК 31.31
З68

Злобин В.Г., Горбай С.В., Короткова Т.Ю. **Техническая термодинамика. Часть 1. Основные законы термодинамики. Циклы тепловых двигателей**: учебное пособие / СПбГТУРП. -СПб.: 2011.- 149 с.: ил. 52.

Часть 1 учебного пособия посвящена основным законам термодинамики и вытекающим из них общим теоретическим положениям, которые составляют основу для последующего изучения и количественного анализа рабочих циклов тепловых машин. Кроме того, рассматриваются и анализируются циклы тепловых двигателей.

Учебное пособие по технической термодинамике предназначено для студентов теплотехнических и инженерно-физических факультетов высших энергетических, политехнических и технических учебных заведений, представляет интерес для научных и инженерно-технических специалистов топливно-энергетического комплекса в соответствующих отраслях промышленности и коммунального хозяйства, а также для аспирантов и преподавателей высших учебных заведений.

Рецензенты:
техн.директор ООО «А1-Энерго» д-р.техн.наук, профессор В.В.Барановский;
доцент кафедры ПТЭ СПбГТУРП канд.техн.наук В.Н. Белоусов.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

Редактор и корректор Т.А. Смирнова
Техн. редактор Л.Я. Титова Темплан 2011 г., поз. 82

Подп. к печати 16.12.2011. Формат бумаги 60×84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Печ.л. 9,5. Уч.-изд.л. 9,5. Тираж 150 экз.
Изд. № 82. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Злобин В.Г., Горбай С.В., Короткова Т.Ю., 2011
© ФГБОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2011

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Введение

Развитие науки и техники за последние несколько десятилетий характеризуется возросшим интересом к термодинамике и значительным расширением приложений ее к различным явлениям. В качестве примера можно указать на проблемы прямого или безмашинного получения электрической энергии в топливных элементах, термоэлектрических генераторах, термоэмиссионных преобразователях, магнитогазодинамических генераторах. Существенно увеличился также перечень рабочих тел и областей их использования, а в изучении свойств веществ были получены новые важные результаты. Все больше используются современные методы исследования и обработки их результатов на основе прикладных математических программ. Все это делает необходимым более глубокое изучение свойств веществ и систематизацию накопленных в этой области сведений.

В части 1 учебного пособия рассматриваются основные законы термодинамики и вытекающие из них общие теоретические положения, которые составляют основу для последующего изучения и количественного анализа рабочих циклов тепловых машин; рассматриваются и анализируются циклы существующих тепловых двигателей.

Современное состояние термодинамики позволяет производить исчерпывающий анализ всех этапов реального процесса превращения энергии тел в полезную работу. Термодинамика равновесных состояний позволяет характеризовать особенности каждого из возможных состояний равновесия и общий энергетический эффект равновесного процесса, а термодинамика необратимых процессов – оценить диссипацию энергии в любом из реальных процессов, а, следовательно, и действительный КПД (или коэффициент использования энергии) данного процесса.

Содержание учебного пособия формировалось с учетом действующих программ вузов, а также с учетом перехода на двухуровневую систему высшего профессионального образования.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Предмет технической термодинамики и её задачи

Термодинамика, являясь разделом теоретической физики, представляет собой одну из самых обширных областей современного естествознания — ***науку о превращениях различных видов энергии друг в друга***. Эта наука рассматривает самые разнообразные явления природы и охватывает огромную область химических, механических и физико-химических явлений.

Термодинамика в настоящее время может быть разделена на три части:

- *общую термодинамику, или физическую термодинамику*, которая изучает процессы превращения энергии в твердых, жидких и газообразных телах, излучение различных тел, магнитные и электрические явления, а также устанавливает математические зависимости между термодинамическими величинами;

- *химическую термодинамику*, которая на основе законов общей термодинамики изучает химические, тепловые, физико-химические процессы, равновесие и влияние на равновесие внешних условий;

- *техническую термодинамику*, рассматривающую закономерности взаимного превращения теплоты в работу. Она устанавливает взаимосвязь между тепловыми, механическими и химическими процессами, которые совершаются в тепловых и холодильных машинах, изучает процессы, происходящие в газах и парах, а также свойства этих тел при различных физических условиях.

Термодинамика базируется на двух основных законах, получивших название начал термодинамики.

Первое начало термодинамики представляет собой приложение к тепловым явлениям всеобщего закона природы — ***закона превращения и сохранения энергии***.

Второе начало термодинамики устанавливает условия протекания и направленность макроскопических процессов в системах, состоящих из большого количества частиц. Поэтому второе начало термодинамики имеет более ограниченное применение, нежели первое.

В начале XX в. два начала термодинамики были дополнены еще одним опытным положением, получившим название тепловой теоремы *Нернста (или третье начало термодинамики)*. Эта теорема, позволяющая определить свойства тел при очень низких температурах, используется главным образом в химической термодинамике и имеет ограниченное применение.

Техническая термодинамика начала развиваться с 20-х годов прошлого столетия, но, несмотря на свою сравнительную молодость, заслуженно занимает в настоящее время одно из центральных мест среди физических и технических дисциплин.

В теоретической части техническая термодинамика является общим отделом науки об энергии, а в прикладной части представляет собой теоре-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

тический фундамент всей теплотехники, изучающей процессы, протекающие в тепловых двигателях.

В термодинамике используются два метода исследования: метод круговых процессов и метод термодинамических функций и геометрических построений. Последний метод был разработан и изложен в классических работах *Гиббса*. Этот метод получил за последнее время широкое распространение.

Техническая термодинамика, применяя основные законы к процессам превращения теплоты в механическую работу и механической работы в теплоту, дает возможность разрабатывать теорию тепловых двигателей, исследовать процессы, протекающие в них, и позволяет выявлять их экономичность для каждого типа отдельно.

1.2. Международная система единиц (СИ)

С 1963 г. ГОСТ 9867—61 была введена в СССР как *предпочтительная* Международная система единиц (СИ) для всех отраслей науки и техники.

Основными единицами СИ, используемыми в термодинамике, приняты: единица длины — метр (м), единица массы — килограмм (кг), единица времени — секунда (с), температура термодинамическая — кельвин (К), количество вещества — моль (моль). Все остальные единицы являются производными от основных.

За единицу количества энергии (в том числе теплоты и работы) принят джоуль (Дж), равный работе постоянной силы в 1 Н на пути в 1 м при совпадении направлений силы и перемещения точки приложения силы (1 Дж = 1 Н·1 м = 1 кг·м^2/с^2).

Единица мощности ватт (Вт) соответствует работе 1 Дж в 1 с (Дж/с).

1.3. Основные термодинамические параметры состояния

Предметом технической термодинамики является главным образом изучение процессов взаимного преобразования теплоты и работы в различных тепловых машинах.

В тепловых двигателях преобразование теплоты в работу осуществляется с помощью так называемого рабочего тела. Например, в двигателях внутреннего сгорания, а также в газотурбинных установках рассматриваются процессы, в которых рабочим телом является газ. В паровых двигателях рассматриваются процессы, в которых рабочим телом является пар, легко переходящий из парообразного состояния в жидкое и, наоборот, из жидкого в парообразное.

Физическое состояние тела вполне определяется некоторыми величинами, характеризующими данное состояние, которые в термодинамике называют *параметрами состояния*.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Параметрами состояния могут быть целый ряд величин: удельный объем, абсолютное давление, абсолютная температура, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, концентрация, изохорно-изотермический потенциал и др.

Однако при отсутствии силовых полей (гравитационного, электромагнитного и др.) состояние однородного тела может быть определено тремя параметрами, в качестве которых в технической термодинамике принимают ***удельный объем, абсолютную температуру и давление.***

Эти три параметра, называемые обычно основными, не являются независимыми величинами, и, как будет показано далее, связаны между собой вполне определенными математическими зависимостями.

Удельный объем. Удельный объем однородного вещества — величина, определяемая отношением объема к его массе [в технической термодинамике удельный объем обозначается *v*, а единица удельного объема — кубический метр на килограмм ($м^3/кг$)]:

$$v = V/m\,, \tag{1.1}$$

где *V*—объем произвольного количества вещества, $м^3$; *m* — масса этого вещества, кг.

Плотность вещества — величина, определяемая отношением массы к объему вещества [единица плотности — килограмм на кубический метр ($кг/м^3$)]:

$$\rho = m/V\,. \tag{1.2}$$

Удельный объем есть величина, обратная плотности, т. е.:

$$v = 1/\rho; \rho = 1/v; v \cdot \rho = 1.$$

Давление. Давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории есть средний результат ударов молекул газа, находящихся в непрерывном хаотическом движении о стенки сосуда, в котором заключен газ, и представляет собой отношение нормальной составляющей силы к поверхности, на которую действует сила $p = F_n / A$, где *p* — давление; F_n — нормальная составляющая силы; *A* — площадь поверхности, нормальной к действующей силе. Единицей давления в СИ является паскаль — давление, вызываемое силой в 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью в 1 $м^2$. Эта единица обозначается Па (1 Па = 1 $Н/м^2$).

В практических расчетах возможно применение кратных и дольных единиц давления: килопаскалей (кПа), мегапаскалей (МПа); часто давление выражают во внесистемных единицах — барах (1 бар = 10^5 Па). Однако необходимо помнить, что во все термодинамические формулы давление должно подставляться в паскалях.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Давление может измеряться столбом жидкости (ртути, воды, спирта и др.), уравновешивающим давление газа. На рис. 1.1 изображен сосуд с газом. К стенке сосуда припаяна изогнутая трубка, наполненная какой-либо жидкостью. Давление в сосуде p_1, а атмосферное давление p_0, при этом $p_1 > p_0$. Под действием разности давлений $p_1 - p_0$ жидкость в правом колене поднимется и уравновесит избыток давления в сосуде. Отсюда можно написать равенство:

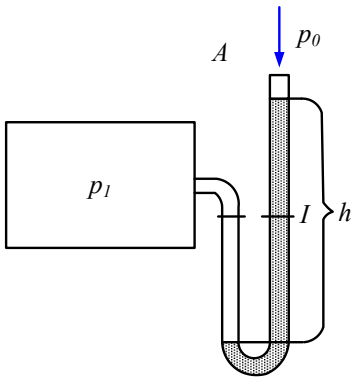


Рис. 1.1. Измерение давления высотой столба жидкости

$$p_1 A = p_0 A + h \cdot A \cdot \rho \cdot g \text{, откуда}$$

$$h = (p_1 - p_0)/(\rho \cdot g).$$

Высота столба жидкости h прямо пропорциональна разности давлений в сосуде и наружной среды и обратно пропорциональна плотности жидкости.

Если разность давлений принять равной 0,1 МПа, то высота h при наполнении трубки ртутью:

$$h = 0{,}10 \cdot 10^6 / (13595{,}10 \cdot 9{,}81) = 750{,}10 \text{ мм рт. ст.,} \qquad (1.3)$$

где 13595,10 кг/м^3 —плотность ртути при 0°С; 9,81 м/с^2 — ускорение свободного падения (берется для данной точки поверхности Земли).

При наполнении трубки водой высота

$$h = 0{,}10 \cdot 10^6 / (1000 \cdot 9{,}81) = 10{,}20 \text{ м.}$$

Для измерения давлений применяют барометры и манометры, а для измерения разрежения — вакуумметры. Барометрами измеряют атмосферное давление, а манометрами — давление, превышающее атмосферное. Давление, превышающее атмосферное, называют *избыточным*.

Термодинамическим параметром состояния является только абсолютное давление. *Абсолютным давлением* называют давление, отсчитываемое от абсолютного нуля давления или от абсолютного вакуума. При определении абсолютного давления различают два случая: 1) когда давление в сосуде больше атмосферного и 2) когда оно меньше атмосферного. В первом случае абсолютное давление в сосуде равно сумме показаний манометра и барометра:

$$p_a = p_u + p_0 \qquad (1.4)$$

Если величина барометрического давления неизвестна, то при выражении давления в барах абсолютное давление $p_a \approx p_u + 1$.

Во втором случае абсолютное давление в сосуде равно показанию барометра минус показание вакуумметра:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$p_a = p_0 - p_в . \quad (1.5)$$

Избыточное давление и разрежение не являются параметрами состояния, так как они при одном и том же абсолютном давлении могут принимать различные значения в зависимости от величины атмосферного давления.

Температура. Температура, характеризуя степень нагретости тел, представляет собой меру средней кинетической энергии поступательного движения его молекул, т. е. температура характеризует среднюю интенсивность движения молекул, и чем больше средняя скорость движения молекул, тем выше температура тела. Понятие температуры не может быть применено к одной или нескольким молекулам. Если два тела с различными средними кинетическими энергиями движения молекул привести в соприкосновение, то тело с большей средней кинетической энергией молекул (с большей температурой) будет отдавать энергию телу с меньшей средней кинетической энергией молекул (с меньшей температурой) и этот процесс будет протекать до тех пор, пока средние кинетические энергии молекул обоих тел не сравняются, т. е. не выравняются температуры обоих тел. Такое состояние двух тел называется *тепловым равновесием*.

Кинетическая теория материи при тепловом равновесии связывает среднюю кинетическую энергию поступательного движение молекул $m\overline{w}^2/2$ с абсолютной температурой идеального газа T, и устанавливает между этими величинами прямую связь:

$$m\overline{w}^2/2 = 3kT/2 , \quad (1.6)$$

где m — масса молекулы; $\overline{w}$ — средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Абсолютная температура всегда величина положительная. При температуре абсолютного нуля ($T = 0$) прекращается тепловое движение молекул ($\overline{w} = 0$). Эта предельная минимальная температура и является началом для отсчета абсолютных температур.

В технике для измерения температур используют различные свойства тел: расширение тел от нагревания в жидкостных термометрах; изменение объема при постоянном давлении или изменение давления при постоянном объеме в газовых термометрах; изменение электрического сопротивления проводника при нагревании в термометрах сопротивления; изменение электродвижущей силы в цепи термопары при нагревании или охлаждении ее спая. При измерении высоких температур оптическими пирометрами используются законы излучения твердых тел и методы сравнения раскаленной нити с исследуемым материалом.

В настоящее время предусмотрено применение двух температурных шкал: *термодинамической температурной шкалы*, основанной на втором законе термодинамики, и международной практической температурной шкалы,

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

которая является практическим осуществлением термодинамической температурной шкалы, полученной с помощью реперных (опорных) точек и интерполяционных уравнений.

Измерение температур в каждой из этих шкал может производиться как в Кельвинах (К), так и в градусах Цельсия (°С) в зависимости от принятого начала отсчета (положения нуля) по шкале.

В так называемой тройной точке воды, т. е. в точке, где жидкая, парообразная и твердая фазы находятся в устойчивом равновесии, температура в Кельвинах равна 273,16 К, а в градусах Цельсия 0,01°С.

Следовательно, между температурами, выраженными в кельвинах и градусах Цельсия, имеется следующее соотношение:

$$T\ \text{К} = 273{,}15 + t^{\circ}C\,. \qquad (1.7)$$

Параметром состояния является абсолютная температура, выражаемая в Кельвинах. Градус абсолютной шкалы численно равен градусу шкалы Цельсия, так что $dT = dt$.

1.4. Термодинамическая система

В любом явлении природы участвует множество различных тел, так или иначе связанных между собой. При термодинамическом изучении какого-либо явления в качестве объекта исследования выделяется группа тел, или единичное тело, или даже отдельные его части. Объект изучения называется термодинамической системой, а все, что лежит вне его границ,— окружающей средой.

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией как друг с другом, так и с окружающей внешней средой.

Простейшим примером термодинамической системы (тела) может служить газ, находящийся в цилиндре с поршнем. К окружающей среде следует отнести цилиндр и поршень, воздух, который окружает их, стены помещения, где находится цилиндр с поршнем и т. д.

Если термодинамическая система не имеет никаких взаимодействий с окружающей средой, то ее называют изолированной (или замкнутой) системой.

Система, окруженная так называемой адиабатной оболочкой, исключающей теплообмен с окружающей средой, называется теплоизолированной (или адиабатной) системой. Примером теплоизолированной системы является рабочее тело, находящееся в сосуде, стенки которого покрыты идеальной тепловой изоляцией, исключающей теплообмен между рабочим телом и окружающей средой.

Система, имеющая во всех своих частях одинаковый состав и физические свойства, называется физически ***однородной***.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Однородная термодинамическая система (как по составу, так и по физическому строению), внутри которой нет поверхностей раздела, называется ***гомогенной***, например, лед, вода, газы.

Система, состоящая из нескольких макроскопических частей с различными физическими свойствами, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела, называется ***гетерогенной***, например, лед и вода, вода и пар и др.

Гомогенные части системы, отделенные от остальных частей видимыми поверхностями раздела, называются ***фазами***. В зависимости от числа фаз гетерогенные системы называются двухфазными и трехфазными (газообразное, жидкое и твердое состояние). Компонентом термодинамической системы называют всякую химически однородную систему.

1.5. Термодинамический процесс

Основные термодинамические параметры состояния p, v и T однородного тела зависят один от другого и взаимно связаны математическим уравнением вида:

$$F(p,v,T)=0, \tag{1.8}$$

которое в термодинамике называют ***уравнением состояния***. Если известно уравнение состояния, то для определения состояния простейших систем — однородных и постоянных по времени, по массе и по составу (состоящих из одной фазы и не изменяющихся химически) — достаточно знать две независимые переменные из числа трех:

$$p=f_1(v,T);v=f_2(p,T);T=f_3(p,v). \tag{1.9}$$

Если внешние условия, в которых находится термодинамическая система, изменяются, то будет изменяться и состояние системы. *Совокупность изменений состояния термодинамической системы при переходе из одного равновесного состояния в другое называют* ***термодинамическим процессом***.

Под ***равновесным состоянием тела*** *понимают такое, при котором во всех точках его объема давление, температура, удельный объем и все другие физические свойства одинаковы.*

Процесс изменения состояния системы может быть равновесным и неравновесным. Если процесс проходит через равновесные состояния, то его называют ***равновесным***.

Термодинамика в первую очередь рассматривает равновесные состояния и равновесные процессы изменения состояния термодинамической системы. Только равновесные состояния могут быть описаны количественно с помощью уравнения состояния. Простейшими уравнениями состояния явля-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ются уравнения *Клапейрона, Клапейрона — Менделеева, Ван-дер-Ваальса* и др., которые будут подробно рассмотрены на следующих лекциях.

Равновесный процесс можно осуществить при бесконечно медленном изменении внешних условий или когда изменения параметров, характеризующих состояние системы, бесконечно малы по сравнению со значениями самих параметров. Следовательно, реальные процессы, будучи неравновесными, могут лишь в той или иной степени приближаться к равновесным, никогда в точности с ними не совпадая.

Неравновесность реальных процессов определяется, прежде всего, тем, что под влиянием внешних условий они протекают с конечными скоростями и в рабочем теле не успевает устанавливаться равновесное состояние. Например, при быстром расширении газа в цилиндре под поршнем или при быстром его сжатии температура и давление в различных точках объема рабочего тела не будут одинаковыми, т. е. будет иметь место неравновесное состояние, а сам процесс будет неравновесным.

С математической точки зрения уравнение состояния $F(p,v,T)=0$ в трехосной системе координат p, v и T выражает некоторую поверхность, которая называется ***термодинамической поверхностью***.

Равновесные процессы изменения состояния термодинамической системы можно изображать графически. В самом деле, всякое произвольно взятое равновесное состояние изображается на термодинамической поверхности точкой, а совокупность этих точек при непрерывном изменении состояния — кривой, которая и представляет собой графическое изображение равновесного процесса. Использовать трехосную систему координат затруднительно, поэтому для изображения процессов пользуются не самими кривыми, а их проекциями на плоскости в прямоугольной системе координат.

Если термодинамическую поверхность рассечь плоскостями, параллельными осям координат, то на поверхности получаются следующие кривые: сечение плоскостью $v = const$ дает линию, характеризующую процесс изменения давления в зависимости от температуры в координатах p-T; процесс, описываемый этой линией, протекает при постоянном объеме и называется *изохорным*; сечение плоскостью $p = const$ дает линию изменения удельного объема в зависимости от температуры в координатах v-T; процесс, который описывает эта линия, протекает при постоянном давлении и называется *изобарным*; сечение плоскостью $T = const$ дает линию изменения давления в зависимости от удельного объема в координатах p-v; описываемый этой линией процесс протекает при постоянной температуре и называется *изотермическим*.

В технической термодинамике для исследования равновесных термодинамических процессов чаще всего применяют двухосную систему координат p-v, в которой осью абсцисс является удельный объем, а осью ординат — давление.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В системе координат *p-v* вертикаль изображает процесс при постоянном объеме — изохорный, горизонталь — процесс при постоянном давлении — изобарный, некоторая кривая (для газообразного состояния) вида гиперболы— процесс при постоянной температуре — изотермический (рис. 1.2).

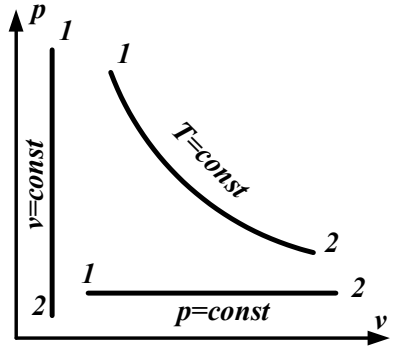


Рис.1.2. Термодинамические процессы в координатах *p-v*

При изучении термодинамических процессов особое значение представляют так называемые замкнутые (или круговые) процессы, при которых система, проходя через ряд последовательных состояний, возвращается к начальному состоянию. Круговой процесс называют также циклом.

Изменение параметра состояния в любом термодинамическом процессе не зависит от вида процесса, а целиком определяется начальным и конечным состояниями. Поэтому можно сказать, что любой параметр состояния является также функцией состояния. В дальнейшем будет рассмотрен еще ряд функций состояния, таких, как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др.

Следует отметить, что параметры (функции состояния) могут зависеть или не зависеть от массы системы. Параметры состояния, не зависящие от массы системы, называют интенсивными параметрами (давление, температура и др.). Параметры, значения которых пропорциональны массе системы, называют *аддитивными (или экстенсивными) параметрами* (объем, энергия, энтропия и др.).

1.6. Теплота и работа

Неотъемлемым свойством материи является движение; оно не уничтожаемо, как сама материя. Движение материи проявляется в разных формах, которые могут переходить одна в другую. Мерой движения материи является энергия.

Как показывают опыты, при протекании термодинамического процесса тела, участвующие в этом процессе, обмениваются между собой энергией. В результате энергия одних тел увеличивается, а других — уменьшается. Передача энергии в процессе от одного тела к другому может происходить двумя способами.

Первый способ передачи энергии реализуется при непосредственном контакте тел, имеющих различную температуру, путем обмена кинетической энергией между молекулами соприкасающихся тел, либо лучистым переносом внутренней энергии излучающих тел путем электромагнитных волн. При этом энергия передается от более нагретого тела к менее нагретому, т. е. от тела, имеющего большую среднюю кинетическую энергию молекул, к телу с меньшей средней кинетической энергией молекул. Количество энергии, переданной первым способом от одного тела к другому, называют *количеством теплоты*, а сам способ — *передачей энергии в форме теплоты*. Количество

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

энергии, полученное телом в форме теплоты, будем в дальнейшем называть *подведенной (сообщенной) теплотой*, а количество энергии, отданное телом в форме теплоты,— *отведенной (отнятой) теплотой*.

Теплота, так же как и любая энергия, выражается в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж). Принято обозначать произвольное количество теплоты Q, а удельное (отнесенное к 1 кг) — q. Подведенная теплота считается положительной, отведенная — отрицательной.

Второй способ передачи энергии связан с наличием силовых полей или внешнего давления. Для передачи энергии этим способом тело должно либо передвигаться в силовом поле, либо изменять свой объем под действием внешнего давления. Иначе говоря, передача энергии в этом случае происходит при условии перемещения всего тела или его части в пространстве.

Этот способ называется *передачей энергии в форме работы*, а количество переданной энергии в процессе — *работой*.

Количество энергии, полученное телом в форме работы, будем называть далее *совершенной над телом работой*, а отданную энергию в форме работы — *затраченной телом работой*. Работа также выражается в джоулях или килоджоулях. Затраченная телом работа считается положительной, а совершенная над телом работа — отрицательной.

Произвольное количество энергии, переданное в форме работы, обозначают L, а удельное — l.

В общем случае передача энергии в форме теплоты и в форме работы может происходить ***одновременно***. При этом важно отметить, что в различных термодинамических процессах в зависимости от условий их протекания количество теплоты и работа различны.

Следовательно, *теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от одних тел материального мира к другим.*

Работа представляет собой *макрофизическую* форму передачи энергии, а теплота есть совокупность *микрофизических* процессов, поскольку передача энергии этим способом происходит на молекулярном уровне без видимого движения тел, например изменение скоростей движения молекул и обмен энергии при их соударениях, излучение квантов света, глубокие изменения самой структуры молекул и атомов и т. д. Все эти изменения энергии, не поддающиеся непосредственному наблюдению в обычных условиях, проявляются в наших ощущениях в форме теплоты. Количество теплоты и работа являются мерами энергии, переданной телам в форме работы и в форме теплоты.

Количество теплоты, полученное телом, и работа, произведенная телом, зависят от условий перехода тела из начального в конечное состояние, т.е. зависят от ***характера процесса***. Понятие «*теплота и работа*» возникает только в связи с протекающим термодинамическим процессом. Если нет процесса, то нет теплоты и работы. Поэтому нельзя говорить о запасе теплоты и работы в каком-либо теле.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Отсюда можно сделать вывод, что ни элементарная работа δL, ни элементарная теплота δQ не являются полными дифференциалами параметров состояния и их нельзя называть приращением количества теплоты и работы. Величины δQ и δL есть только бесконечно малые количества теплоты и работы, участвующие и элементарном процессе. Поэтому для конечного процесса нельзя писать

$$\int_1^2 \delta Q = Q_2 - Q_1 \text{ и } \int_1^2 \delta L = L_2 - L_1 .$$

Последние два интеграла могут быть взяты только тогда, когда будут заданы частные признаки между состояниями *1-2*, т. е. условия протекания, процесса. Поэтому операцию интегрирования можно обозначать только следующим образом:

$$\int_1^2 \delta Q = Q_{1-2} \text{ и } \int_1^2 \delta L = L_{1-2} . \qquad (1.10)$$

Таким образом, в термодинамическом процессе изменения состояния *теплота и работа представляют собой два единственно возможных способа передачи энергии от одного тела к другому*.

1.7. Термодинамическое равновесие

Если состояние всех тел, входящих в термодинамическую систему, длительное время не изменяется, то говорят, что система находится в ***термодинамическом равновесии***.

Если в термодинамической системе, не имеющей теплоизолированных и абсолютно жестких перегородок, тела или части тел находятся не в одинаковом состоянии, то по истечении некоторого времени (рано или поздно) в системе наступит состояние *устойчивого термодинамического равновесия*.

При термодинамическом равновесии передача теплоты от одних тел системы к другим и механическое перемещение отдельных частей системы относительно друг друга отсутствуют, т. е. имеет место ***тепловое и механическое равновесие***.

При термодинамическом равновесии давление и температура всех тел, составляющих систему, будут равны температуре и давлению окружающей среды. С изменением внешних условий окружающей среды будет изменяться и состояние системы, и это изменение наблюдается до тех пор, пока не наступит равенство давлений и температур окружающей среды и системы, т. е. не наступит ***устойчивое равновесие***.

Без внешнего влияния (самопроизвольно) выйти из состояния равновесия система не может.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.8. Условие полного дифференциала

В термодинамике часто встречаются выражения следующего вида:

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy\,. \tag{1.11}$$

Выражение (1.11) может быть или просто суммой двух бесконечно малых величин, или полным дифференциалом некоторой функции $z = f(x, y)$. Если *dz* является полным дифференциалом, то должно выполняться следующее условие:

$$\left(\partial M / \partial y\right)_x = \left(\partial N / \partial x\right)_y\,. \tag{1.12}$$

Действительно, если $z = z(x, y)$ — функция состояния, то ее полный дифференциал:

$$dz = \left(\partial z / \partial x\right)_y dx + \left(\partial z / \partial y\right)_x dy\,. \tag{1.13}$$

В этом уравнении

$$M = \left(\partial z / \partial x\right)_y;\ N = \left(\partial z / \partial y\right)_x\,. \tag{1.14}$$

В выражениях (1.14), дифференцируя *M* по *y*, а *N* по *x*, получаем:

$$\left(\partial M / \partial y\right)_x = \partial^2 z / \partial x \partial y;\ \left(\partial N / \partial x\right)_y = \partial^2 z / \partial y \partial x\,. \tag{1.15}$$

Так как значение производной не зависит от порядка дифференцирования, то:

$$\left(\partial M / \partial y\right)_x = \left(\partial N / \partial x\right)_y\,. \tag{1.16}$$

Так как выражение (1.16) отвечает условию (1.12), то *dz* является полным дифференциалом некоторой функции *z* от *x* и *y*.

Если *dz* в уравнении (1.11) является полным дифференциалом функции $z(x, y)$, то значение интеграла от *dz* не зависит от пути интегрирования и определяется только начальными и конечными значениями параметров точек процесса, т. е. не зависит от способа перехода от начальной к конечной точке:

$$\int_1^2 dz = \int_1^2 df(x, y) \text{ или } z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)\,. \tag{1.17}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Отсюда следует, что если подынтегральная величина является полным дифференциалом некоторой функции, то интеграл, взятый по замкнутому контуру,

$$\oint dz = 0 . \qquad (1.18)$$

Из этого вытекает обратное следствие: если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральная величина есть полный дифференциал некоторой функции *x* и *y*.

В термодинамике также широко применяют формулы частных производных некоторых термодинамических параметров, которые выводят методом сравнения коэффициентов двух тождественных уравнений полного дифференциала одной и той же функции.

Этот метод заключается в том, что исходя из различных положений, составляются тождественные уравнения полного дифференциала той или иной термодинамической функции при одних и тех же независимых переменных, например:

$$dz = M_1 dx + N_1 dy; dz = M_2 dx + N_2 dy .$$

С учетом этих уравнений можно написать вспомогательные равенства $M_1 = M_2$ и $N_1 = N_2$, из которых и находят определяемые термодинамические величины и формулы.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

2.1. Основные законы идеальных газов

Молекулярно-кинетическая теория наиболее глубоко и полно разработана применительно к газам, так как их свойства значительно проще свойств жидкости и твердых тел.

Идеальными газами называют такие, которые полностью подчиняются законам *Бойля—Мариотта* и *Гей-Люссака*. В идеальных газах отсутствуют силы взаимного притяжения и отталкивания между молекулами, а объем самих молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом газа, т.е. молекулы принимаются за материальные точки.

Все реальные газы при высоких температурах и малых давлениях почти полностью подходят под понятие «***идеальный газ***» и практически по свойствам не отличаются от него. Состояние идеального газа — это предельное состояние реального газа, когда давление стремится к нулю ($p \to 0$).

Введение понятия об идеальном газе позволило составить простые математические зависимости между величинами, характеризующими состояние

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

тела, и на основе законов для идеальных газов создать стройную теорию термодинамических процессов.

Закон Бойля — Мариотта устанавливает зависимость между удельным объемом и абсолютным давлением идеального газа в процессе при постоянной температуре. Этот закон был открыт опытным путем английским физиком *Бойлем* в 1664 г. и независимо от него французским химиком *Мариоттом* в 1676 г.

Закон Бойля — Мариотта гласит: ***при постоянной температуре объем, занимаемый идеальным газом, изменяется обратно пропорционально его давлению***:

$$v_1/v_2 = p_2/p_1, \qquad (2.1)$$

или при постоянной температуре произведение удельного объема на давление есть величина постоянная: $p_1v_1 = p_2v_2 = const$.

Графически в системе координат *p-v* закон Бойля — Мариотта изображается равнобокой гиперболой (рис. 1.2). Эта кривая получила название изотермы, а процесс, протекающий при постоянной температуре, называется *изотермическим*.

Закон Гей-Люссака устанавливает зависимость между удельным объемом и абсолютной температурой при постоянном давлении. Этот закон был открыт экспериментальным путем французским физиком Жозефом Луи Гей-Люссаком в 1802 г.

Закон Гей-Люссака гласит: ***при постоянном давлении объемы одного и того же количества идеального газа изменяются прямо пропорционально абсолютным температурам***:

$$v_1/v_2 = T_1/T_2. \qquad (2.2)$$

В системе координат *p-v* закон Гей-Люссака изображается прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 1.2). Эту прямую называют *изобарой*, а сам процесс — *изобарным* или процессом, протекающим при постоянном давлении.

2.2. Уравнение состояния идеальных газов

Как выше указывалось, основные параметры состояния (давление, удельный объем и абсолютная температура) однородного тела зависят один от другого и взаимно связаны математическим уравнением вида $F(p,v,T)=0$, которое называют *уравнением состояния*.

Это уравнение справедливо как для реальных, так и идеальных газов. Однако ввиду больших принципиальных трудностей до сих пор не удалось создать универсального уравнения для реальных газов, которое охватывало

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

бы все области изменения их состояний. Наиболее простое уравнение состояния может быть получено для идеального газа.

Из молекулярно-кинетической теории следует, что абсолютное давление газа численно равно $^2/_3$ средней кинетической энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема:

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{n}{v} \cdot \frac{m\overline{w}^2}{2}, \qquad (2.3)$$

где n — число молекул в удельном объеме; v — удельный объем газа; m— масса молекулы; $\overline{w}$ —средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул - $\overline{w} = \sqrt{\frac{w_1^2 + w_2^2 + ... + w_n^2}{n}}$, [м/с]; $\frac{m\overline{w}^2}{2}$ — средняя кинетическая энергия молекулы.

Молекулярно-кинетическая теория газов устанавливает ***прямую пропорциональность между средней кинетической энергией молекул и абсолютной температурой***: $\frac{m\overline{w}^2}{2} = BT$, где T — абсолютная температура; B — коэффициент пропорциональности. С учетом последнего равенства уравнение (2.3) можно переписать в виде

$$pv = 2nBT/3. \qquad (2.4)$$

Если уравнение (2.4) отнести к двум состояниям газа, то для каждого из них получаем $p_1v_1 = 2nBT_1/3$ или $p_2v_2 = 2nBT_2/3$.

Почленное деление этих уравнений приводит к следующему соотношению:

$$p_1v_1 / T_1 = p_2v_2 / T_2. \qquad (2.5)$$

Зависимость (2.5) между параметрами может быть получена также из совместного рассмотрения законов *Бойля — Мариотта* и *Гей-Люссака*, поэтому часто эту зависимость называют ***объединенным законом Бойля — Мариотта и Гей-Люссака***.

Выражение (2.5) показывает, что произведение удельного объема идеального газа на давление, деленное на абсолютную температуру, для любого равновесного состояния есть величина постоянная:

$$pv/T = const. \qquad (2.6)$$

Постоянную величину обозначают R и называют ***удельной газовой постоянной***:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$pv/T = R\text{, или } pv = RT\text{.} \qquad (2.7)$$

Уравнение (2.7) называют ***термическим уравнением состояния идеальных газов или характеристическим уравнением***[1]. Уравнение состояния идеальных газов было выведено французским физиком *Клапейроном* в 1834 г. и поэтому названо его именем.

Для произвольного количества газа с массой m (кг) уравнение состояния имеет вид

$$pV = mRT\text{,} \qquad (2.8)$$

где p — давление газа, Па; V—объем произвольного количества газа, м^3; m— масса газа, кг; T — абсолютная температура газа, К.

Удельная газовая постоянная R представляет собой физическую постоянную, которая для каждого газа принимает вполне определенное значение, зависящее от природы газа и не зависящее от его состояния.

Выясним физический смысл удельной газовой постоянной. Напишем уравнение *Клапейрона* для первого состояния:

$$pV_1 = mRT_1\text{,}$$

для второго состояния при том же давлении

$$pV_2 = mRT_2\text{.}$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$p(V_2 - V_1) = mR(T_2 - T_1)\text{,}$$

откуда

$$R = [p(V_2 - V_1)]/[m(T_2 - T_1)]\text{.}$$

Числитель правой части представляет собой работу газа в процессе при постоянном давлении. Если разность температур $(T_2 - T_1)$ равна *1°*, а масса газа равна *1* кг, то ***удельная газовая постоянная есть работа в джоулях 1 кг газа в процессе при постоянном давлении и при изменении температуры на 1°***.

Удельная газовая постоянная имеет следующую единицу:

[1] Оно однозначно связывает между собой параметры p, v и T.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$R = \frac{[p(V_2 - V_1)]}{[m(T_2 - T_1)]} = \frac{Н / м^2 \cdot м^3}{кг \cdot К} = \frac{Н \cdot м}{кг \cdot К} = \frac{Дж}{кг \cdot К}.$$

Уравнение *Клапейрона* в таком виде справедливо только для идеальных газов. Однако это уравнение с достаточной для практики точностью можно применять и для реальных газов, имеющих низкое давление и высокую температуру.

2.3. Универсальное уравнение состояния идеального газа

Итальянский ученый *Авогадро* в 1811 г. доказал, что ***при одинаковых температурах и давлениях в равных объемах различных идеальных газов содержится одинаковое количество молекул***. Из закона *Авогадро* вытекает, что плотности газов, находящихся при одинаковых температурах и давлениях, прямо пропорциональны их молярным массам:

$$\rho_1/\rho_2 = M_1/M_2, \qquad (2.9)$$

где M_1, M_2 — молярные массы газов.

Молярной массой газа (вещества) *называется отношение массы m системы к количеству газа (вещества) υ этой системы*:

$$M = m/\upsilon. \qquad (2.10)$$

Если в этой формуле $m = 1$ кг, $\upsilon = 1$ моль, то единица молярной массы $[M] = 1кг / 1моль = 1кг / моль$.

Отношение плотностей газов в уравнении (2.9) можно заменить обратным отношением удельных объемов. Тогда $v_2/v_1 = M_1/M_2$, откуда $v_1M_1 = v_2M_2$.

Это соотношение показывает, что ***при одинаковых физических условиях произведение удельного объема газа на его молярную массу есть величина постоянная и не зависит от природы газа***:

$$v \cdot M = idem. \qquad (2.11)$$

Произведение $v \cdot M$ есть объем *1* моль идеального газа, а уравнение (2.11) показывает, что ***молярные объемы всех газов при равных температурах и давлениях одинаковы***.

Напишем уравнение состояния для *1* моль газа:

$$pV_\mu = MRT, \qquad (2.12)$$

откуда

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$MR = R_\mu = pV_\mu / T .$$

Произведение $M \cdot R$ называют *универсальной (молярной) газовой постоянной.*

Универсальная газовая постоянная R_μ есть работа 1 моль идеального газа в процессе при постоянном давлении и при изменении температуры на 1°.

При так называемых нормальных физических условиях (давлении *101 325* Па и температуре *273,15* К) объем *1* моль газа равен $22{,}4143 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль, а универсальная газовая постоянная оказывается равной

$$R_\mu = \frac{101325 \cdot 22{,}4143 \cdot 10^{-3}}{273{,}15} = 8{,}314 \text{ [Дж/(моль·К)].}$$

Универсальное уравнение состояния, отнесенное к *1* моль газа, имеет следующий вид:

$$pV_\mu = 8{,}314 \cdot T . \qquad (2.13)$$

Таблица 2.1

Физические постоянные газов

Газ	Химическая формула	Относительная молекулярная масса	Удельная газовая постоянная R, Дж/(кг·К)	Плотность газа при нормальных физических условиях, кг/м^3
Кислород	O_2	32	259,8	1,429
Водород	H_2	2,016	4124,3	0,090
Азот	N	28,02	296,8	1,250
Окись углерода	CO	28	296,8	1,250
Воздух	-	28,96	287,0	1,293
Углекислый газ	CO_2	44	189,0	1,977
Водяной пар	H_2O	18,016	461,6	0,804
Гелий	He	4,003	2077,2	0,178
Аргон	Ar	39,944	208,2	1,784
Аммиак	NH_3	17,031	488,2	0,771

Уравнение (2.13) называют уравнением состояния *Клапейрона — Менделеева*, так как оно впервые было предложено Д. И. *Менделеевым* в 1874 г. Уравнение *Клапейрона — Менделеева* является наиболее общим для идеальных газов, так как связывает три закона идеальных газов (*Гей-Люссака, Бойля — Мариотта и Авогадро*) и включает в себя универсальную газовую постоянную, не зависящую от природы газа.

Зная универсальную газовую постоянную R_μ, можно подсчитать известное уже нам значение R:

$R = 8{,}314/M$.

Физические постоянные некоторых газов приведены в табл. 2.1.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Из уравнения состояния (2.7) можно установить некоторые важные зависимости между термодинамическими параметрами. Для идеального газа частные производные основных параметров состояния принимают следующий вид: дифференцируем $pv = RT$, получаем $pdv + vdp = RdT;$ при $p = const \rightarrow (\partial v / \partial T)_p = R / p;$ при $v = const \rightarrow (\partial p / \partial T)_v = R / v;$ при $T = const \rightarrow (\partial v / \partial p)_T = -RT / p^2$ и $(\partial p / \partial v)_T = -RT / v^2$. Произведение частных производных для идеального газа превращается в *—1*:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -\frac{R}{p} \cdot \frac{v}{R} \cdot \frac{RT}{v^2} = -1. \qquad (2.14)$$

3. СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

3.1. Основные свойства газовых смесей

В технике очень часто приходится иметь дело с газообразными веществами, близкими по свойствам к идеальным газам и представляющими механическую смесь отдельных газов, например, доменный и светильный газ, отходящие газы из котельных установок, двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей и других тепловых установок. Воздух также представляет собой газовую смесь, состоящую из азота, кислорода, углекислого газа, водяных паров и одноатомных газов. Поэтому для решения практических задач необходимо уметь определять основные параметры газовой смеси.

Под газовой смесью понимается смесь отдельных газов, не вступающих между собой ни в какие химические реакции. Каждый газ в смеси независимо от других газов полностью сохраняет все свои свойства и ведет себя так, как если бы он один занимал весь объем смеси. Молекулы газа создают давление на стенки сосуда, которое называется парциальным (частичным). Будем считать, что каждый отдельный газ, входящий в смесь, подчиняется уравнению состояния *Клапейрона*, т. е. является идеальным газом.

Газовая смесь идеальных газов подчиняется закону ***Дальтона***, который гласит: ***общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих смесь***:

$$p = p_1 + p_2 + ... + p_n = \sum_1^n p_i \,, \qquad (3.1)$$

где $p_1, p_2, ..., p_n$ — парциальные давления.

Парциальное давление *— это давление, которое имел бы каждый газ, входящий в состав смеси, если бы этот газ находился один в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси*.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Параметры газовой смеси могут быть вычислены по уравнению *Клапейрона* $pV = mRT$, где все величины, входящие в уравнение, относятся к смеси газов. Мы заменяем газовую смесь каким-то газом, имеющим газовую постоянную и молекулярную массу такую же, как смесь.

При дальнейшем изложении этой лекции все величины без нижних индексов будем относить к газовым смесям, а величины с нижними индексами — к отдельным газам.

Таким образом, отметим два основных свойства смеси газов. ***Первое свойство***: в газовой смеси температура всех газов одинакова, объем, занимаемый каждым газом, равен предоставляемому объему. ***Второе свойство*** смеси газов: при одинаковой температуре во всей массе газа по уравнению $\frac{m\overline{w}^2}{2} = BT$ - (кинетическая энергия прямо пропорциональна абсолютной температуре) кинетическая энергия всех молекул одинакова (или кинетическая энергия газов входящих в смесь одинакова). Т.е. каждый входящий в смесь газ ведет себя так, как будто других газов в смеси нет, он распространяется по всему объему и производит соответствующее давление на стенки.

3.2. Способы задания смеси газов

Газовая смесь может быть задана ***массовыми, объемными и молярными долями***.

Массовой долей *называется отношение массы каждого газа к общей массе смеси:*

$$g_1 = m_1/m;\ g_2 = m_2/m;...;\ g_n = m_n/m\,, \tag{3.2}$$

где $g_1, g_2, ..., g_n$ — массовые доли; $m_1, m_2, ..., m_n$ — масса каждого газа; m — масса всей смеси.

Сумма массовых долей равна единице:

$$g_1 + g_2 + ...g_n = \sum_1^n g_i = 1\,. \tag{3.3}$$

Сумма масс всех газов равна массе смеси:

$$m_1 + m_2 + ... + m_n = \sum_1^n m_i = m\,. \tag{3.4}$$

Объемной долей *называется отношение парциального (приведенного) объема каждого газа к общему объему смеси газов*:

$$r_1 = V_1 / V;\ r_2 = V_2 / V;...;\ r_n = V_n / V\,, \tag{3.5}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

где $r_1,r_2,...,r_n$ — объемные доли; $V_1,V_2,...,V_n$ — парциальные (приведенные) объемы каждого газа; V — объем смеси газов.

Парциальным объемом газа *называется объем, который занимал бы этот газ, если бы его температура и давление равнялись температуре и давлению смеси газов.*

Парциальный объем каждого газа можно определить по закону *Бойля — Мариотта.* При постоянной температуре имеем:

$$V_1 = p_1V / p; V_2 = p_2V / p; ...; V_n = p_nV / p\,. \qquad (3.6)$$

Сложив уравнения, получим

$$V_1 + V_2 + ... + V_n = \sum_1^n V_i = V\,. \qquad (3.7)$$

Сумма парциальных объемов газов, составляющих смесь, равна объему смеси газов.

Сумма объемных долей равна единице:

$$r_1 + r_2 + ... + r_n = \sum_1^n r_i = 1\,. \qquad (3.8)$$

Задание смеси ***молярными долями*** равнозначно заданию её объемными долями.

Действительно, если молярной долей назвать отношение количества вещества каждого газа υ_i к количеству вещества смеси газов, то, учитывая, что $M_i = m_i / \upsilon_i$ и $M = m / \upsilon$, можно написать:

$$\frac{\upsilon_i}{\upsilon} = \frac{m_i}{m} \cdot \frac{M}{M_i} = \frac{\rho_i \cdot V_i \cdot M}{\rho \cdot V \cdot M_i}\,. \qquad (3.9)$$

Из закона Авогадро следует, что при одинаковых давлениях и температурах $\rho_i / \rho = M_i / M$. Тогда окончательно

$$\upsilon_i / \upsilon = V_i / V = r_i\,. \qquad (3.10)$$

Соотношения между массовыми и объемными долями. Между удельными объемами, плотностями, молярными массами и удельными газовыми постоянными какого-нибудь газа и всей смеси в целом на основании закона *Авогадро* и уравнения *Клапейрона — Менделеева* существует следующая зависимость:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\rho_i / \rho = v_i / v = M_i / M = R / R_i, \qquad (3.11)$$

где ρ_i — плотность каждого газа; ρ — плотность смеси газов; M_i — молярная масса каждого газа; M — молярная масса смеси газов.

Можно записать также, что

$$g_i = m_i/m = \rho_i V_i/\rho V = (\rho_i/\rho) r_i. \qquad (3.12)$$

Последние два соотношения позволяют составить несколько уравнений, связывающих массовые и объемные доли:

$$g_i = (v/v_i) r_i = (M_i / M) r_i = (R / R_i) r_i; \qquad (3.13)$$

$$r_i = (\rho / \rho_i) g_i = (v_i / v) g_i = (R_i / R) g_i = (M / M_i) g_i. \qquad (3.14)$$

3.3. Газовая постоянная смеси газов

Смесь газов подчиняется уравнению состояния $pV = mRT$ и $R = pV / mT$.

Из уравнения (3.14) $r_i = g_i (R_i / R)$ и $\sum r_i = \sum g_i (R_i / R) = 1$, откуда

$$R = \sum g_i R_i = g_1 R_1 + g_2 R_2 + ... + g_n R_n. \qquad (3.15)$$

Удельная газовая постоянная смеси газов равна сумме произведений массовых долей каждого газа на его удельную газовую постоянную.

Другое уравнение для определения удельной газовой постоянной смеси:

$$R = \sum g_i R_i = 8314{,}2 (g_1 / M_1 + g_2 / M_2 + ... + g_n M_n). \qquad (3.16)$$

Газовую постоянную смеси можно определить по известной молярной массе смеси:

$$R = 8{,}314 / M. \qquad (3.17)$$

Если дан объемный состав смеси, то из (3.13)

$$g_i = (R_i / R) r_i \text{ и } \sum g_i = R \sum (r_i / R_i) = 1. \qquad (3.18)$$

Тогда

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$R = \frac{1}{\sum(r_i / R_i)} = \frac{1}{(r_1 / R_1 + r_2 / R_2 + ... + r_n / R_n)}. \qquad (3.19)$$

3.4. Средняя молярная масса смеси газов

Средняя молярная масса представляет собой условную величину и относится к такому однородному газу, у которого число молекул и общая масса равны числу молекул и массе смеси газов.

Если известна величина удельной газовой постоянной смеси, то

$$M = 8314{,}2 / R \qquad (3.20)$$

и

$$M = 8314{,}2 / (g_1 R_1 + g_2 R_2 + ... g_n R_n). \qquad (3.21)$$

Заменяя удельные газовые постоянные R_1, R_2, ..., R_n их значениями из уравнения *Клапейрона*, получаем выражение для средней молярной массы, если смесь задана массовыми долями:

$$M = 1 / (g_1 / M_1 + g_2 / M_2 + ... + g_n / M_n). \qquad (3.22)$$

Если смесь задана объемными долями, то, как следует из уравнения (3.19),

$$R = 1 / \sum r_i R_i = 8314{,}2 / \sum r_i M_i . \qquad (3.23)$$

Поскольку $R = 8314{,}2 / M$, то

$$M = \sum r_i M_i = r_1 M_1 + r_2 M_2 + ... + r_n M_n . \qquad (3.24)$$

Средняя молярная масса смеси газов равна сумме произведений объемных долей на молярные массы отдельных газов, составляющих, смесь.

3.5. Парциальные давления

Парциальное давление газа может быть определено через *массовые доли* из уравнения *Клапейрона*, если известны основные параметры газа:

$$p_i = \frac{m_i R_i T}{V} = p \frac{m_i R_i}{mR} = p \cdot g_i \cdot \frac{R_i}{R} = p \cdot g_i \cdot \frac{M}{M_i}. \qquad (3.25)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для нахождения парциального давления каждого газа при задании смеси объемными долями можно воспользоваться законом *Бойля—Мариотта*, из которого следует, что при постоянной температуре

$$p_i V = pV_i \text{ и } p_i = pV_i / V = r_i \cdot p \qquad (3.26)$$

Парциальное давление каждого газа равно произведению общего давления смеси газов на его объемную долю.

Уравнением (3.26) обычно пользуются при технических расчетах и при испытаниях тепловых установок. Объемные доли газов определяют специальными аппаратами — газоанализаторами.

4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

4.1. Свойства реальных газов

Реальные газы отличаются от идеальных газов тем, что молекулы этих газов имеют конечные собственные объемы и связаны между собой силами взаимодействия, имеющими электромагнитную и квантовую природу. Эти силы существуют между любыми молекулами при любых условиях и уменьшаются с увеличением расстояния между молекулами. При сближении молекул на малые расстояния силы притяжения резко уменьшаются и переходят в силы отталкивания, достигающие очень больших значений.

Из-за наличия сил взаимодействия между молекулами и конечности их объема законы идеальных газов ни при каких условиях не могут быть строго применимы к реальным газам.

При практических расчетах различных свойств реальных газов находит широкое применение отношение $pV/RT = C$, которое получило название ***коэффициента сжимаемости***

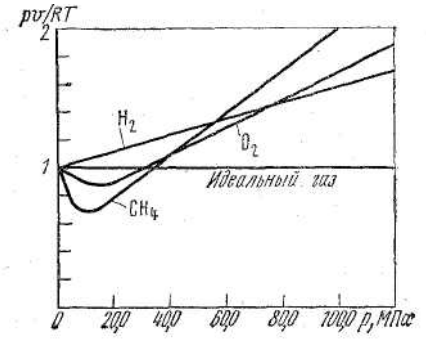


Рис.4.1. Зависимость C от давления при температуре $t = 0$°С для некоторых газов

Так как для идеальных газов при любых условиях $pV = RT$ и $C = 1$, то ***коэффициент сжимаемости выражает отклонение свойств реального газа от свойств идеального***. Значение C для реальных газов в зависимости от давления и температуры может быть больше и меньше единицы, и только при очень малых давлениях и высоких температурах оно практически равно единице.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

На рис. 4.1 показана зависимость C от давления при температуре $t = 0$°С для некоторых газов. *Повышение давления и понижение температуры, увеличение концентрации молекул газа и уменьшение расстояния между ними усиливает отклонения свойств реального от свойств идеального газа*. Из уравнения *Клапейрона — Менделеева* следует, что при любой постоянной температуре зависимость $p \cdot v$ от p должна изображаться прямой, параллельной оси давления. В действительности изотермы всех газов представляют собой кривые даже в области не очень высоких давлений, а при давлениях от *20* МПа и выше кривые довольно круто поднимаются вверх.

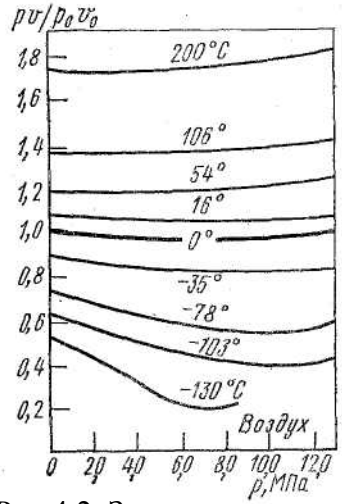


Рис.4.2. Зависимость отношения $pv / p_0 v_0$ от давления для воздуха

Из рис. 4.2 для воздуха видно, что в области малых давлений, когда $p \to 0$, отношение $pv / p_0 v_0$ стремится к конечному пределу[2]: $pv / p_0 v_0 = const$. Из этого следует, что при малых p и больших v произведение $p \cdot v$ изменяется очень мало и остается почти постоянным. Следовательно, чем больше разрежение, тем с большей точностью удовлетворяется уравнение *Клапейрона — Менделеева* для любого реального газа.

Температура, соответствующая изотерме с точкой минимума на оси ординат ($p = 0$), называется ***температурой Бойля***. Изотерма, начинающаяся в точке *Бойля*, на некотором протяжении будет прямой, параллельной оси абсцисс, т. е. здесь точно соблюдается закон $pv / p_0 v_0 = const$. Все изотермы, начинающиеся выше температуры *Бойля*, имеют вид восходящих кривых. Для воздуха температура *Бойля* равна *54*°С.

Таким образом, свойства реальных газов как в количественном, так и качественном отношениях значительно отличаются от свойств идеальных газов. Поэтому все результаты, полученные для реальных газов на основе законов идеальных газов, нужно рассматривать как приближенные и справедливые при очень больших разрежениях ($p \to 0$).

Отличие свойств любого реального газа от свойств идеального заставило ученых разрабатывать новые уравнения состояния, которые связывали бы значения p, v и T и давали бы возможность рассчитывать некоторые свойства газов для разных условий, не прибегая к дорогостоящим, не всегда доступным прямым измерениям.

За последние *100* лет было предложено значительное число различных уравнений состояния реальных газов, но ни одно из них не решает проблему для общего случая.

Развитие кинетической теории газов позволило установить точное уравнение[3] состояния реальных газов в таком виде:

---

[2] Здесь p_0 и v_0 — давление и удельный объем воздуха при нормальных физических условиях, а отношение $pv / p_0 v_0$ — так называемое ***число Амага.***

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$p \cdot v = RT\left[1 - \sum_{\upsilon=1}^{\infty} \frac{\upsilon}{\upsilon+1} \cdot \frac{B_\upsilon}{v^\upsilon}\right]. \qquad (4.1)$$

В этом уравнении (4.1) коэффициенты B_υ при степенях $1/v$ в правой части уравнения, называемые ***вириальными коэффициентами***, выражаются через потенциальную энергию взаимодействия молекул данного газа и температуру T, а $\upsilon = 2, 3, 4, \ldots$ — порядковый номер вириального коэффициента.

Однако полученное уравнение в общем виде не может быть использовано для непосредственных расчётов реальных газов.

В отдельных частных случаях известен закон изменения потенциальной энергии взаимодействия между двумя молекулами. В зависимости от расстояния между ними (так называемая потенциальная кривая) и при наличии определенного количества экспериментальных данных, может быть получено расчетное уравнение того или иного реального газа в довольно широком диапазоне изменения параметров. Из-за сложности вычисления вириальных коэффициентов обычно ограничиваются расчетом первых двух из них. Тогда расчетное уравнение имеет такой вид:

$$p \cdot v = RT\left(1 - A/v - B/v^2\right), \qquad (4.2)$$

где A и B — первый и второй вириальные коэффициенты, являющиеся функцией только температуры.

В настоящее время уравнения подобного вида получили широкое распространение при расчете свойств многих реальных газов.

Наиболее простым и качественно верно отражающим поведение реального газа является уравнение ***Ван-дер-Ваальса***, которое получается как частный случай из общего уравнения состояния ***Майера — Боголюбова***, если пренебречь в правой части всеми членами, содержащими $1/v$ во второй степени и выше.

4.2. Уравнение состояния *Ван-дер-Ваальса*

Уравнение состояния ***Ван-дер-Ваальса*** является одной из первых попыток аналитически описать свойства реальных газов. Это уравнение наглядно показывает качественные особенности реальных газов и их отличие от идеальных.

Как уже отмечалось, реальные газы отличаются от идеальных наличием сил взаимодействия между молекулами и объемом самих молекул. Силы взаимодействия очень велики у твердых и жидких тел и достаточно велики у газов, близких к переходу от газообразного в жидкое состояние.

---

[3] Уравнение получено ***Боголюбовым и Майером*** и поэтому носит их имя.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Следовательно, чем дальше состояние газа находится от области перехода в жидкость, и чем больше расстояние между молекулами, тем меньше силы взаимодействия между ними и тем ближе состояние реального газа к идеальному. И наоборот, чем ближе состояние газа к области жидкости, тем силы взаимодействия больше и тем значительнее его отклонение от свойств идеального газа. Таким образом, при изучении свойств реальных газов необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами и объем самих молекул.

В первом приближении *Ван-дер-Ваальс* ввел в свое уравнение две поправки, которые учитывают отклонение реального газа от идеального.

Рассмотрим ***первую поправку, зависящую от объема самих молекул***.

Уравнение *Клапейрона* можно представить в виде $v = RT/p$.

При увеличении давления объем *v* будет уменьшаться, и если $p \to \infty$, то $v \to 0$. Это полностью согласуется с определением идеального газа, в котором молекулы занимают бесконечно малый объем.

Если же рассматривать реальный газ, у которого молекулы занимают конечный объем $v_{мол}$[4], и учитывать объем зазоров между молекулами при их полной упаковке $v_{заз}$, то свободный объем для движения молекул будет равен $v - b$, где $b = v_{мол} + v_{заз}$.

Величина *b* — тот наименьший объем, до которого можно сжать газ.

При этих условиях уравнение *Клапейрон*а принимает другой вид:

$$v - b = RT/p . \qquad (4.3)$$

Если в полученной зависимости давление *p* увеличивается и стремится к ∞, то свободный объем $v - b$ стремится к нулю или $v \to b$, т. е. при $p \to \infty$ объем газа стремится к величине *b*, которая зависит от объема самих молекул. Для каждого газа величина *b* принимает определенное числовое значение.

Поскольку давление идеального газа по уравнению *Клапейрона* определяется как $p = RT/v$ и для реального газа — с учетом величины b: $p = RT/(v - b)$, то при одинаковой температуре давление в реальных газах будет больше.

Это объясняется тем, что у реального газа свободный объем будет меньше, чем у идеального газа, а, следовательно, будет меньше и длина свободного пробега молекул, что приведет к большему числу соударений молекул реального газа о стенки, т. е. к повышению давления.

Вторая поправка, вводимая в уравнение состояния, учитывает влияние сил взаимодействия между молекулами.

[4] При этом считается, что молекулы реального газа представляют собой недеформируемые шары.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В идеальном газе молекулы практически свободны в своем движении и удары о стенку сосуда ничем не ограничены, так как сил взаимодействия между молекулами не имеется.

В реальном газе при наличии сил взаимодействия между молекулами сила ударов о стенку сосуда будет меньше, вследствие того, что все молекулы у стенки сосуда притягиваются соседними молекулами внутрь сосуда. Следовательно, и давление, оказываемое реальным газом по сравнению с давлением идеального газа, будет меньше на величину Δp, которая представляет поправку на давление, учитывающую силы взаимодействия между молекулами. Эта поправка Δp прямо пропорциональна как числу притягиваемых, так и числу притягивающих молекул, или прямо пропорциональна квадрату плотности газа, или обратно пропорциональна квадрату его удельного объема:

$$\Delta p = a\rho^2 = a / v^2, \tag{4.4}$$

где a — коэффициент пропорциональности, принимающий для каждого газа определенное числовое значение, не зависящее от параметров состояния.

Вводя вторую поправку, получаем $p = RT/(v - b) - \Delta p$ или $p = RT/(v - b) - a / v^2$.

Отсюда ***уравнение Ван-дер-Ваальса*** принимает вид

$$\left(p + a / v^2\right)(v - b) = RT. \tag{4.5}$$

Это уравнение было опубликовано *Ван-дер-Ваальсом* в 1873 г.

Величину a/v^2 называют внутренним давлением; для жидкостей оно принимает очень большое значение (для воды при температуре 293 К $a/v^2 \approx$ *1080* МПа); для газов внутреннее давление сравнительно невелико и зависит от давления и температуры газа.

Уравнение *Ван-дер-Ваальса* качественно верно отображает поведение реальных веществ в жидком или газообразном состоянии. Однако для двухфазных состояний оно неприменимо.

Для *1* моль газа уравнение *Ван-дер-Ваальса* запишется так:

$$\left(p + a_м / v_м^2\right)(v_м - b_м) = 8{,}314 \cdot T. \tag{4.6}$$

Для реального газа, определяемого уравнением состояния *Ван-дер-Ваальса*, основные частные производные параметров принимают следующий вид:

$$\begin{gathered}\left(\partial p/\partial v\right)_T = -RT/(v - b)^2 + 2a / v^3; \\ \left(\partial v / \partial T\right)_p = R/\left(p - a / v^2 + 2ab / v^3\right); \\ \left(\partial T / \partial p\right)_v = (v - b)/R.\end{gathered} \tag{4.7}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.3. Анализ уравнения *Ван-дер-Ваальса*

Если в уравнении *Ван-дер-Ваальса* $\left(p + a/v^2\right)\left(v - b\right) = RT$ раскрыть скобки и расположить полученные величины по убывающим степеням *v*, то получим уравнение третьей степени относительно удельного объема газа:

$$pv^3 - \left(bp + RT\right)v^2 + av - ab = 0\,. \qquad (4.8)$$

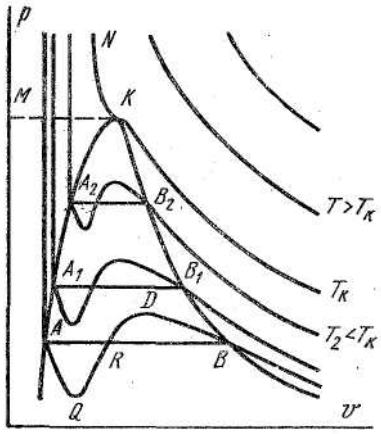


Рис.4.3. Изотермы, соответствующие уравнению *Ван-дер-Ваальса*

Как известно из математики, такое уравнение при заданных значениях *p* и *T* должно иметь три корня. При этом возможны три случая: 1) все три корня различны и действительны; 2) все три корня действительны и равны между собой и 3) один корень действительный и два мнимых (комплексных). В последнем случае, поскольку мнимые корни не имеют физического смысла, реальное значение имеет только один действительный корень.

Если на *p-v* диаграмме построить изотермы, соответствующие уравнению *Ван-дер-Ваальса*, то они будут иметь вид кривых, изображенных на рис. 4.3. Из рассмотрения этих кривых видно, что при сравнительно низких температурах они имеют в средней части волнообразный характер с максимумом и минимумом. При этом, чем выше температура, тем короче становится волнообразная часть изотермы. Прямая *AB*, пересекающая такого типа изотерму, дает три действительных значения удельного объема в точках *A*, *R* и *B*, т. е. эти изотермы соответствуют первому случаю решения уравнения *Ван-дер-Ваальса* (три различных действительных корня). Наибольший корень, равный удельному объему в точке *B*, относится к парообразному (газообразному) состоянию, а наименьший (в точке *A*) — к состоянию жидкости. Поскольку, как указывалось ранее, *уравнение Ван-дер-Ваальса* в принципе не может описывать двухфазных состояний, оно указывает (в виде волнообразной кривой) на непрерывный переход из жидкого состояния в парообразное при данной температуре. В действительности, как показывают многочисленные эксперименты, переход из жидкого состояния в парообразное всегда происходит через двухфазные состояния вещества, представляющие смесь жидкости и пара. При этом при данной температуре процесс перехода жидкости в пар происходит также и при неизменном давлении.

Практически для особо чистых веществ могут существовать участки волнообразной кривой *AQ* и *DB*. В первом случае имеют место неустойчивые состояния перегретой жидкости, а во втором — переохлажденного пара. Участок же кривой *QRD* вообще существовать не может, так как это проти-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

воречит условию термодинамической устойчивости, согласно которому для однородного вещества частная производная $(\partial p/\partial v)_T$ не может быть больше нуля.

Положение действительной линии процесса перехода из жидкости в пар изображено на рис. 4.3 прямой линией *AB*. При этом точка *A* соответствует состоянию кипящей жидкости, а точка *B* — состоянию так называемого сухого насыщенного пара, т. е. состоянию, в котором закончился процесс перехода из жидкости в пар.

Ветвь изотермы, расположенная правее точки *B*, соответствует состоянию перегретого пара при данной температуре.

При определенной температуре, называемой ***критической***, изотерма уравнения *Ван-дер-Ваальса* не будет иметь волнообразного участка. На этой изотерме есть точка перегиба, касательная к которой должна быть горизонтальной. Это соответствует второму случаю решения уравнения *Ван-дер-Ваальса*, когда все три корня действительны и равны между собой (рис. 4.3, точка *K*).

При температурах выше критической $(T > T_K)$ изотермы будут иметь монотонно спадающий характер, приближаясь по мере увеличения температуры к кривым вида гиперболы. При этих температурах имеет место третий случай решения уравнения *Ван-дер-Ваальса*, когда один корень действительный, а два мнимых. Если соединить все точки *A, A_1, A_2* и т. д., то получится кривая, на которой жидкость находится в состоянии кипения. Кривую *AK* называют ***пограничной кривой жидкости***. Соответственно кривая *BK*, называемая ***пограничной кривой пара***, представляет собой совокупность состояний сухого насыщенного пара. Таким образом, для реального вещества *p-v* диаграмму можно разбить на три характерные области:

1) область жидкого состояния, расположенную левее пограничной кривой жидкости;

2) область двухфазных состояний (влажного пара), расположенную между пограничными кривыми жидкости и пара;

3) область перегретого пара, расположенную правее пограничной кривой пара и выше критической точки.

Условно область жидкости ограничивают сверху линией *KM*, представляющей собой критическую изобару (линию постоянного давления, равного критическому).

В 1869 г. *Эндрюс* впервые, на основании проведенных им экспериментов по изотермному сжатию углекислоты, построил *p-v* диаграмму для реального вещества и показал в ней характерные линии и области. Поэтому часто *p-v* диаграмму реального вещества называют ***диаграммой Эндрюса***.

Остановимся несколько подробнее на понятии критического состояния вещества.

Критическое состояние вещества впервые было открыто Д. И. Менделеевым в 1861 г. Критическую температуру Д. И. Менделеев назвал абсолютной температурой кипения, при которой поверхностное натяжение в

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

жидкости становится равным нулю, т. е. исчезает различие между жидкостью и парообразным состоянием вещества (насыщенным паром).

Д. И. Менделеев дал следующее определение: «***Абсолютной температурой кипения я называю такую температуру, при которой частицы жидкости теряют свое сцепление (поднятие в капиллярной трубке равно нулю, скрытое тепло равно нулю) и при которой жидкость, несмотря ни на какое давление и объем, вся превращается в пар***». Многочисленные опыты с реальными газами полностью подтвердили существование критической точки, в которой исчезает различие между газообразной и жидкой фазами.

Из анализа уравнения *Ван-дер-Ваальса* применительно к критическому состоянию можно получить выражение критических параметров через константы уравнения *a* и *b*, или же определить константы *a* и *b* при известных критических параметрах.

Учитывая, что уравнение *Ван-дер-Ваальса* только качественно верно описывает поведение реальных веществ, константы *a* и *b* обычно вычисляют на основании экспериментальных данных.

Исходным положением для получения зависимости между критическими параметрами и константами уравнения *Ван-дер-Ваальса* является то, что в критической точке изотерма имеет перегиб и касательная в точке перегиба горизонтальна. Из этих условий вытекает, что первая частная производная от давления по объему при постоянной температуре $\left(\partial p/\partial v\right)_{T_K}$, а также вторая производная $\left(\partial^2 p/\partial v^2\right)_{T_K}$ в этой точке должны быть равны нулю.

Тогда

$$\left(\partial p/\partial v\right)_{T\,K} = -RT_K/\left(v_K - b\right)^2 + 2a/v_K^3 = 0, \tag{4.9}$$

$$\left(\partial^2 p/\partial v^2\right)_{T_K} = 2RT_K/\left(v_K - b\right)^3 - 6a/v_K^4 = 0, \tag{4.10}$$

где T_K и v_K — температура и удельный объем в критической точке.

Из уравнения (4.9) получаем:

$$RT_K/\left(v_K - b\right)^2 = 2a/v_K^3, \tag{4.11}$$

а из уравнения (4.10) следует

$$2RT_K/\left(v_K - b\right)^3 = 6a/v_K^4. \tag{4.12}$$

После преобразований уравнений (4.11) и (4.12) имеем

$$v_K = 3b. \tag{4.13}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Подставив значение v_K в уравнение (4.9), получим

$$T_K = 8a / 27Rb. \tag{4.14}$$

Из уравнения *Ван-дер-Ваальса* следует, что

$$p = RT_K /(v_K - b) - a / v_K^2. \tag{4.15}$$

Подставляя значение T_K и v_K, находим

$$p_K = a / 27b^2, \tag{4.16}$$

где p_K — давление в критической точке.

Получив из эксперимента значение T_K и p_K, можно найти коэффициенты a и b:

$$a = \frac{9}{8} RT_K v_K = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_K^2}{p_K} \tag{4.17}$$

и

$$b = \frac{1}{3} v_K = \frac{1}{8} \frac{RT_K}{p_K}. \tag{4.18}$$

Уравнение *Ван-дер-Ваальса* можно представить в приведенных параметрах состояния. Если вместо переменных p, v и T ввести в уравнение *Ван-дер-Ваальса* относительные величины:

$$v / v_K = \varphi,\ p / p_K = \pi \text{ и } T / T_K = \tau, \tag{4.19}$$

называемые ***приведенными объемом, давлением и температурой***, и значения a, b и R, выраженные через критические параметры, то получим новое уравнение в следующем виде:

$$\left(\pi + 3 / \varphi^2\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \tag{4.20}$$

Полученное уравнение называется ***приведенным уравнением***. Оно не включает никаких величин, характеризующих данное вещество, поэтому уравнение справедливо для любого вещества, которое подчиняется уравнению *Ван-дер-Ваальса*. Состояния веществ, находящихся при одинаковых π, φ и τ, называются ***соответственными состояниями***.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В критической точке все три приведенных параметра имеют одинаковое значение, равное единице, и критические состояния всех веществ являются ***соответственными.***

Если два вещества имеют одинаковые два параметра из трех приведенных, то и третий параметр у этих веществ будет иметь одинаковое значение, и вещества будут находиться в соответственных состояниях. Указанное явление носит название ***закона соответственных состояний***. Этот закон служит для определения свойств вещества, если известны свойства другого вещества, находящегося с ним в соответственном состоянии. Такое определение свойств вещества называется ***методом термодинамического подобия***.

Из соотношений для критической точки, полученных из уравнения *Ван-дер-Ваальса*, следует, что

$$RT_K / p_K v_K = 8 / 3 = 2{,}67 = K_K . \qquad (4.21)$$

Это отношение называют ***критическим коэффициентом***. Он для всех термодинамических подобных веществ, подчиняющихся уравнению *Ван-дер-Ваальса*, должен иметь постоянное значение, но опытные данные показывают, что значения K_K для различных реальных газов весьма отличаются от постоянной. Это лишний раз подтверждает, что уравнение *Ван-дер-Ваальса* правильно описывает только качественные особенности свойств газообразных реальных тел.

Для открытия критического состояния тела газы пытались превращать в жидкость только одним увеличением давления, но так как опыты проводились при комнатной температуре, то эти попытки успеха не имели.

Опыты показали, что для превращения газа в жидкость необходимо сначала газ охладить до температуры ниже критической и только после этого сжатием по изотерме можно любой газ превратить в жидкость.

4.4. Уравнение состояния для реальных газов *М. П. Вукаловича и И. И. Новикова*

Уравнение *Ван-дер-Ваальса* при больших плотностях газа дает значительные ошибки, вызываемые тем, что при его выводе не учитывались некоторые добавочные физические явления, прежде всего так называемые силовая ассоциация и диссоциация молекул.

Кроме того, опытами было доказано, что коэффициенты *a* и *b*, входящие в уравнение *Ван-дер-Ваальса*, не могут быть постоянными, а должны зависеть от температуры и давления, причем зависимость эта очень сложная.

Однако попытки многих ученых скорректировать уравнение *Ван-дер-Ваальса* введением дополнительных зависимостей, учитывающих переменность *a* и *b*, не позволили существенно расширить область его применения.

Ученые *М. П. Вукалович* и *И. И. Новиков* в 1939 г. предложили новое универсальное уравнение состояния реальных газов, качественно отличное

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

от уравнения *Ван-дер-Ваальса*. При выводе своего уравнения авторы учитывали указанное выше явление силовой ассоциации молекул под влиянием межмолекулярных сил взаимодействия.

При явлении ассоциации происходит объединение отдельных молекул в группы, состоящие из двух, трех, четырех одиночных молекул и более. Отдельные молекулы, входящие в группы сложных частиц, сохраняя свои индивидуальные свойства, не реализуют полностью всех степеней свободы. Следовательно, ***под ассоциацией молекул понимается простое механическое объединение двух, трех, четырех молекул и более в одну сложную частицу, которая в некоторых отношениях ведет себя как самостоятельная газовая частица***. Совокупность однородных газовых частиц, образующихся в результате ассоциации молекул, можно рассматривать как обычный газ, а любой реальный газ рассматривать как смесь нескольких газов, частицами которых являются одиночные, двойные, тройные и т. д. группы молекул. Эти газы находятся в постоянном взаимодействии друг с другом, и каждый из них достаточно точно следует уравнению *Ван-дер-Ваальса*. Применяя к подобным газам закон действующих масс и считая, что ассоциация приводит к созданию групп из двух, трех и четырех молекул, *М. П. Вукалович* и *И. И. Новиков* получили уравнение состояния, которое было взято за основу при создании первых таблиц воды и водяного пара, выпущенных *М. П. Вукаловичем* в 1940 г. В дальнейшем это уравнение было существенно уточнено и пределы его применения значительно расширены. В наиболее простой форме, когда учитываются лишь двойные комплексы, уравнение имеет следующий вид:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT\left(1-\frac{C}{vT^{\frac{3+2m}{2}}}\right), \tag{4.22}$$

где a и b — постоянные уравнения *Ван-дер-Ваальса*; C и m — постоянные, определяемые на основании опытных данных.

4.5. Частные производные параметров состояния. Температурные коэффициенты

Если известно уравнение состояния, то каждый параметр состояния может быть выражен как функция двух других параметров, т.е.

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

Полные дифференциалы этих величин:

$$\left.\begin{aligned} dp &= (\partial p/\partial v)_T\,dv+(\partial p/\partial T)_v\,dT,\\ dT &= (\partial T/\partial p)_v\,dp+(\partial T/\partial v)_p\,dv,\\ dv &= (\partial v/\partial p)_T\,dp+(\partial v/\partial T)_p\,dT. \end{aligned}\right\} \tag{4.23}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Частные производные при дифференциалах ∂p, ∂T и ∂v являются попарно величинами взаимно-обратными, и согласно правилам дифференциального исчисления между ними имеется следующая зависимость:

$$\begin{aligned}&(\partial v/\partial p)_T(\partial p/\partial v)_T = 1;\\ &(\partial T/\partial v)_p(\partial v/\partial T)_p = 1;\\ &(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial p)_v = 1.\end{aligned} \qquad (4.24)$$

Следовательно, независимыми частными производными будут три из них. В качестве этих независимых производных выбирают

$$(\partial p/\partial T)_v, (\partial v/\partial p)_T, (\partial v/\partial T)_p. \qquad (4.25)$$

Эти частные производные входят в уравнение температурных коэффициентов — сжатия, объемного расширения и давления газа, которые могут быть определены опытным путем.

Указанные частные производные не являются независимыми.

Каждая из них может быть выражена как функция двух остальных.

Если уравнение $\partial p = (\partial p/\partial v)_T dv + (\partial p/\partial T)_v dT$ рассматривать при $p = const$, то $(\partial p/\partial v)_T dv_p + (\partial p/\partial T)_v dT_p = 0$, или $(\partial p/\partial v)_T + (\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial v)_p = 0$, откуда $(\partial p/\partial v)_T(\partial v/\partial T)_p = -(\partial p/\partial T)_v = -1/(\partial T/\partial p)_v$, или

$$(\partial p/\partial v)_T(\partial v/\partial T)_p(\partial T/\partial p)_v = -1. \qquad (4.26)$$

Полученное выражение называют ***дифференциальным уравнением состояния***.

Из последнего уравнения находим $(\partial v/\partial T)_p(\partial T/\partial p)_v = -1/(\partial p/\partial v)_T$, или

$$(\partial v/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p/(\partial p/\partial T)_v. \qquad (4.27)$$

Соотношение (4.27) дает возможность установить связь между температурным коэффициентом объемного расширения тела и температурным коэффициентом давления газа. Эти величины, измеряемые достаточно точно в эксперименте, имеют важное значение для характеристики свойств реальных тел.

Отношение частной производной $(\partial V/\partial T)_p$ к объему V характеризует скорость изменения объема при нагревании, если давление остается постоянным. Это отношение называют ***температурным коэффициентом объемного расширения*** тела:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\beta_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p . \quad (4.28)$$

Отношение частной производной $(\partial p/\partial T)_V$ к давлению p характеризует интенсивность изменения давления при увеличении температуры, если объем тела остается постоянным.

Это отношение называют ***температурным коэффициентом давления*** газа:

$$\beta_v = (1/p)(\partial p/\partial T)_V . \quad (4.29)$$

5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

5.1. Закон сохранения и превращения энергии

Первый закон термодинамики является частным случаем всеобщего закона сохранения и превращения энергии применительно к тепловым явлениям, протекающим в термодинамических системах.

Закон сохранения и превращения энергии гласит, что ***в изолированной системе сумма всех видов энергии является величиной постоянной.*** Из этого закона следует, что уменьшение какого-либо вида энергии в одной системе, состоящей из одного или множества тел, должно сопровождаться увеличением энергии в другой системе тел.

Превращение механического движения в теплоту известно человеку с древнейших времен, но обратное превращение теплоты в механическую работу в тепловых двигателях практически было осуществлено лишь во второй половине XVIII столетия. И хотя первые попытки превращения теплоты в механическую работу были предприняты еще до нашей эры, они не оказали какого-либо влияния на создание теплового двигателя. Так, например, *Герон Александрийский* в первом столетии до нашей эры изобрел шар, вращающийся под действием реактивных сил, созданных водяным паром, который вырывался из шара при его нагревании. В начале XVII века итальянский ученый *Бранка* создал установку, в которой использовалась кинетическая энергия пара для вращения колеса, укрепленного на вертикальной оси.

В начале XVIII столетия *Папин* пытался создать паровую поршневую машину. Однако только в 1766 г. такая машина была создана *И. И. Ползуновым*.

Таким образом, к концу XVIII века процесс превращения теплоты в работу был осуществлен, но без всяких теоретических расчетов и обоснований. Общую формулировку закона сохранения и превращения энергии дал великий русский ученый *М. В. Ломоносов*. Однако *Ломоносов* не мог установить эквивалентность различных форм движения материи и дать количественную связь между ними, так как не имел необходимых для этого фактических данных.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лишь через 100 лет после *Ломоносов*а, в первой половине XIX века, наука вплотную подошла к открытию закона сохранения и превращения энергии и эквивалентности теплоты и работы.

В 1842 г. *Роберт Майер* на основании опытов установил прямую пропорциональность между затраченной теплотой Q и полученной работой L и определил количественное соотношение между ними:

$$Q = AL, \tag{5.1}$$

где A — постоянная величина, называемая тепловым эквивалентом работы. *Тепловой эквивалент единицы работы — величина размерная и зависит от системы единиц, выбранных для измерения теплоты и работы*. Если теплота и работа выражаются в одних единицах (джоулях), то эквивалент равен единице и тогда

$$Q = L. \tag{5.2}$$

В установленном соотношении *Майера* говорится не только об эквивалентности теплоты и работы, т. е. о количественном постоянстве энергии, но и об изменении качества самой энергии.

В 1843 г. англичанин *Джоуль*, а в 1844 г. русский академик *Ленц* установили соотношение между электрической энергией и теплотой. Доказали эквивалентность электрической работы и теплоты. Этот закон вошел в физику под названием закона *Джоуля — Ленца*.

В 1847 г. была опубликована работа *Гельмгольца* «*О сохранении силы*». В ней научно излагался закон сохранения энергии.

В 1850 г. была опубликована работа *Клаузиуса* «*О движущей силе теплоты*», в которой давалось математическое обоснование закона сохранения энергии, разбирались особенности теплоты при идеальных и реальных процессах, объяснялось не только количественное, но и качественное содержание открытого закона.

Таким образом, закон сохранения и превращения энергии, открытый *М. В. Ломоносовым*, но не получивший широкого развития при его жизни, во второй половине XIX в. получил полное признание.

5.2. Внутренняя энергия

Под внутренней энергией газа понимается вся энергия, заключенная в теле или системе тел. Эту энергию можно представить в виде суммы отдельных видов энергий: кинетической энергии молекул, включающей энергию поступательного и вращательного движения молекул, а также .колебательного движения атомов в самой молекуле; энергии электронов; внутриядерной энергии; энергии взаимодействия между ядром молекулы и электронами; потенциальной энергии или энергии положения молекул в ка-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ком-либо внешнем поле сил; энергии электромагнитного излучения. Внутренняя энергия тела равна[5]:

$$U = U_{кин} + U_{пот} + U_0, \tag{5.3}$$

где $U_{кин}$ — внутренняя кинетическая энергия молекул; $U_{пот}$ — внутренняя потенциальная энергия молекул; U_o—постоянная интегрирования.

Внутреннюю кинетическую энергию можно разделить на следующие составляющие:

$$U_{кин} = U_{кин.пост} + U_{кин.вр} + U_{кол}, \tag{5.4}$$

где $U_{кин.пост}$ — кинетическая энергия поступательного движения молекул; $U_{кин.вр}$ —кинетическая энергия вращательного движения молекул; $U_{кол}$ — энергия колебательного движения ядер атомов молекулы относительно друг друга.

Величина U_0 представляет собой нулевую энергию, или внутреннюю энергию при температуре абсолютного нуля. Как известно, при $T = 0$ тепловое движение молекул и атомов, входящих в молекулы, прекращается, но движение частиц внутри атомов продолжается. Например, движение электронов в атомах не является тепловым движением и имеет место при любых температурах, в том числе и при $T = 0$. Так как абсолютное значение внутренней энергии методами термодинамики определить невозможно, то при термодинамическом анализе системы приходится иметь дело не с абсолютными значениями внутренней энергии, а с её изменением в результате происходящих процессов, поэтому для решения большинства термодинамических задач значения U_0 не требуется, и её обычно полагают равной нулю.

В технической термодинамике рассматриваются только такие процессы, в которых изменяются кинетическая и потенциальная составляющие внутренней энергии. Поэтому в понятие внутренней энергии будем в дальнейшем включать для идеальных газов кинетическую энергию движения молекул и энергию колебательных движений атомов в молекуле, а для реальных газов еще дополнительно и потенциальную составляющую энергии, связанную с наличием сил взаимодействия между молекулами и зависящую от расстояния между ними.

Отсчет внутренней энергии при этом может производиться от любого условного нуля. Так, например, для идеальных газов принято считать внутреннюю энергию, при $t_0 = 0$ °С равной нулю.

Поскольку кинетическая составляющая внутренней энергии целиком определяется температурой тела, а потенциальная ее составляющая при заданной температуре зависит ещё и от удельного объема (расстояния между молекулами), то полная внутренняя энергия будет являться функцией двух

[5] Полную внутреннюю энергию тела принято обозначать U (Дж), а удельную внутреннюю энергию — u (Дж/кг).

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

параметров и в данном состоянии тела будет иметь вполне определенную величину.

Такие величины, как было установлено ранее, называются параметрами (или функциями) состояния. Следовательно, *внутренняя энергия, являясь параметром состояния, представляет собой одновременно однозначную непрерывную и конечную функцию состояния системы*.

Внутренняя энергия является *аддитивным* или *экстенсивным* параметром, так как ее величина зависит от массы тела. Удельная внутренняя энергия сложной системы равна сумме удельных внутренних энергий ее отдельных составляющих, т. е.

$$u = u_1 + u_2 + \ldots + u_n = \sum_{i=1}^{n} u_i \,. \tag{5.5}$$

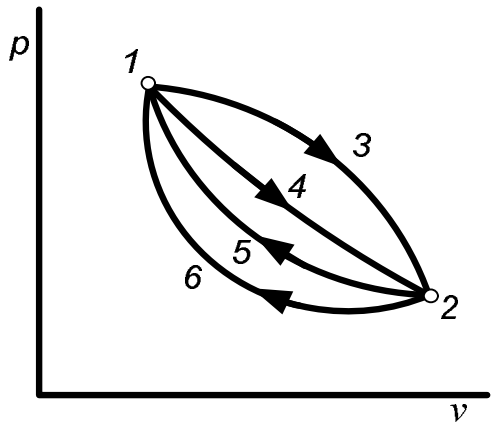


Рис.5.1. Изменение удельной внутренней энергии

Из закона сохранения энергии следует, что термодинамическая система в каждом своем состоянии может иметь только одно значение внутренней энергии. Если предположить, что система в данном состоянии может иметь разные значения внутренней энергии, то мы могли бы использовать эту разность без изменения состояния системы. Такое положение противоречит закону сохранения энергии. Поэтому *изменение удельной внутренней энергии газа не будет зависеть от характера или пути процесса, полностью определяясь заданными начальным и конечным его состояниями*:

$$u_2 - u_1 = f(p_2, v_2, T_2) - f(p_1, v_1, T_1). \tag{5.6}$$

Это наглядно иллюстрирует рис. 5.1. Во всех процессах

$$(3)\int_1^2 du = (4)\int_1^2 du = (5)\int_1^2 du = -(6)\int_2^1 du = (6)\int_1^2 du$$

изменение удельной внутренней энергии будет одно и то же.

В круговых процессах изменение удельной внутренней энергии равно нулю:

$$u_2 - u_1 = \oint du = 0 \,.$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

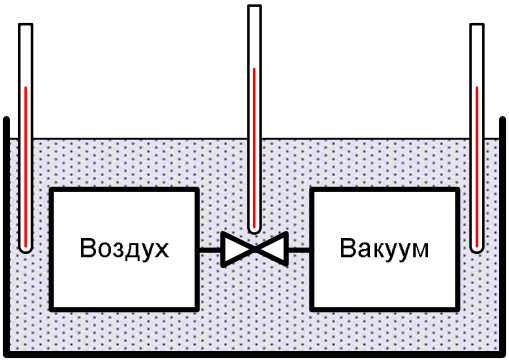


Рис.5.2. К определению зависимости внутренней энергии от температуры

Приращение *du*, как и любого параметра, является полным дифференциалом. Поскольку состояние газа вполне определяется основными параметрами состояния, удельную внутреннюю энергию можно представить как функцию любых двух параметров состояния: $u = f(T,v); u = f_1(T,p);$ $u = f_2(p,v)$, или в виде полных дифференциалов удельной внутренней энергии:

$$\left.\begin{aligned} du &= (\partial u/\partial T)_v\, dT + (\partial u/\partial v)_T\, dv, \\ du &= (\partial u/\partial T)_p\, dT + (\partial u/\partial p)_T\, dp, \\ du &= (\partial u/\partial p)_v\, dp + (\partial u/\partial v)_p\, dv. \end{aligned}\right\} \quad (5.7)$$

Удельная внутренняя энергия идеального газа, в котором отсутствуют силы взаимодействия между молекулами, не зависит от объема или давления $(\partial u/\partial v)_T = 0$ и $(\partial u/\partial p)_T = 0$, а зависит только от температуры $u = f(T)$.

Следовательно, производная от удельной внутренней энергии идеального газа по температуре есть полная производная: $(\partial u/\partial T)_p = (\partial u/\partial T)_v = du/dT$.

Это положение было доказано *Джоулем*, который проделал в 1845 г. следующий опыт. В калориметр с водой помещались два сосуда, соединенные между собой трубкой с краном (рис. 5.2). В первом сосуде находился воздух под давлением. Из второго сосуда воздух был удален. Температура всей установки определялась несколькими термометрами.

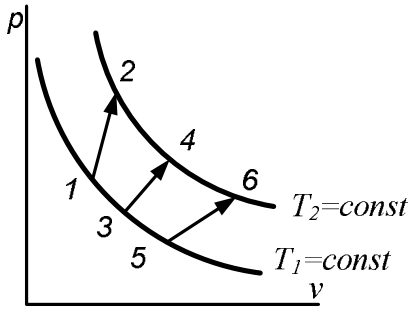


Рис. 5.3. Изменение удельной внутренней энергии

После того как температура в калориметре длительное время оставалась постоянной и равной температуре воздуха в помещении, кран между сосудами открывался, и часть воздуха из первого сосуда попадала во второй.

При проверке температуры в калориметре оказалось, что она осталась неизменной, следовательно, в опыте теплота не поглощалась и не выделялась ($Q = 0$). Внешняя работа *L* воздуха при перетекании в сосуд с жесткими стенками при условии, что там был вакуум, также не совершалась ($L = 0$).

При таких условиях внутренняя энергия воздуха также должна была остаться неизменной, так как в опыте неизменными оставались только температура и внутренняя энергия. *Джоуль* сделал вывод, что внутренняя энергия газа зависит только от температуры $U = f(T)$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Это положение в точности справедливо только для идеальных газов.

Выводы *Джоуля* могут быть отнесены с допустимой для практики погрешностью и к реальным газам, если они находятся при высоких температурах и малых давлениях. Поэтому для приближенных расчетов можно считать, что внутренняя энергия реальных газов при указанных условиях является функцией только одной температуры. Если на *p-v* диаграмме (рис.5.3) между изотермами T_1 и T_2 изобразить ряд произвольных процессов *1-2, 3-4, 5-6*, которые имеют различные начальные и конечные объемы и давления, то изменение удельной внутренней энергии идеального газа у всех этих процессов будет одинаковым, т. е.

$$\Delta u = u_2 - u_1 = u_4 - u_3 = u_6 - u_5 = f(T_2) - f(T_1). \qquad (5.8)$$

5.3. Аналитическое выражение работы процесса

Передачу энергии от одного тела к другому, связанную с изменением объема рабочего тела, с перемещением его во внешнем пространстве или с изменением его положения называют работой. В производстве работы всегда участвуют два тела или больше. Первое тело, производящее работу, отдает энергию, второе тело получает энергию.

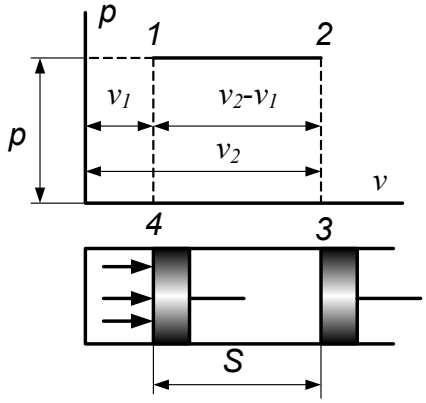


Рис. 5.4. Получение работы в равновесном процессе при постоянном давлении

Совершаемая газом работа при его расширении зависит от изменения параметров состояния *p*, *v* и *T*.

Для вывода уравнения работы газа при его расширении рассмотрим частный случай — получение работы в равновесном процессе при постоянном давлении.

Пусть в цилиндре под поршнем находится газ при давлении *p*, равном в равновесном процессе давлению среды, и удельном объеме v_1 (рис. 5.4); . Если сообщить газу некоторое количество теплоты, то он будет расширяться при постоянном давлении и перемещать поршень до нового положения в точке *2*.

Сила, действующая на поршень, равна $p \cdot A$, где *A* - площадь поршня. Пусть *S* - путь перемещения поршня, а из физики известно, что произведение силы на путь есть работа. Тогда работа, совершаемая газом, равна:

$$l = p \cdot A \cdot S, \qquad (5.9)$$

но произведение $A \cdot S$ есть разность удельных объемов $v_2 - v_1$, поэтому:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$l = p \cdot (v_2 - v_1) = p \cdot \Delta v . \qquad (5.10)$$

Элементарная удельная работа δl, совершаемая системой в равновесном процессе изменения состояния тела при бесконечно малом изменении её объема, определится по формуле:

$$\delta l = p dv . \qquad (5.11)$$

Удельная работа l, совершаемая системой при конечном изменении ее объема в произвольном равновесном процессе, изображается кривой AB (рис. 5.5) и равна:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv . \qquad (5.12)$$

Зная функциональную зависимость параметров p и v в процессе или уравнение вида $p = f(v)$, можно аналитически определить работу для любого равновесного процесса в указанных пределах.

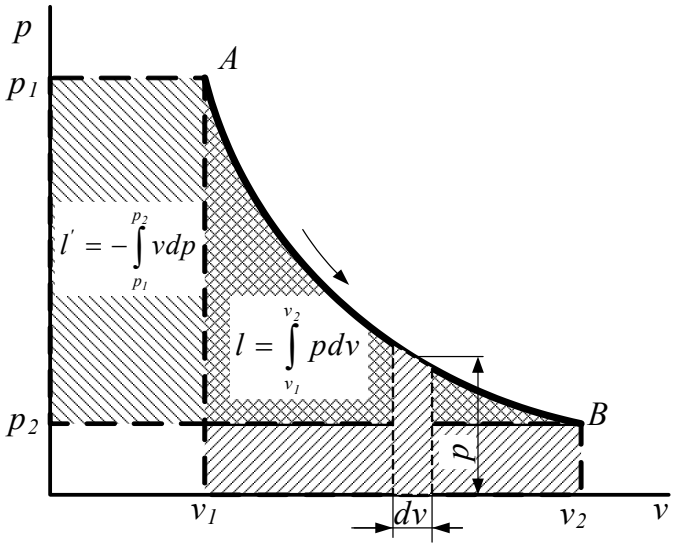


Рис. 5.5. Удельная работа, совершаемая системой при конечном изменении её объема в произвольном равновесном процессе

Если система совершает работу во внешней среде, где давление p', то работа расширения системы при увеличении объема на dv равна $\delta l = p' dv$, а при конечном изменении объема от v_1 до v_2:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p' dv . \qquad (5.13)$$

При равновесном процессе давление: $p' = p$.

Следует напомнить, что если расширение системы происходит в пустоту, когда давление p' на границах системы и внешней среды равно нулю и никаких перемещений внешних тел не наблюдается, работа l равна нулю, что и вытекает из формулы (5.13).

Кроме работы l, связанной с изменением объема и определяемой выражением (5.13), иногда встречаются случаи, когда в рабочем теле изменяется внешняя кинетическая энергия без изменения объема (например, вращение

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

жидкости с помощью мешалки, работа против электрических, магнитных и некоторых других сил).

В таком процессе интеграл $\int_{v_1}^{v_2} p'\,dv = 0$, так как $dv = 0$. Эту работу, производимую внешним источником, обозначают l_v.

Следовательно, работа системы, в общем случае складывается из удельной работы расширения и работы, совершаемой без изменения объема, т. е.

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p'\,dv + l_v. \qquad (5.14)$$

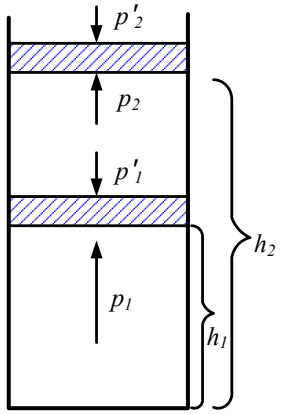


Рис.5.6. Работа расширения газа

При расширении газа не вся работа расширения может быть полезно использована. Часть ее вследствие увеличения объема газа должна быть затрачена на вытеснение среды, давление которой изменяется от p_1' до p_2'. Эта работа (рис. 5.6), отнесенная к 1 кг расширяющегося газа, равна $p_2' \cdot Ah_2 - p_1' \cdot Ah_1$ (где A — площадь поршня) или $p_2' \cdot v_2 - p_1' \cdot v_1$.

Каждая величина $p_2' \cdot v_2$ или $p_1' \cdot v_1$ представляет собой работу, которую нужно затратить, чтобы ввести газ объемом v в среду с давлением p'. Следовательно, удельная полезная (или, как ее обычно называют, располагаемая) работа l' равна разности между работой расширения и работой вытеснения, т. е.

$$l' = \int_{v_1}^{v_2} p'\,dv + l_v - \left(p_2' v_2 - p_1' v_1\right). \qquad (5.15)$$

Так как $p'\,dv = \left(p'\,dv + v\,dp'\right) - v\,dp' = d\left(p'v\right) - v\,dp'$, то

$$\int_{v_1}^{v_2} p'\,dv = \left(p_2' v_2 - p_1' v_1\right) - \int_{p_1}^{p_2} v\,dp'. \qquad (5.16)$$

Тогда располагаемая удельная работа

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp' + l_v. \qquad (5.17)$$

Уравнения (5.10) и (5.11) показывают, что l и δl имеют те же знаки, что и Δv и dv, так как абсолютное давление p — величина положительная.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Если $v_2 > v_1$ — газ расширяется, тогда $\Delta v > 0$ и $dv > 0$ — работа газа есть величина положительная.

Если $v_2 < v_1$ —газ сжимается, тогда $\Delta v < 0$ и $dv < 0$, при этих условиях работа газа величина отрицательная.

Если процесс расширения протекает не с 1 кг газа, а с m (кг), то уравнение работы изменения объема запишется так:

$$L = m\int_{v_1}^{v_2} pdv\,. \tag{5.18}$$

Работа изменения объема газа (расширения) при равновесном процессе, определяемая уравнением (5.12), на *p-v* диаграмме изображается пл. ABv_2v_1 (см. рис. 5.5), ограниченной линией процесса, крайними ординатами и осью объемов:

$$l = l' + p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1 = \int_{v_1}^{v_2} pdv\,. \tag{5.19}$$

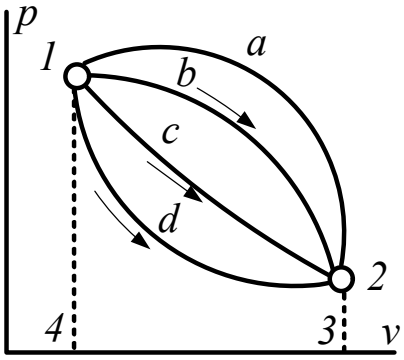


Рис.5.7. Зависимость работы расширения от характера процесса

Располагаемая внешняя работа газа (полезная), равная $\int_{p_1}^{p_2} vdp$, изображается пл. ABp_2p_1, заключенной между линией процесса, крайними абсциссами и осью давлений (рис. 5.5):

$$l' = l + p_1v_1 - p_2v_2\,. \tag{5.20}$$

Из изложенного следует, что располагаемая (полезная) работа может быть как больше, так и меньше работы расширения; она зависит от наклона кривой процесса в *p-v* диаграмме.

Из рис. 5.7 видно, что работа расширения (или сжатия) зависит не только от начального и конечного состояний тела, но и от характера процесса, в котором рабочее тело переходит из одного состояния в другое. Все процессы *1-a-2, 1-b-2, 1-c-2, 1-d-2* имеют начальные и конечные параметры одинаковые, но разные площади, изображающие работу. Так, например, при переходе в процессе *1-a-2* работа газа изображается пл. *41a234*, а при переходе в процессе *1-d-2* — пл. *41d234*.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

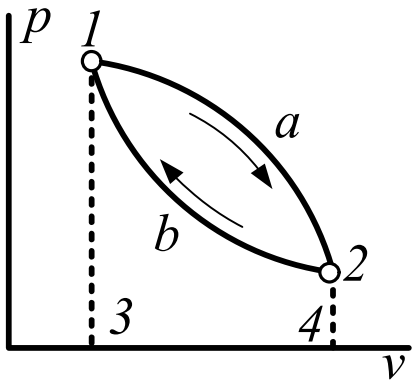


Рис.5.8. Круговой процесс работы расширения

Если рабочее тело совершает круговой процесс, изображаемый на *p-v* диаграмме замкнутой кривой *1-a-2-b-1* (рис. 5.8), то при расширении его по линии *1-a-2* тело совершает положительную работу, численно равную пл. *1a2431*, а при сжатии по кривой процесса *2-b-1* над телом должна быть совершена работа, численно равная пл. *1b2431*; эта работа будет отрицательной. Разность указанных площадей изображает суммарную работу, совершенную рабочим телом в результате одного кругового процесса или одного цикла; она будет численно равна площади внутри замкнутой линии процессов *1-a-2-b-1*.

5.4. Обратимые и необратимые процессы

Рассмотрим равновесный процесс расширения газа *A-B* (рис. 5.9), который прошел через равновесные состояния *A, 1, 2, 3, n, B*. В этом процессе была получена работа расширения, изображаемая в некотором масштабе пл. *ABDC*. Для того чтобы рабочее тело возвратить в первоначальное состояние (в точку *A*), необходимо от точки *B* провести обратный процесс — процесс сжатия. Если увеличить на *dp* внешнее давление на поршень, то поршень передвинется на бесконечно малую величину и сожмет газ в цилиндре до давления внешней среды, равного *p+dp*. При дальнейшем увеличении давления на *dp* поршень опять передвинется на бесконечно малую величину, и газ будет сжат до нового давления внешней среды. Во всех последующих увеличениях внешнего давления на *dp* газ, сжимаясь при обратном течении процесса, будет проходить через все равновесные состояния прямого процесса *B, n, 3, 2, 1, A* и возвратится к состоянию, характеризуемому точкой *A*. Затраченная работа в обратном процессе сжатия (пл. *BACD*) равна работе расширения в прямом процессе (пл. *ABDC*). При этих условиях все точки прямого процесса сольются со всеми точками обратного процесса. Такие ***процессы, протекающие в прямом и обратном направлениях без остаточных изменений, как в самом рабочем теле, так и в окружающей среде, называют обратимыми.*** Следовательно, любой равновесный термодинамический процесс изменения состояния рабочего тела всегда будет обратимым термодинамическим процессом.

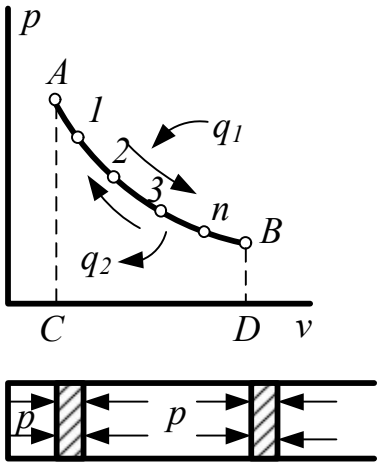


Рис.5.9. Равновесный процесс расширения газа

Всякий термодинамический процесс, который проходит через неравновесные состояния, называют необратимым термодинамическим процессом. В

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

результате протекания необратимых процессов в прямом и обратном направлениях термодинамическая система не возвращается в первоначальное состояние без затраты извне энергии.

В качестве примера рассмотрим газ, заключенный в вертикальном цилиндре с поршнем. Чтобы создать обратимый процесс сжатия, протекающего бесконечно медленно, необходимо увеличивать груз на поршень на бесконечно малые количества. Если же рабочее тело совершает процесс с конечными скоростями, то такой процесс называют *необратимым*. При конечной скорости поршня газ, расположенный непосредственно у поршня, имеет давление, большее, чем газ в остальном объеме, и потребуется некоторое время, чтобы давление его выравнялось по всему объему.

При расширении газа наблюдается явление в обратном порядке. Непосредственно у поршня давление газа будет меньше, чем в остальном объеме, и потребуется некоторое время для того, чтобы газ равномерно расширился и занял весь объем цилиндра. Таким образом, процессы расширения и сжатия с конечными скоростями являются необратимыми термодинамическими процессами.

Конечная скорость протекания необратимого процесса всегда связана с дополнительной затратой энергии на преодоление сил трения. Так как обратное некомпенсированное превращение теплоты в работу невозможно, то всякий процесс, сопровождающийся трением, необратим. Необратимыми процессами являются также процессы, протекающие при конечной разности температур между рабочим телом и источниками теплоты, процессы диффузии, процесс расширения в пустоту и ряд других.

Обратимые термодинамические процессы являются идеальными процессами. В них при расширении газ производит максимальную работу, определяемую уравнением:

$$l_{обр} = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \qquad (5.21)$$

где p — давление рабочего тела, равное давлению внешней среды.

При сжатии, когда рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, в обратимом процессе затрачивается минимальная работа.

При необратимых процессах работа газа определяется уравнением:

$$l_{необр} = \int_{v_1}^{v_2} p' dv, \qquad (5.22)$$

где p' — давление внешней среды.

При расширении газа всегда $l_{обр} > l_{необр}$; при сжатии газа, наоборот, $l_{обр} < l_{необр}$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Только обратимые процессы могут быть изображены графически на диаграммах состояния, так как на этих диаграммах каждая точка представляет равновесное состояние тела. Графическое же изображение необратимых процессов с помощью диаграмм или совершенно невозможно, или их можно изображать лишь приближенно, заменяя, например, все параметры их осредненными по объему значениями.

В термодинамике рассматриваются обратимые процессы, протекающие в идеализированных системах с бесконечно медленными скоростями течения процессов. При этих условиях любой процесс поддается полному термодинамическому и математическому анализу, если известны свойства рабочего тела.

Все действительные процессы, протекающие в природе и в технике, сопровождаются явлениями трения или теплопроводности при конечной разности температур и являются необратимыми. Однако многие необратимые процессы, с которыми приходится иметь дело на практике, сравнительно мало отличаются от обратимых. В практических расчетах переход от обратимых процессов к действительным осуществляется с помощью эмпирических коэффициентов, которые учитывают отклонения действительных процессов от идеальных — обратимых.

Таким образом, обратимый процесс представляет собой некоторый предельный случай действительного процесса.

5.5. Аналитическое выражение первого закона термодинамики

Пусть *1* кг рабочего тела совершает некоторый процесс (рис. 5.10), на элементарном участке которого *a-b* подводится бесконечно малое количество энергии в форме теплоты δq; при этом температура и объем тела увеличиваются соответственно на бесконечно малые dT и dv. С повышением температуры тела на dT увеличивается скорость молекул или увеличивается его внутренняя кинетическая энергия. С увеличением объема тела на dv увеличивается расстояние между молекулами, что связано с увеличением его внутренней потенциальной энергии.

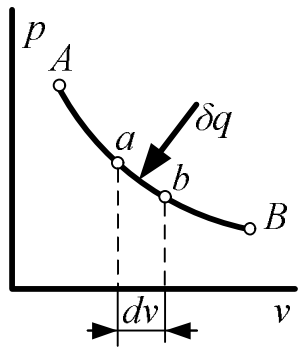


Рис.5.10. К аналитическому выражению первого закона термодинамики

Сумма изменений внутренней кинетической и внутренней потенциальной энергии представляет собой полное изменение удельной внутренней энергии du.

С увеличением объема на dv тело совершает внешнюю работу по преодолению внешних сил, которую обозначают δl.

Если в рабочем теле не происходит каких-либо других явлений и отсутствует кинетическая энергия видимого движения, то, согласно закону сохранения энергии, можно написать для элементарного процесса с учетом выбранного правила законов следующее уравнение:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$du = \delta q - \delta l; u_2 - u_1 = \int_1^2 \delta q - \int_1^2 \delta l = q_{1-2} - l_{1-2} \qquad (5.23)$$

или для обратимых процессов

$$\delta q = du + pdv; q_{1-2} = u_2 - u_1 + \int_1^2 pdv\,. \qquad (5.24)$$

Полученное уравнение является ***математическим выражением первого закона термодинамики***. Оно формулируется так: «***изменение удельной внутренней энергии термодинамической системы равно алгебраической сумме полученной системой энергии в форме удельной теплоты δq и совершенной ею внешней удельной работой δl, или подведенная к рабочему телу энергия в форме удельной теплоты расходуется на изменение удельной внутренней энергии тела и на совершение телом внешней работы».***

Основное уравнение первого закона термодинамики (5.23) и (5.24), как закона сохранения энергии, было получено для процессов, в которых единственным видом работы является работа расширения $p \cdot dv$. Но, строго говоря, оно является справедливым для любых систем как неподвижных, так и перемещающихся в пространстве. Для систем, перемещающихся в пространстве, уравнение первого закона термодинамики представляет собой частный случай наших общих уравнений (5.23) и (5.24).

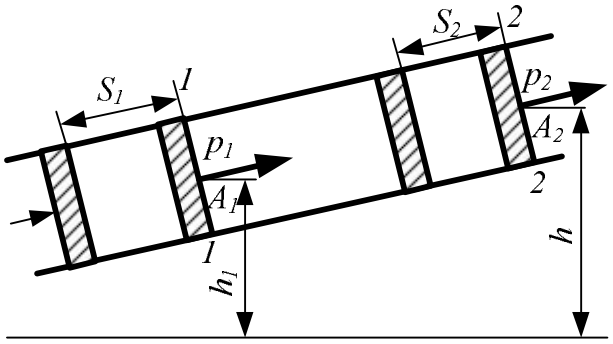


Рис.5.11. К определению первого закона термодинамики для потока

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики для потока.

При протекании газа через какой-либо участок канала *1-2* (рис. 5.11) затрачивается работа на выталкивание *1* кг газа из аппарата, равная $p_2 \cdot A_2 \cdot S_2$ или $p_2 \cdot v_2$. Эту работу производит поток против внешних сил и считается величиной положительной.

Работа, затрачиваемая над потоком в сечении *1-1* на вталкивание *1* кг газа в канал, равна $p_1 \cdot A_1 \cdot S_1$ или $p_1 \cdot v_1$. Эта работа считается величиной отрицательной. Таким образом, на участке канала *1-2* совершается работа, равная алгебраической сумме работ $p_2 \cdot v_2$ и $p_1 \cdot v_1$, которая называется работой проталкивания $l' = p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1$ или $\delta l' = d(p \cdot v)$.

Если кинетическая энергия рабочего тела в сечении *2-2* (скорость w_2) больше кинетической анергии тела в сечении *1-1* (скорость w_1), то изменение

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

кинетической энергии потока определится из известного соотношения механики:

$$l_{кин} = w_2^2 / 2 - w_1^2 / 2 \text{, или } \delta l_{кин} = dw^2 / 2 . \qquad (5.25)$$

Это приращение внешней кинетической энергии потока в канале называется ***располагаемой работой*** и может быть использовано на валу машины.

Если сечения *1-1* и *2-2* расположены на разных высотах, то должна быть затрачена работа на подъем рабочего тела с высоты h_1 на высоту h или должна быть затрачена работа на изменение внешней потенциальной энергии потока в канале, которая составляет:

$$l_{пот} = g(h - h_1), \text{ или } \delta l_{пот} = d(g \cdot h). \qquad (5.26)$$

В общем случае поток между сечениями канала *1-1* и *2-2* может совершать различные виды полезной работы в тепловых аппаратах: и паровых или газовых турбинах, в компрессорах, вентиляторах, дымососах и др. Все эти виды работы называются ***технической работой*** и обозначаются $l_{техн}$ или $\delta l_{техн}$.

При прохождении газа через канал затрачивается работа на преодоление сил трения о стенки канала. Обозначается эта работа $l_{тр}$ или $\delta l_{тр}$.

Таким образом, работу, которую совершает поток рабочего тела, можно представить в следующем виде:

$$l_{1-2} = (p_2 v_2 - p_1 v_1) + (w_2^2 / 2 - w_1^2 / 2) + g(h - h_1) + l_{техн} + l_{тр}, \qquad (5.27)$$

или

$$\delta l_{1-2} = d(pv) + dw^2 / 2 + d(gh) + \delta l_{техн} + \delta l_{тр} . \qquad (5.28)$$

Подставляя полученное значение работы в уравнение первого закона термодинамики (5.23), получаем

$$\begin{aligned} q_{1-2} = {} & (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + (w_2^2 / 2 - w_1^2 / 2) + \\ & + g(h - h_1) + l_{техн} + l_{тр} \end{aligned}, \qquad (5.29)$$

или в дифференциальной форме

$$\delta q_{1-2} = du + d(pv) + dw^2 / 2 + d(gh) + \delta l_{техн} + \delta l_{тр} . \qquad (5.30)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полученное уравнение первого закона термодинамики справедливо для любых рабочих тел и, в частности, для идеальных газов. Уравнения (5.23), (5.24) и (5.29) описывают как обратимые, так и необратимые процессы.

Действительно, для необратимых процессов на преодоление сил трения затрачивается работа $l_{тр}$, которая полностью переходит в теплоту трения $q_{тр}$, поэтому $q_{тр} = l_{тр}$, или $\delta q_{тр} = \delta l_{тр}$. Тогда для необратимых процессов

$$\delta q + \delta q_{тр} = du + d(pv) + dw^2 / 2 + d(gh) + \delta l_{техн} + \delta l_{тр}. \qquad (5.31)$$

Но в этом уравнении $\delta q_{тр}$ и $\delta l_{тр}$ взаимно уничтожаются, и уравнение первого закона термодинамики принимает вид:

$$\delta q = du + d(pv) + dw^2 / 2 + d(gh) + \delta l_{техн}. \qquad (5.32)$$

Отсюда уравнения (5.24) и (5.32) описывают и необратимые процессы.

Таким образом, уравнения (5.24) и (5.32) выражают первый закон термодинамики, а величину работы $p \cdot dv$ можно приравнять правой части уравнения (5.32):

$$pdv = d(pv) + dw^2 / 2 + d(gh) + \delta l_{техн}. \qquad (5.33)$$

Из этого уравнения следует, что все виды работ в потоке совершаются за счет работы расширения рабочего тела $p \cdot dv$.

Величины, входящие в уравнение (5.23), могут быть как положительными, так и отрицательными и в некоторых случаях могут принимать нулевые значения.

Несмотря на простоту первого закона термодинамики, имеется большое количество его формулировок.

Приведем некоторые из них, наиболее распространенные.

1. «*Невозможно возникновение или уничтожение энергии*». Эта формулировка говорит о невозможности возникновения энергии из ничего и уничтожения ее в ничто.

2. «*Любая форма движения способна и должна превращаться в любую другую форму движения*». Эта философская формулировка подчеркивает неуничтожаемость энергии и её способность взаимопревращаться в любые другие виды энергии.

3. «*Перпетуум-мобиле первого рода невозможна*». Под перпетуум-мобиле первого рода понимают машину, которая была бы способна производить работу из ничего.

4. «*Энергия является однозначной функцией состояния*». Например, внутренняя энергия является однозначной функцией основных параметров состояния $U = f(p,V,T)$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

5. «*Бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом*». Эта математическая формулировка подчеркивает, что если U есть энергия, то dU есть полный ее дифференциал.

6. «*Теплота и работа являются двумя единственно возможными формами перехода энергии от одного тела к другому*». Понятия «*теплота*» и «*работа*» связываются не с «*запасом*», а с «*процессом*». Работа — это макрофизическая форма передачи энергии, а теплота представляет собой совокупность микрофизических процессов передачи энергии.

5.6. Энтальпия

В прошлом столетии известный физик *Гиббс* ввел в практику тепловых расчетов новую функцию, которая по предложению *Каммерлинга-Оннеса* названа ***энтальпией***. ***Удельная энтальпия***, т.е. отношение энтальпии к массе тела, обозначается h и выражается в джоулях на килограмм (Дж/кг); она представляет собой, по определению, сложную функцию вида

$$h = u + pv\,. \tag{5.34}$$

Поскольку входящие в удельную энтальпию величины u, p и v являются параметрами (функциями) состояния, следовательно, и сама энтальпия будет также параметром (функцией) состояния.

Энтальпия относится к аддитивным или экстенсивным параметрам, так как ее величина пропорциональна массе.

Если в качестве независимых параметров выбрать давление p и температуру T, то можно получить для обратимых процессов другой вид аналитического выражения первого закона термодинамики:
$\delta q = du + pdv = du + d(pv) - vdp = d(u + pv) - vdp$. Так как $d(pv) = pdv + vdp$.

Отсюда

$$\delta q = dh - vdp\,, \tag{5.35}$$

или

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 - \int_{p_1}^{p_2} vdp\,. \tag{5.36}$$

Абсолютное значение удельной энтальпии термодинамической системы можно получить, проинтегрировав уравнение (5.35). В результате интегрирования в выражение для h войдет постоянная интегрирования h_0:

$$h = \int(\delta q + vdp) + h_0\,, \tag{5.37}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

т. е, удельная энтальпия системы определяется с точностью до некоторой аддитивной постоянной h_0. Эту постоянную выбирают произвольно, и в большинстве случаев удельную энтальпию идеального газа (при $p \to 0$) считают равной нулю при *0*°С, а константу интегрирования не учитывают.

Если в термодинамической системе протекают обратимые процессы и наряду с работой изменения объема $p \cdot dv$ производится работа, не связанная с изменением объема системы и отдаваемая внешнему объекту, то в правые части уравнений (5.24) и (5.35) войдет дополнительный член

$$\delta q = du + pdv + \delta l_v; \tag{5.38}$$

$$\delta q = dh - vdp + \delta l_v. \tag{5.39}$$

Уравнения (5.38) и (5.39) являются наиболее *общим аналитическим выражением первого закона термодинамики для обратимых процессов изменения состояния термодинамической системы*.

При $p = const$ уравнение (5.35) превращается в

$$\delta q_p = dh. \tag{5.40}$$

Дифференциал удельной энтальпии *dh* есть элементарное количество теплоты, участвующее в процессе при постоянном давлении. Вся теплота в процессе при постоянном давлении расходуется на изменение энтальпии:

$$q_p = \int_1^2 dh = h_2 - h_1. \tag{5.41}$$

Из уравнения (5.35) следует, что

$$dh = \delta q + vdp, \text{ или } h_2 - h_1 = q + \int_{p_1}^{p_2} vdp. \tag{5.42}$$

Изменение удельной энтальпии полностью определяется начальным и конечным состояниями рабочего тела и не зависит от промежуточных состояний. Изменение энтальпии газа в циклах равно нулю, т.е.

$$\oint dh = 0. \tag{5.43}$$

Поскольку удельная энтальпия является функцией основных параметров состояния, то *dh* есть полный дифференциал этой функции при любых независимых переменных, характеризующих состояние газа:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$h = f(p,v); h = \varphi(v,T); h = F(p,T), \tag{5.44}$$

откуда

$$\left.\begin{aligned} dh &= (\partial h/\partial p)_v dp + (\partial h/\partial v)_p dv, \\ dh &= (\partial h/\partial T)_v dT + (\partial h/\partial v)_T dv, \\ dh &= (\partial h/\partial T)_p dT + (\partial h/\partial p)_T dp. \end{aligned}\right\} \tag{5.45}$$

Изменение удельной энтальпии во всех процессах, протекающих между двумя точками A и B, одинаково. Физический смысл энтальпии заключается в том, что удельная энтальпия h равна энергии расширенной системы — тела и окружающей среды.

Значения энтальпии для паров, газов, газовых смесей приводятся в технической и справочной литературе. Пользуясь этими данными, можно определять количество теплоты, участвующее в процессе при постоянном давлении. Энтальпия имеет большое значение и применение при расчетах тепловых и холодильных установок и как параметр состояния рабочего тела значительно упрощает тепловые расчеты. Она позволяет применять графические методы при исследовании всевозможных термодинамических процессов и циклов.

Энтальпией особенно целесообразно пользоваться тогда, когда в качестве основных параметров принимают p и T. Это наглядно можно видеть, если удельную энтальпию h сравнить с удельной внутренней энергией u. При $v = const$ уравнение первого закона термодинамики $\delta q = du + pdv$ превращается в $\delta q_v = du$, или $q_v = u_2 - u_1$, а при $p = const \rightarrow q_p = h_2 - h_1$.

Энтальпия идеального газа, также как и внутренняя энергия, является функцией температуры и не зависит от других параметров. Действительно, для идеального газа

$$h = u(T) + pv = u(T) + RT, \tag{5.46}$$

следовательно (поскольку оба слагаемых зависят только от температуры), $h = f(T)$.

Тогда по аналогии с внутренней энергией имеем

$$(\partial h/\partial T)_p = (\partial h/\partial T)_v = dh/dT, \tag{5.47}$$

т. е. в любом процессе изменения состояния идеального газа производная от изменения энтальпии по температуре будет полной производной.

Числовые значения энтальпий идеальных газов приведены в табл. 5.1.

ЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛ

Таблица 5.1

Удельные энтальпия, энтропия и внутренняя энергия газов

t, °C	Воздух			O_2			H_2			N_2			CO			CO_2		
	h	s	u	h	s	u	h	s	u	h	s	u	h	s	u	h	s	u
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	100,6	0,3128	71,9	92,32	0,2826	66,2	1435	4,388	1022	103,2	0,3215	80,8	104,2	0,3249	74,5	86,58	0,2692	67,9
200	202,3	0,5543	144,8	187,5	0,5083	134,9	2884	7,838	2056	206,9	0,5681	155,0	209,3	0,5744	150,0	182,0	0,4957	144,7
300	305,7	0,7524	219,5	285,0	0,6958	206,8	4333	10,62	3095	312,0	0,7695	230,4	316,1	0,7792	227,1	284,6	0,6921	228,7
400	411,3	0,9224	296,4	386,0	0,8583	281,9	5790	12,96	4138	419,1	0,9416	307,8	425,4	0,9550	306,7	393,1	0,8662	318,6
500	519,6	1,071	375,7	489,4	1,002	359,5	7256	14,99	5188	528,4	1,093	387,8	537,6	1,110	388,9	506,6	1,023	413,5
600	629,7	1,206	457,4	595,8	1,131	439,4	8725	16,78	6246	640,2	1,229	470,0	651,5	1,249	473,8	623,8	1,166	512,4
700	742,3	1,328	541,2	703,4	1,247	521,2	10212	18,39	7320	754,5	1,352	554,6	768,8	1,376	561,0	744,8	1,297	614,7
800	856,6	1,440	627,1	812,7	1,354	604,5	11715	19,86	8410	870,4	1,466	650,9	887,2	1,492	650,2	868,3	1,418	720,1
900	973,4	1,544	714,6	923,2	1,453	689,2	13234	21,21	9519	988,5	1,571	729,1	1008	1,599	741,3	993,9	1,530	827,7
1000	1091	1,640	803,7	1035	1,544	774,8	14775	22,48	10649	1108	1,671	818,8	1130	1,699	834,0	1122	1,635	937,5
1100	1210	1,730	894,1	1148	1,630	861,6	16337	23,65	12800	1229	1,761	910,3	1254	1,793	928,1	1252	1,733	1049,0
1200	1330	1,815	985,7	1261	1,709	949,2	17920	24,77	12971	1351	1,846	1002,8	1379	1,881	1023,4	1384	1,825	1162,1
1300	1452	1,893	1078,3	1375	1,784	1037,6	19531	25,83	14164	1475	1,927	1096,6	1505	1,964	1119,7	1516	1,913	1276,5
1400	1574	1,969	1171,8	1491	1,856	1126,8	21156	26,83	15379	1599	2,004	1191,0	1632	2,042	1216,8	1650	1,995	1392,1
1500	1697	2,041	1266,2	1607	1,928	1216,8	22801	27,78	16615	1725	2,077	1286,3	1760	2,116	1314,8	1784	2,073	1508,7

Примечание. Обозначения и единицы величин: энтальпия – h, кДж/кг; энтропия — s, кДж/(кг·К); внутренняя энергия — u, кДж/кг.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ. ЭНТРОПИЯ

6.1. Основные определения

При расчете тепловой аппаратуры наиболее важным моментом является определение количества теплоты, участвующее в процессе. Точное его определение обеспечивает правильную оценку работы аппарата с экономической точки зрения, что является особенно ценным при сравнительных испытаниях.

Сообщение телу теплоты в каком-либо процессе вызывает изменение его состояния и в общем случае сопровождается изменением температуры. ***Отношение элементарного количества теплоты δq, полученного телом при бесконечно малом изменении его состояния, к изменению температуры dt называется удельной теплоемкостью тела в данном процессе:***

$$c_x = \delta q_x / dt \,. \tag{6.1}$$

Величина q в уравнении (6.1) зависит не только от интервала температур, но и от вида процесса подвода теплоты, характеризуемого некоторым постоянным параметром x, которым может быть объем тела v, давление p и др. Общее количество теплоты, полученное в данном процессе, определяется выражением

$$q_{1-2,x} = \int_1^2 c_x dT \,, \tag{6.2}$$

где интеграл берется от начального состояния *1* до заданного конечного состояния *2*.

Поскольку количество теплоты $\delta q_{1-2,x}$ зависит от характера процесса, то и теплоемкость системы c_x также зависит от условий протекания процесса. Одна и та же система в зависимости от характера процесса обладает различными теплоемкостями, численная величина которых может изменяться в пределах от — ∞ до + ∞.

6.2. Удельная (массовая), объемная и молярная теплоемкости газов

В термодинамике различают теплоемкости: удельную (массовую), объемную и молярную.

Удельная (массовая) теплоемкость c_x *— величина, равная отношению теплоемкости однородного тела к его массе*. Единица удельной теплоемкости — джоуль на килограмм·кельвин [Дж/(кг·К)], он равен удельной (массовой) теплоемкости вещества, имеющего при массе *1* кг теплоемкость *1* Дж/К.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Объемной теплоемкостью c'_x *называют отношение теплоемкости рабочего тела к его объему при нормальных физических условиях*, т. е. при давлении *101 325* Па и температуре $t = 0$°С. Единица объемной теплоемкости — джоуль на кубический метр · кельвин [Дж/(м^3·К)], он равен объемной теплоемкости рабочего тела, имеющего при объеме *1* м^3 теплоемкость *1* Дж/К.

Молярной теплоемкостью c_m *называют величину, равную произведению удельной теплоемкости вещества на молярную массу этого вещества*. Единицей молярной теплоемкости является джоуль на моль·кельвин [Дж/(моль·К)], который равен молярной теплоемкости вещества, имеющего при количестве вещества *1* моль теплоемкость *1* Дж/К.

Между указанными теплоемкостями существует следующая связь:

$$c_x = c'_x v_0 = c_m / M \,, \tag{6.3}$$

где v_0 — удельный объем при нормальных физических условиях; M — молярная масса.

6.3. Аналитические выражения для теплоемкостей c_v и c_P

Как указывалось, теплоемкости зависят от характера процесса. В термодинамике имеют большое значение теплоемкость при постоянном объеме

$$c_v = \delta q_v / dT \,, \tag{6.4}$$

равная отношению количества теплоты δq_v в процессе при постоянном объеме к изменению температуры dT тела, и теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = \delta q_p / dT \,, \tag{6.5}$$

равная отношению количества теплоты δq_p в процессе при постоянном давлении к изменению температуры dT тела.

При равновесном процессе нагревания тела элементарное количество теплоты определяем из уравнения (5.24):

$$\delta q = du + pdv \,,$$

а так как из уравнения (5.7)

$$du = \left(\partial u / \partial v\right)_T dv + \left(\partial u / \partial T\right)_v dT \,,$$

то

$$\delta q = \left(\partial u / \partial T\right)_v dT + \left[\left(\partial u / \partial v\right)_T + p\right] dv \,.$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полученное выражение для процесса при постоянном объеме ($dv = 0$) принимает вид

$$\delta q = \left(\partial u / \partial T\right)_v dT \, .$$

Поэтому теплоемкость при $v = const$ может быть представлена в виде

$$c_v = \left(\partial u / \partial T\right)_v , \tag{6.6}$$

т. е. ***теплоемкость c_v при $v = const$*** *равна частной производной от внутренней энергии и (рассматриваемой как функция T и v) по температуре T.*

Кроме того, из уравнений (6.4) и (6.6) следует, что в процессе при $v = const$, в котором тело не совершает внешней работы, вся теплота, сообщаемая телу, идет на изменение его внутренней энергии:

$$\delta q_v = du_v = c_v dT_v , \tag{6.7}$$

или при $c_v = const$

$$q_{1-2,v} = u_2 - u_1 = c_v\left(t_2 - t_1\right).$$

Изменение внутренней энергии *идеального газа равно произведению теплоемкости c_v при постоянном объеме на разность температур тела в любом процессе.*

Действительно, для идеального газа, внутренняя энергия которого является функцией только температуры, частная производная $\left(\partial u / \partial v\right)_T$ равна нулю. Тогда $du = \left(\partial u / \partial T\right)_v dT$, или $du = c_v dT$, независимо от характера процесса.

Интегрируя уравнение (6.7) для идеального газа от *0* до *t*°C, получим

$$u = \int_0^t c_v dt = \overline{c}_v \Big|_0^t t ,$$

где $\overline{c_v}$ — средняя теплоемкость при $v = const$.

Отсюда для любого конечного процесса изменения состояния идеального газа имеем

$$u_2 - u_1 = \overline{c_v}\Big|_{t_1}^{t_2}\left(t_2 - t_1\right) = \overline{c_v}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v}\Big|_0^{t_1} t_1 .$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Подставляя значение $du = c_v dT$ в основное уравнение первого закона термодинамики (5.24), имеем в общем случае для обратимого процесса при бесконечно малом изменении состояния идеального газа:

$$\delta q = c_v dT + pdv\,, \tag{6.8}$$

Если в качестве независимых переменных принять *T* и *v*, то из уравнения первого закона термодинамики получим:

$$\delta q = \left(\partial u / \partial T\right)_v dT + \left[p + \left(\partial u / \partial v\right)_T\right] dv\,,$$

отсюда при $p = const$

$$\delta q_p = \left(\partial u / \partial T\right)_v dT_p + \left[p + \left(\partial u / \partial v\right)_T\right] dv_p$$

или, поскольку $\delta q_p = c_p dT_p$,

$$c_p = \left(\partial u / \partial T\right)_v + \left[p + \left(\partial u / \partial v\right)_T\right]\left(\partial v / \partial T\right)_p\,. \tag{6.9}$$

Применяя уравнение (6.6), получаем

$$c_p = c_v + \left[p + \left(\partial u / \partial v\right)_T\right]\left(\partial v / \partial T\right)_p\,. \tag{6.10}$$

Уравнение (6.10) устанавливает в общем виде связь между теплоемкостями c_p и c_v.

Для идеального газа, так как $\left(\partial u/\partial v\right)_T = 0$, а из уравнения состояния $pv = RT \rightarrow p\left(\partial v / \partial T\right)_p = R,$

$$c_p = c_v + R \text{ и } c_p - c_v = R\,. \tag{6.11}$$

Это уравнение носит название *уравнения Майера*. Оно может быть записано и для *1* моль:

$$c_{mp} = c_{mv} + R_m\,, \text{ или } c_{mp} - c_{mv} = 8{,}3142 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Следовательно, для идеальных газов разность между c_{mp} и c_{mv} есть величина постоянная.

Уравнение для теплоемкости c_p можно получить, если в качестве независимых параметров взять давление *p* и температуру *T*. Тогда согласно уравнению (5.35):

$$\delta q = dh - vdp\,,$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

или

$$\delta q = \left(\partial h / \partial T\right)_p dT - \left[v - \left(\partial h / \partial p\right)_T\right] dp\,, \qquad (6.12)$$

откуда следует, что $p = const$:

$$\delta q_p = \left(\partial h / \partial T\right)_p dT_p$$

и, следовательно, теплоемкость при постоянном давлении равна:

$$c_p = \left(\partial h / \partial T\right)_p\,, \qquad (6.13)$$

т. е. ***теплоемкость тела c_p*** *при $p = const$ равна частной производной от энтальпии h по температуре T и является функцией p и T.* Поскольку энтальпия идеального газа не зависит от давления и объема и является функцией одной температуры, нетрудно показать, что теплоемкость c_p идеального газа для любого процесса равна:

$$c_p = dh / dT\,.$$

Тогда уравнение первого закона термодинамики (5.35) для идеального газа можно переписать в виде:

$$\delta q = c_p dT - v dp\,. \qquad (6.14)$$

Первый закон термодинамики при независимых переменных v и T представляется в другом виде:

$$\delta q = c_v dT + p dv\,,$$

но

$$p = RT / v = T\left(\partial p / \partial T\right)_v, \text{ где } R / v = \left(\partial p / \partial T\right)_v$$

и

$$\delta q = c_v dT + T\left(\partial p / \partial T\right)_v dv\,. \qquad (6.15)$$

С помощью последнего уравнения можно найти зависимость между теплоемкостями c_p и c_v. Для изобарного процесса (при $p = const$) уравнение (6.15) принимает вид:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\delta q_p = c_v dT_p + T\left(\partial p / \partial T\right)_v dv_p . \qquad (6.16)$$

Разделим левую и правую части уравнения (6.16) на dT_p:

$$\delta q_p / dT_p = c_v dT_p / dT_p + T\left(\partial p / \partial T\right)_v dv_p / dT_p ;$$

принимая во внимание, что $\delta q_p = c_p dT_p$, получаем:

$$c_p - c_v = T\left(\partial p / \partial T\right)_v \left(\partial v / \partial T\right)_p . \qquad (6.17)$$

Если для реального газа известно уравнение состояния и теплоемкость c_p, которая может быть определена из опыта, то последняя формула позволяет определить и c_v, которую из опыта определить очень трудно. Следует отметить, что для реальных газов

$$c_p - c_v > R .$$

Это неравенство объясняется тем, что при расширении реальных газов (при $p = const$) совершается не только внешняя, но и внутренняя работа, связанная с изменением внутренней потенциальной энергии тела, что и вызывает больший расход теплоты.

6.4. Элементы молекулярно-кинетической и квантовой теорий теплоемкости

Классическая молекулярно-кинетическая теория газов рассматривает идеальный газ как совокупность абсолютно жестких молекул, между которыми отсутствуют силы взаимодействия, и каждая молекула обладает лишь энергией поступательного и вращательного движений, а сами молекулы рассматриваются как материальные точки.

Поступательное движение такой молекулы можно разложить по направлениям трех координатных осей, в соответствии с этим говорят, что молекула имеет три степени свободы поступательного движения. Количество вращательных степеней свободы будет зависеть от атомности газа.

В соответствии с кинетической теорией внутренняя энергия газов равномерно распределяется по степеням свободы поступательного и вращательного движений молекул.

Одноатомный газ имеет только три степени свободы поступательного движения ($i = 3$). Молекула двухатомного газа кроме поступательного движения может совершать и вращательное движение вокруг общего центра тяжести, который находится на линии, соединяющей оба атома. Такая молекула двухатомного газа имеет пять степеней свободы ($i = 5$), из них три степени

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

свободы поступательного движения и две степени свободы вращательного движения.

Молекулы трех - и многоатомных газов имеют три степени свободы поступательного движения и три степени свободы вращательного движения, а всего $i = 6$.

Для того чтобы вычислить долю внутренней энергии, приходящуюся на одну степень свободы, рассмотрим одноатомный идеальный газ, у которого имеется только три степени свободы поступательного движения.

Из кинетической теории известно, что давление, оказываемое идеальным газом на стенки, равно $^2/_3$ средней кинетической энергии поступательного движения атомов, т. е.

$$p = (2/3)n \cdot m \cdot \overline{w^2} / 2, \qquad (6.18)$$

где p — давление газа, Па; n — число атомов в *1* м^3; m — масса одного атома; $\overline{w}$ — средняя квадратичная скорость атомов, определяемая из уравнения

$$\overline{w^2} = \left(w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 + ... + w_n^2\right)/n,$$

где $w_1, w_2, ..., w_n$ — скорости отдельных атомов.

Умножая обе части уравнения (6.18) на объем моля V_m, получим уравнение для *1* моль:

$$pV_m = (2/3)nV_m m\overline{w^2} / 2.$$

В этом уравнении произведение $nV_m = N$ есть число атомов в *1* моль газа (число *Авогадро*):

$$pV_m = (2/3)Nm\overline{w^2} / 2.$$

Величина $m\overline{w^2} / 2$ представляет собой среднюю кинетическую энергию поступательного движения одного атома газа, а так как общее число атомов равно N, то вся внутренняя энергия *1* моль одноатомного газа, равная кинетической энергии всех атомов, равна:

$$Mu = Nm\overline{w^2} / 2.$$

Тогда

$$pV_m = (2/3)Mu, \text{ или } Mu = (3/2)pV_m. \qquad (6.19)$$

Заменяя pV_m его значением из уравнения состояния, находим:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$Mu = (3/2)R_m T\,, \tag{6.20}$$

а так как $R_m = 8{,}3142$ Дж/(моль·К), то для одноатомного газа:

$$Mu = (3/2)8{,}3142 \cdot T = 12{,}5 \cdot T\,. \tag{6.21}$$

Взяв из уравнения (6.20) производную от внутренней энергии по температуре, имеем:

$$dMu / dT = c_{mv} = (3/2)R_m\,. \tag{6.22}$$

Из уравнения видно, что c_{mv} не зависит от температуры. Следовательно, уравнение (6.20) выражает внутреннюю энергию одноатомного идеального газа, который подчиняется уравнению $pV_m = R_m T$ и у которого c_{mv}=*const*.

Числовое значение мольной теплоемкости для одноатомного газа равно:

$$c_{mv} = (3/2)R_m = 12{,}5 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Отсюда на каждую степень свободы движения в одноатомном газе расходуется энергия — *12,5:3 = 4,16* Дж/(моль·К). Подставляя значение теплоемкости c_{mv} из (6.22) в уравнение *Майера*, находим:

$$c_{mp} = [(i+2)/2]R_m\,, \tag{6.23}$$

или для одноатомного газа:

$$c_{mp} = [(3+2)/2]8{,}3142 \approx 20{,}8 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Экспериментальные исследования для одноатомных газов подтверждают полученные данные.

Для двухатомного газа, считая, что на каждую степень свободы движения расходуется количество энергии, как и для одной степени свободы поступательного движения одноатомного газа, находим:

$$c_{mv} = 4{,}16 \cdot 5 \approx 20{,}8 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$c_{mp} = [1(5+2)/2]8{,}3142 \approx 29{,}1 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Однако для сравнительно высоких температур получается значительное несоответствие приведенных значений теплоемкостей двухатомных газов

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

с экспериментальными данными. Еще большее расхождение получается для трех- и многоатомных газов.

Это расхождение объясняется тем, что в сложных молекулах необходимо учитывать не только поступательное и вращательное движения, но и колебательное движение атомов в самой молекуле, энергия которых в кинетической теории газов не учитывается.

Энергию колебательного движения атомов в молекуле учитывают в квантовой теории теплоемкостей. Эта теория доказывает, что теплоемкость двух- и многоатомных газов является функцией температуры, так как энергия колебательного движения атомов в молекуле изменяется не прямо пропорционально температуре.

Эйнштейн, пользуясь квантовой теорией *Планка*, получил следующее выражение для молярной теплоемкости, достаточно точное для температур, применяемых в теплотехнике:

$$c_{mv} = i_1 R_m/2 + \sum_{1}^{i_2} R_m \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \left[e^{\theta/T} / \left(e^{\theta/T} - 1\right)^2\right], \qquad (6.24)$$

где i_1 — число степеней свободы поступательного и вращательного движений молекулы; i_2 — число степеней свободы внутримолекулярных колебаний; θ — характеристическая температура колебательного движения, равная $\theta = h\omega / k$ (h — постоянная *Планка*, k — постоянная *Больцмана*, ω — число колебаний в секунду); e — основание натуральных логарифмов; T — абсолютная температура газа.

Первый член правой части формулы (6.24) учитывает количество энергии, идущей на изменение поступательного и вращательного движений молекул; он определяется числом степеней свободы этих движений. Второй член формулы учитывает энергию, идущую на изменение внутримолекулярных колебаний; он определяется числом колебательных степеней свободы.

Формула (6.24) не является абсолютно точной, так как при ее выводе были сделаны некоторые допущения.

Таблица 6.1

Постоянные молярные теплоемкости некоторых газов

Атомность газа	c_{mv}, Дж/(моль·К)	c_{mp}, Дж/(моль·К)
Одноатомный	12,5	20,8
Двухатомный	20,8	29,1
Трех- и многоатомный	29,1	37,4

Для приближенных расчетов при не очень высоких температурах можно рекомендовать использование постоянных молярных теплоемкостей c_{mv} и c_{mp}, полученных с некоторой корректировкой для трех- и многоатомных газов на основании молекулярно-кинетической теории теплоемкости. Эти дан-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ные приведены в табл. 6.1. Точные значения теплоемкостей идеальных газов в зависимости от температуры приводятся в специальных таблицах. Эти значения вычисляются на основании спектроскопических данных с использованием математического аппарата квантовой статистики.

6.5. Истинная и средняя теплоемкости

Так как теплоемкость идеального газа зависит от температуры, а реального — и от давления, то в технической термодинамике различают истинную и среднюю теплоемкости.

Теплоемкость, определяемая уравнениями (6.1), (6.3), (6.4) при данных значениях параметров состояния v и T или p и T (т. е. в данном состоянии тела), называют ***истинной теплоемкостью***. Следовательно, *истинной теплоемкостью называется отношение элементарного количества теплоты, сообщаемой термодинамической системе в каком-либо процессе, к бесконечно малой разности температур.*

Истинные теплоемкости реальных газов можно выразить в виде суммы двух слагаемых:

$$c_x = c_{x0} + \Delta c_x .$$

Первое слагаемое представляет собой теплоемкость данного газа в разреженном (идеально газовом) состоянии (при $p \to 0$ или $v \to \infty$) и зависит только от температуры.

Температурная зависимость теплоемкостей c_p и c_v приближенно может быть представлена в виде полинома третьей степени от t°С:

$$c_{x0} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 .$$

Однако в настоящее время в расчетах используют более точные табличные значения.

Второе слагаемое Δc_x определяет зависимость теплоемкости от давления или удельного объема и связано с изменением потенциальной составляющей внутренней энергии реального газа.

В практических расчетах при определении количества теплоты обычно применяют так называемые средние теплоемкости.

Средней теплоемкостью $\overline{c_x}$ данного процесса в интервале температур от t_1 до t_2 называют отношение количества теплоты $q_{1\text{-}2}$ к конечной разности температур $t_2 — t_1$:

$$\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2,x}}{t_2 - t_1} . \qquad (6.25)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Так как количество теплоты $q_{1\text{-}2,x}$, полученное системой в процессе $x = const$, определяется уравнением (6.2), где c_x — истинная теплоемкость в данном процессе, то

$$\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} c_x dt\,. \qquad (6.26)$$

Уравнение (6.26) устанавливает связь между средней и истинной теплоемкостями тела в данном процессе.

Если средние теплоемкости даны в таблице для интервала температур от *0* до *t*°С, то средняя теплоемкость $\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2}$ может быть вычислена по формуле (рис. 6.1):

$$\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\overline{c_x}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x}\Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}\,. \qquad (6.27)$$

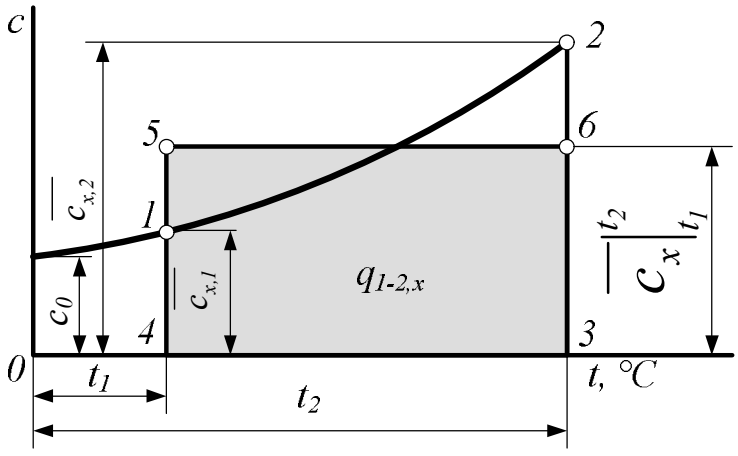


Рис.6.1. К определению средней теплоемкости

Из рис. 6.1 видно, что величина средней теплоемкости $\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2}$ есть высота прямоугольника *3456*, площадь которого равновелика пл. *1234*.

Действительно, интеграл в уравнении (6.25) на основании известного из математики правила может быть разбит на следующие интегралы:

$$\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} c_x dt = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[\int_0^{t_2} c_x dt - \int_0^{t_1} c_x dt\right],$$

но

$$\int_0^{t_2} c_x dt = \overline{c_x}\Big|_0^{t_2} t_2\,,\ \text{а}\ \int_0^{t_1} c_x dt = \overline{c_x}\Big|_0^{t_1} t_1$$

Подставляя найденные значения интегралов в уравнение (6.26), получаем уравнение (6.27).

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Таким образом, если в каком-либо процессе идеальный газ был нагрет от температуры t_1 до t_2, то количество теплоты, затраченное на нагревание, равно

$$Q_x = m\left[\overline{c_x}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x}\Big|_0^{t_1} t_1\right] = V_н\left[\overline{c_x}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x}\Big|_0^{t_1} t_1\right]. \qquad (6.28)$$

Средние молярные, удельные и объемные теплоемкости газов при *p=const* и *v=const* приведены в таблицах справочной литературы по технической термодинамики.

6.6. Отношение теплоемкостей c_p и c_v

В термодинамике часто используется отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме, обозначаемое обычно *k*:

$$k = c_p / c_v = c'_p / c'_v = c_{mp} / c_{mv} .$$

Согласно классической кинетической теории газов, величина *k* определяется числом степеней свободы молекулы. Из уравнений (6.22) и (6.23) следует:

$$k = \frac{i+2}{2} R / \left(\frac{i}{2} R\right) = 1 + 2/i . \qquad (6.29)$$

Если считать $c_x = const$, то из табл. 6.1 получаем: для одноатомного газа $k = 1{,}66$; для двухатомного газа $k = 1{,}4$, для трех- и многоатомных газов $k = 1{,}33$.

При $c_x \neq const$ для идеальных газов *k* зависит от температуры, что и видно из формулы:

$$k = c_p / c_v = (c_v + R) / c_v = 1 + R / c_v .$$

Из уравнения *Майера* можно получить следующие соотношения для теплоемкостей c_v и c_p:

$$c_v = R/(k-1); c_p = kR/(k-1). \qquad (6.30)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

6.7. Определение q_v и q_p для идеальных газов по таблицам теплоемкостей

Как уже указывалось, количество теплоты в изобарном и изохорном процессах идеального газа может быть подсчитано по следующим уравнениям:

$$q_{p,1-2} = \overline{c_p}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_p}\Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1; \tag{6.31}$$

$$q_{v,1-2} = \overline{c_v}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v}\Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1. \tag{6.32}$$

Следовательно, для определения теплоты q_p и q_v необходимо знать либо теплоемкости в интервале температур от *0* до t°С, либо значения удельных энтальпий и внутренних энергий.

В настоящее время имеется большое количество пособий и специальных таблиц, в которых эти величины с высокой степенью точности даются для широкого интервала температур. Все новейшие данные по теплоемкостям, энтальпии и внутренней энергии рассчитаны с использованием уточненных спектроскопических констант методом квантовой статистики. Приведенная выше формула *Эйнштейна* для подсчета теплоемкости может рассматриваться как первый шаг в создании современной квантовой теории теплоемкости.

В отечественной литературе подробные данные по теплоемкостям c_p и c_v, а также энтальпии и внутренней энергии приведены в справочной литературе по технической термодинамике.

6.8. Теплоемкость смесей идеальных газов

При расчетах тепловых установок приходится встречаться со смесями газов, а в таблицах приводятся теплоемкости только для отдельных идеальных газов; поэтому нужно уметь определить теплоемкость газовой смеси. Если смесь газов задана массовыми долями, то удельная теплоемкость смеси определяется как сумма произведений массовых долей на удельную теплоемкость каждого газа:

$$c_{vсм} = g_1 c_{v1} + g_2 c_{v2} + \ldots + g_n c_{vn} = \sum_1^n g_i c_{vi}\,, \tag{6.33}$$

$$c_{pсм} = g_1 c_{p1} + g_2 c_{p2} + \ldots + g_n c_{pn} = \sum_1^n g_i c_{pi}\,, \tag{6.34}$$

где $g_1, g_2, \ldots, g_n$— массовые доли каждого газа, входящего в смесь. Если смесь газов задана объемными долями, то объемная теплоемкость смеси рав-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

на сумме произведений объемных долей на объемную теплоемкость каждого газа:

$$c'_{vсм} = r_1 c'_{v1} + r_2 c'_{v2} + ... + r_n c'_{vn} = \sum_1^n r_i c'_{vi}\,, \tag{6.35}$$

$$c'_{pсм} = r_1 c'_{p1} + r_2 c'_{p2} + ... + r_n c'_{pn} = \sum_1^n r_i c'_{pi}\,, \tag{6.36}$$

где r_1, r_2, ..., r_n — объемные доли отдельных газов, входящих в смесь. Молярная теплоемкость смеси газов равна произведению объемных долей на молярные теплоемкости составляющих смесь газов:

$$c_{mvсм} = r_1 c_{mv1} + r_2 c_{mv2} + ... + r_n c_{mvn} = \sum_1^n r_i c_{mvi}$$

и

$$c_{mpсм} = r_1 c_{mp1} + r_2 c_{mp2} + ... + r_n c_{mpn} = \sum_1^n r_i c_{mpi}\,.$$

Удельная теплоемкость смеси газов может быть определена, если известны плотность и удельный объем смеси газов при нормальных физических условиях:

$$c_{vсм} = c'_{vсм}\, v_{см\,0^\circ} = c'_{vсм} / \rho_{см\,0^\circ}$$

и

$$c_{pсм} = c'_{pсм}\, v_{см\,0^\circ} = c'_{pсм} / \rho_{см\,0^\circ}\,.$$

6.9. Приближенные значения теплоемкостей

Для приближенных расчетов иногда пользуются эмпирическими формулами, учитывающими зависимость теплоемкости от температуры по линейному закону. Для истинной теплоемкости эта зависимость может быть представлена уравнением вида:

$$c_x = a + bt\,, \tag{6.37}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

где a —истинная теплоемкость при 0°С; b — тангенс угла наклона прямой, характеризующий изменение теплоемкости от температуры. Зная зависимость $c_x=f(t)$, можно по (6.25) определить среднюю теплоемкость c_x:

$$\overline{c_x}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2-t_1}\int_{t_1}^{t_2} c_x dt = \frac{1}{t_2-t_1}\int_{t_1}^{t_2}(a+bt)dt = \\ = \frac{1}{t_2-t_1}\left[a(t_2-t_1)+b\frac{t_2^2-t_1^2}{2}\right] = a+\frac{b}{2}(t_2+t_1) \qquad (6.38)$$

Уравнения для средних удельных и объемных теплоемкостей газов в пределах от 0 до 1500° С приведены в таблицах справочной литературы по технической термодинамике.

Теплоемкости для некоторых газов в идеальном состоянии (при $p \to 0$ и $t = 0$°С) приведены в табл. 6.2.

6.10. Энтропия. Вычисление энтропии идеального газа для обратимых и необратимых процессов

Как уже указывалось, теплота q не является функцией состояния и $\delta q = du + pdv$ не будет полным дифференциалом; δq представляет собой только некоторую бесконечно малую величину. Для того чтобы проинтегрировать правую часть уравнения первого закона термодинамики $\delta q = du + pdv$, должна быть известна зависимость p от v (или p от T).

Таблица 6.2

Теплоемкости для некоторых газов в идеальном состоянии

Газ	Химическая формула	Теплоемкости				$k=\frac{c_p}{c_v}$
		молярная, Дж/(моль К)		удельная, кДж/(кг К)		
		c_{mp}	c_{mv}	c_p	c_v	
Гелий	He	20,93	12,60	5,237	3,161	1,660
Водород	H_2	28,62	20,30	14,200	10,070	1,410
Воздух	—	29,07	20,76	1,004	0,716	1,401
Метан	CH_4	34,74	26,42	2,165	1,647	1,315
Аммиак	NH_3	35,00	26,67	2,056	1,566	1,315

В математике доказывается, что дифференциальный двучлен всегда можно превратить в полный дифференциал путем деления (или умножения) на интегрирующий делитель. Таким интегрирующим делителем для элементарного количества теплоты δq является абсолютная температура T.

Покажем это на примере идеального газа. Имеем $\delta q = du + pdv$ или заменив p на RT/v, получим $\delta q = c_v dT + RTdv/v$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Разделив обе части последнего уравнения на T, находим:

$$\delta q / T = c_v dT / T + R dv / v . \qquad (6.39)$$

Отсюда выражение $\delta q/T$ при обратимом изменении состояния газа есть полный дифференциал некоторой функции переменных T и v (c_v зависит только от температуры, а R — величина постоянная). *Клаузиус* назвал эту функцию энтропией и обозначил S. Выражается полная энтропия S в джоулях на градус (Дж/К), а удельная энтропия s - в джоулях на килограмм·градус [Дж/(кг·К)].

Таким образом, дифференциал энтропии для обратимого изменения состояния определяется как:

$$ds = \delta q/T . \qquad (6.40)$$

Удельная энтропия есть однозначная функция состояния газа, принимающая для каждого его состояния вполне определенное значение. Удельная энтропия является экстенсивным (зависит от массы вещества) параметром состояния, и изменение ее в любом термодинамическом процессе полностью определяется крайними состояниями тела и не зависит от пути процесса. В связи с этим энтропия газа, являясь параметром состояния, в процессах, *1-3-2, 1-4-2, 1-5-2, 1-6-2* (рис. 6.2) будет изменяться одинаково. Это свойство относятся как к обратимым, так и необратимым процессам. Поэтому

$$\Delta s_{1-3-2} = \Delta s_{1-4-2} = \Delta s_{1-5-2} = \Delta s_{1-6-2} = s_2 - s_1 = f(p_2 v_2) - f(p_1 v_1).$$

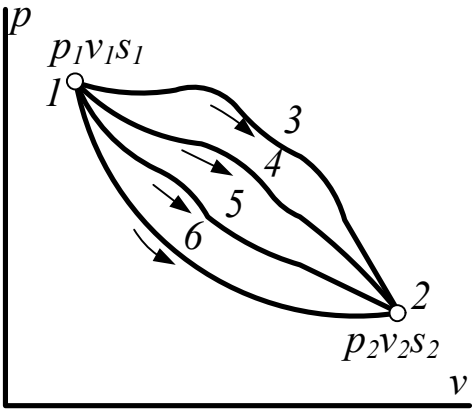


Рис.6.2. Характер изменения удельной энтропии в термодинамическом процессе

Так как удельная энтропия обладает свойством аддитивности, то алгебраическая сумма изменений энтропии отдельных тел, составляющих термодинамическую систему, будет равна изменению энтропии всей термодинамической системы в целом. Причем изменения удельной энтропии отдельных тел в зависимости от процесса могут быть как положительными, так и отрицательными величинами.

Удельная энтропия может быть определена как функция основных параметров состояния:

$$s = f_1(p,v); s = f_2(p,T); s = f_3(v,T).$$

Полные дифференциалы удельной энтропии имеют такой вид:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\left.\begin{aligned} ds &= \left(\partial s/\partial p\right)_v dp + \left(\partial s/\partial v\right)_p dv, \\ ds &= \left(\partial s/\partial p\right)_T dp + \left(\partial s/\partial T\right)_p dT, \\ ds &= \left(\partial s/\partial v\right)_T dv + \left(\partial s/\partial T\right)_v dT. \end{aligned}\right\}. \qquad (6.41)$$

Для получения изменения удельной энтропии как функции T и v соотношение (6.39) представим в следующем виде:

$$ds = c_v dT / T + R dv / v. \qquad (6.42)$$

Интегрируя при c_v=*const*, найдем для идеального газа:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln T_2 / T_1 + R \ln v_2 / v_1. \qquad (6.43)$$

Для получения изменения энтропии как функции T и p следует из уравнения (6.42) исключить v. Из уравнения *Клапейрона* после дифференцирования получим:

$$pv = RT;\ pdv + vdp = RdT;\ dv / v = dT / T - dp / p.$$

Подставляя значение dv/v в уравнение (6.42), имеем:

$$ds = c_v dT / T + RdT / T - Rdp / p = c_p dT / T - Rdp / p.$$

Интегрируя при c_p=*const*, находим:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln p_2 / p_1. \qquad (6.44)$$

Для получения изменения удельной энтропии как функции p и v следует из уравнения (6.42) исключить T. Пользуясь тем же методом, получим:

$$ds = c_v dv / v + c_v dp / p + R dv / v,$$

откуда

$$ds = \left(c_v + R\right) dv / v + c_v dp / p = c_p dv / v + c_v dp / p.$$

Интегрируя, определяем:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln v_2 / v_1 + c_v \ln p_2 / p_1. \qquad (6.45)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Учитывая, что изменение удельной энтропии тела не зависит от характера процесса, полученные уравнения (6.43), (6.44) и (6.45) применимы как для обратимых, так и для необратимых процессов.

Из уравнения (6.40) можно получить общую формулу для определения теплоемкости.

Удельная теплоемкость c_x любого процесса x равна произведению абсолютной температуры T на частную производную удельной энтропии s по температуре T при x = const:

$$c_x = T\left(\partial s/\partial T\right)_x . \tag{6.46}$$

Подставив в уравнения (5.24) и (5.35) значение δq из уравнения (6.40), получим:

$$Tds = du + pdv , \tag{6.47}$$

$$Tds = dh - vdp . \tag{6.48}$$

Равенства (6.47) и (6.48) содержат только параметры состояния и их дифференциалы и носят название ***термодинамических тождеств***; они относятся к обратимым процессам.

Если в термодинамической системе кроме работы изменения объема совершается работа δl_v, не связанная с изменением объема тела, то термодинамические тождества имеют такой вид:

$$Tds = du + pdv + \delta l_v ; \tag{6.49}$$

$$Tds = dh - vdp + \delta l_v . \tag{6.50}$$

В термодинамике *внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, теплоемкости называются* ***калорическими свойствами*** *вещества*, *а удельный объем, абсолютное давление, температура —* ***термическими свойствами***.

6.11. Тепловая *T-s* диаграмма

Удельную энтропию можно применять совместно с одним из основных параметров для графического изображения процессов. Удобнее всего удельную энтропию сочетать с абсолютной температурой *T*. Если удельную энтропию *s* откладывать по оси абсцисс, а абсолютную температуру — по оси ординат, то получаем координатную систему *T-s*, т. е. *T-s* диаграмму, где состояние газа графически изобразится точкой, а процесс — в виде кривой, уравнение которой можно представить как $T = f\left(s\right)$. Удельная теплота процесса $\delta q = Tds$ изобразится на диаграмме элементарной площадкой, высота которой равна *T*, а основание *ds* (рис. 6.3). Площадь под кривой обратимого

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

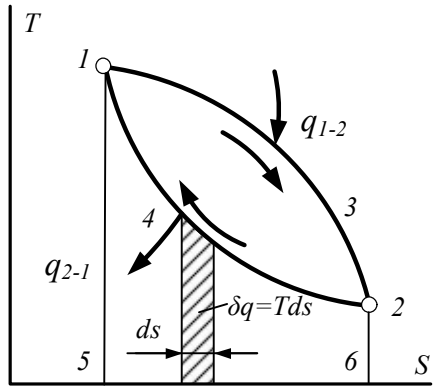


Рис.6.3. Тепловая T-s диаграмма

процесса *1-3-2* изображает в некотором масштабе удельную теплоту, подводимую в этом процессе:

$$q_{1-2} = пл.513265 = \int_1^2 Tds\ .$$

На *Ts*-диаграмме площадь, ограниченная линией процесса, крайними ординатами и осью *s*, в некотором масштабе изображает количество теплоты, участвующей в процессе.

Из уравнения $\delta q = Tds$ следует, что δq и *ds* имеют одинаковые знаки. Если в процессе удельная энтропия *s* увеличивается, то теплота к газу подводится, если уменьшается, то это указывает на отвод теплоты от рабочего тела.

Обратимый круговой процесс на *T-s* диаграмме изображается пл. *13241*.

Разность между подведенным и отведенным количеством теплоты, согласно первому закону термодинамики, представляет собой полезную внешнюю работу, которую совершает рабочее тело при круговом обратимом процессе над внешним объектом работы.

Таким образом, на *T-s* диаграмме удельная работа тела при обратимом круговом процессе численно равна площади внутри замкнутой линии цикла и дает наглядное представление об изменении температуры рабочего тела.

Для идеальных газов условно принято считать энтропию равной нулю при нормальных физических условиях.

В заключение следует отметить, что введение понятия энтропии было сделано пока применительно к идеальному газу и все утверждения относительно свойств энтропии не могут пока быть обоснованно распространены и на реальные газы. Однако, как будет показано далее, понятие энтропии может быть установлено достаточно точно, независимо от свойств рабочего тела. Пока же этот параметр будет использован как весьма удобный при анализе процессов идеального газа.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

7.1. Общие вопросы исследования процессов

Первый закон термодинамики устанавливает взаимосвязь между количеством теплоты, изменением внутренней энергии и внешней работой газа, причем количество теплоты, подводимое к телу или отводимое от него, зависит от характера процесса.

К основным процессам, имеющим большое значение, как для теоретических исследований, так и для практических работ в технике, относятся: ***изохорный***, протекающий при постоянном объеме; ***изобарный***, протекающий при постоянном давлении; ***изотермический***, протекающий при постоянной температуре; ***адиабатный***, протекающий при отсутствии теплообмена с внешней средой.

Кроме того, существует группа процессов, являющихся при определенных условиях обобщающими для основных процессов. Эти процессы называются ***политропными*** и характеризуются постоянством теплоемкости в процессе.

Для всех процессов устанавливается общий метод исследований, который заключается в следующем:

1) выводится уравнение кривой процесса на *p-v*- и *T-s* диаграммах;

2) устанавливается зависимость между основными параметрами рабочего тела в начале и конце процесса;

3) определяется изменение удельной внутренней энергии по формуле, справедливой для всех процессов идеального газа:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{t_1}^{t_2} cvdt = \overline{c_v}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v}\Big|_0^{t_1} t_1,$$

или при постоянной теплоемкости:

$$u_2 - u_1 = c_v(t_2 - t_1);$$

4) вычисляется работа изменения объема газа по основной формуле:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} pdv = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv;$$

5) определяется удельное количество теплоты, участвующее в процессе, по формуле:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$q_{1-2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dt = \overline{c_x}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_x}\Big|_0^{t_1} t_1;$$

6) определяется изменение удельной энтальпии в процессе по формуле, справедливой для всех процессов идеального газа:

$$h_2 - h_1 = \overline{c_p}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_p}\Big|_0^{t_1} t_1,$$

или для постоянной теплоемкости:

$$h_2 - h_1 = c_p(t_2 - t_1);$$

7) определяется изменение удельной энтропии идеального газа по формулам:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln T_2 / T_1 + R \ln v_2 / v_1,$$
$$s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln p_2 / p_1.$$

Рассматриваемые процессы считаются обратимыми.

7.2. Изохорный процесс

Процесс, протекающий при постоянном объеме, называют ***изохорным*** *($dv = 0$, или $v = const$).* Кривая процесса называется изохорой. На рис. 7.1 представлен график процесса. Из уравнения состояния идеального газа $pv = RT$ при $v = const$ получаем:

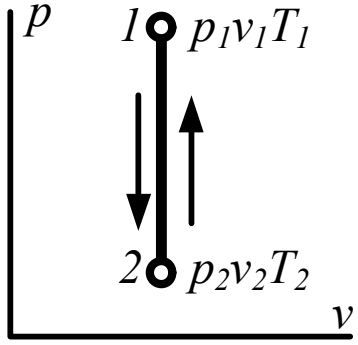


Рис.7.1. Изохорный процесс на *p-v* диа-

$$p / T = R / v = f(v) = const.$$

При постоянном объеме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютным температурам:

$$p_1 / p_2 = T_1 / T_2. \qquad (7.1)$$

Внешняя работа газа при $v = const$ равна нулю, так как $dv = 0$. Следовательно,

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

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Удельная располагаемая (полезная) внешняя работа l', которая может быть передана внешнему объекту работы, определяется по формуле:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v dp = -v(p_2 - p_1).$$

Из полученного выражения видно, что полезная внешняя работа l' в изохорном процессе равна работе проталкивания: $l' = p_1 v - p_2 v$ (например, проталкивание несжимаемой жидкости по каналу от одного сечения к другому).

Основное уравнение первого закона термодинамики (5.24) при $\delta l = 0$ принимает вид:

$$\delta q_v = du_v = c_v dt .$$

Количество теплоты, участвующее в процессе при постоянной теплоемкости равно:

$$q_{v,1\text{-}2} = \int_{t_1}^{t_2} (\partial u / \partial t)_v dt = \int_{t_1}^{t_2} c_v dt = c_v (t_2 - t_1) = u_2 - u_1 .$$

Вся внешняя теплота расходуется только на изменение внутренней энергии тела.

При переменной теплоемкости в процессе *1-2*:

$$q_{v,1\text{-}2} = u_2 - u_1 = \overline{c_v}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_v}\Big|_0^{t_1} t_1 . \qquad (7.2)$$

Если процесс *1-2* осуществляется с увеличением давления, то удельное количество теплоты в нем подводится, при этом увеличиваются внутренняя энергия и температура газа. Если давление в процессе понижается, то удельное количество теплоты отводится, уменьшаются внутренняя энергия и температура газа (рис. 7.1).

Изменение удельной энтропии в обратимом изохорном процессе определяем из уравнения (6.43):

$$s_2 - s_1 = c_v \ln T_2 / T_1 + R \ln v_2 / v_1 ,$$

но при $v = const \rightarrow \ln v_2 / v_1 = 0$, поэтому изменение удельной энтропии при постоянной теплоемкости равно:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

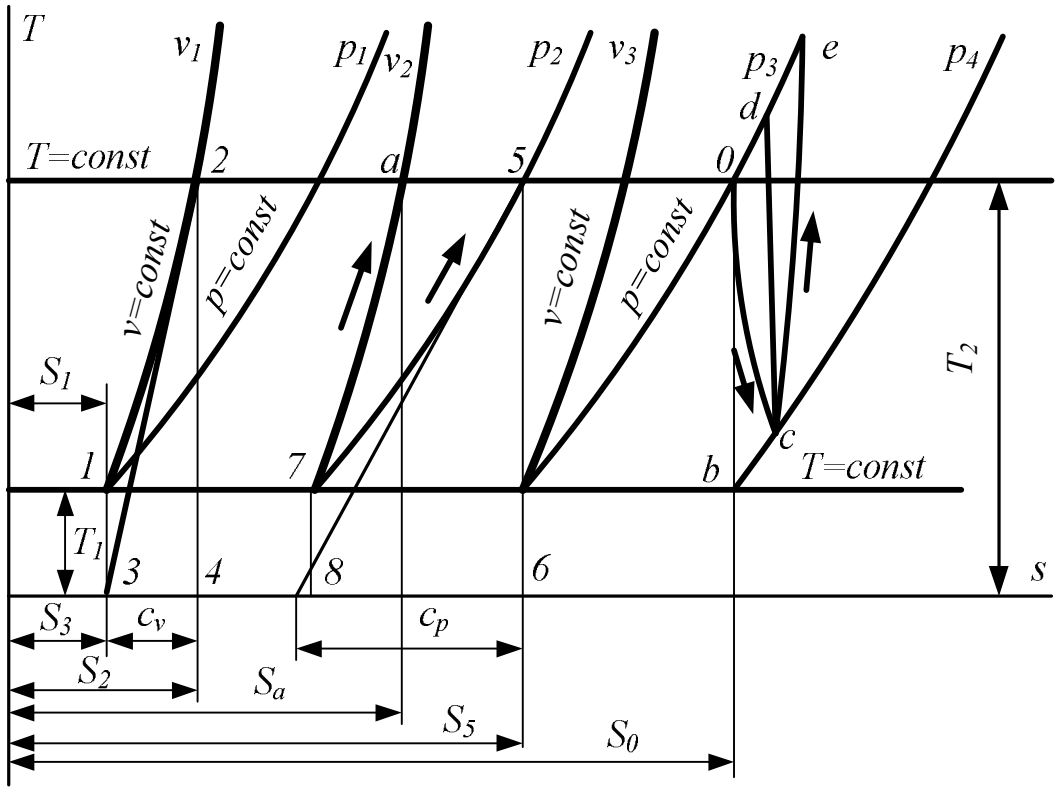


Рис.7.2. Термодинамические процессы на *T-s* диаграмме

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\partial s / \partial T\right)_v dT = c_v \, ln\, T_2 / T_1 = c_v \, ln\, p_2 / p_1 . \qquad (7.3)$$

Как видно из данного уравнения, изохора на *T-s* диаграмме представляет собой кривую *1-2* (рис. 7.2). Подкасательная к кривой *1-2* в любой ее точке дает значение истинной теплоемкости c_v.

Действительно, величина подкасательной в точке *2*, по правилу аналитической изометрии,

$$3 - 4 = T\left(ds/dt\right) = \delta q_v / dT = c_v .$$

Пл. *31243* в некотором масштабе изображает в процессе *1-2* количество теплоты q_v, расходуемой на изменение удельной внутренней энергии газа $(u_2 - u_1)$.

Изохоры различных объемов являются эквидистантными кривыми, имеющими при одной и той же температуре одинаковые угловые коэффициенты.

Изохоры, построенные для различных объемов, смещены одна относительно другой на расстояние, которое определяется по уравнению (6.43) при $T = const$ (рис. 7.2):

$$\Delta s = s_a - s_2 = R \, ln\, v_a / v_2 .$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чем больше объем газа, тем дальше находится изохора от оси ординат.

7.3. Изобарный процесс

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называют ***изобарным*** *($dp = 0$ или $p = const$).* Кривая процесса называется изобарой. На рис. 7.3 изображен график процесса.

Из уравнения состояния идеального газа для изобарного процесса находим:

$$v / T = R / p = \varphi(p) = const .$$

Это соотношение называется законом *Гей-Люссака*. Для процесса *1-2*:

$$v_1 / v_2 = T_1 / T_2 = \rho_2 / \rho_1 . \qquad (7.4)$$

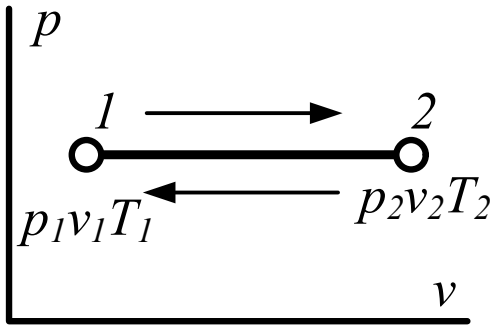


Рис.7.3. Изобарный процесс на *p-v* диаграмме

В изобарном процессе объемы одного и того же количества газа изменяются прямо пропорционально абсолютным температурам.

При расширении газа его температура возрастает, при сжатии — уменьшается.

Удельная работа изменения объема при этом выражается следующим уравнением:

$$l = p\int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1), \qquad (7.5)$$

или

$$l = R(T_2 - T_1) = R(t_2 - t_1). \qquad (7.6)$$

Удельная располагаемая (полезная) внешняя работа:

$$l' = -\int_1^2 vdp = 0 .$$

Изменение удельной внутренней энергии:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v(t_2 - t_1).$$

Основное уравнение первого закона термодинамики при $p = const$ ($dp = 0$) имеет вид:

$$\delta q_p = c_p dt = dh.$$

Следовательно, удельное количество теплоты, сообщенное телу в изобарном процессе, при постоянной теплоемкости:

$$q_{p,1-2} = \int_{t_1}^{t_2} (\partial h / \partial t)_p dt = \int_{t_1}^{t_2} c_p dt = c_p(t_2 - t_1) = h_2 - h_1; \qquad (7.7)$$

или при переменной теплоемкости:

$$q_{p,1-2} = \int_{t_1}^{t_2} c_p dt = \overline{c_p}\Big|_0^{t_2} t_2 - \overline{c_p}\Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1. \qquad (7.8)$$

Часть сообщенного удельного количества теплоты $q_{p,1\text{-}2}$, равное $p(v_2 - v_1)$, переходит в работу расширения, а другая часть идет на увеличение удельной внутренней энергии тела.

Для обратимого изобарного процесса при постоянной теплоемкости изменение удельной энтропии находится по уравнению (6.44):

$$s_2 - s_1 = c_p \ln T_2 / T_1 - R \ln p_2 / p_1,$$

но при $p = const \rightarrow \ln p_2 / p_1 = 0$, поэтому

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\partial s / \partial T)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (c_p / T)_p dT = c_p \ln T_2 / T_1 = c_p \ln v_2 / v_1. \qquad (7.9)$$

Изобара на *T-s* диаграмме изображается кривой *7-5* (см. рис. 7.2) и, подобно изохоре, обращена выпуклостью вниз. Подкасательная кривой *7-5* в любой ее точке дает значение истинной теплоемкости c_p. Для точки *5* подкасательная

$$8 - 6 = T(ds / dT) = \delta q_p / dT = c_p.$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пл. *87568* под изобарой в некотором масштабе изображает удельное количество теплоты q_p, сообщаемое газу, и равное изменению удельной энтальпии $h_2 - h_1$.

Все изобары являются эквидистантными кривыми, имеющими при одной и той же температуре одинаковые угловые коэффициенты. Горизонтальное расстояние между изобарами различных давлений определяется по уравнению (6.44) при $T = const$ (см. рис. 7.2):

$$\Delta s = s_0 - s_5 = R \ln p_5 / p_0 .$$

Из последнего уравнения следует, что расстояние между изобарами зависит от давлений и природы газа. Чем больше давление газа, тем изобара ближе к оси ординат.

Из сопоставления уравнений (7.3) и (7.9) следует, что в случае осуществления изохорного и изобарного процессов в одном интервале температур возрастание удельной энтропии будет больше в изобарном процессе, так как c_p всегда больше c_v. *Изобары являются более пологими кривыми, чем изохоры* (см. рис. 7.2).

7.4. Изотермический процесс

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называют изотермическим ($T = const$, или $dT = 0$). Кривая процесса называется изотермой (рис. 7.4).

Для изотермического процесса идеального газа:

$$pv = RT = \psi(T) = const$$

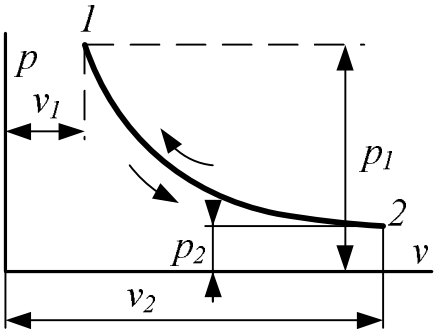


Рис.7.4. Изотермический процесс на *p-v* диаграмме

или

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \text{ и } p_1 / p_2 = v_2 / v_1 . \qquad (7.10)$$

При постоянной температуре объем газа изменяется обратно пропорционально его давлению (закон *Бойля — Мариотта*).

На *p-v* диаграмме изотермный процесс представляет собой равнобокую гиперболу.

Основное уравнение первого закона термодинамики при $T = const$ получает простой вид:

$$\delta q = \delta l \text{ и } q_{1-2} = l_{1-2} .$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Количество подведенной к рабочему телу теплоты численно равно работе изменения объема.

Зная уравнение изотермического процесса для идеального газа, можно подсчитать работу процесса. Удельная работа изменения объема:

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

но из уравнения изотермы имеем $pv = p_1 v_1$, или $p = p_1 v_1 / v$, поэтому

$$l = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} dv / v .$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$l = p_1 v_1 \ln v_2 / v_1 = q . \qquad (7.11)$$

Уравнение (7.11) определяет удельную работу и внешнее удельное количество теплоты идеального газа. При переходе к десятичным логарифмам имеем:

$$\begin{aligned} q = l &= 2{,}3 p_1 v_1 \lg v_2 / v_1 = 2{,}3 p_1 v_1 \lg p_1 / p_2 = \\ &= 2{,}3 RT \lg v_2 / v_1 = 2{,}3 RT \lg p_1 / p_2 \end{aligned} . \qquad (7.12)$$

Удельная располагаемая внешняя работа l' определяется по формуле:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v dp = p_1 v_1 \int_{p_1}^{p_2} dp / p = p_1 v_1 \lg p_1 / p_2 , \qquad (7.13)$$

т. е. в изотермическом процессе идеального газа $l' = l = q$, или удельная работа изменения объема, располагаемая (полезная) работа и удельное количество теплоты, полученное телом, равны между собой.

Теплоемкость в изотермическом процессе:

$$c_T = \delta q / dT = \delta q / 0 = \pm\infty .$$

Энтальпия и внутренняя энергия идеального газа не меняются, т. е. $dh = 0$ и $du = 0$.

Изотермический процесс на *T-s* диаграмме изображается прямой, параллельной оси абсцисс (см. рис. 7.2). Для определения изменения удельной энтропии следует воспользоваться уравнением (6.43):

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$s_2 - s_1 = c_v T_2 / T_1 + R \ln v_2 / v_1 ,$$

откуда

$$s_2 - s_1 = R \ln v_2 / v_1 \text{ и } s_2 - s_1 = R \ln p_1 / p_2 . \qquad (7.14)$$

Удельное количество теплоты, участвующее в изотермическом процессе, равно произведению изменения удельной энтропии ($s_2 - s_1$) на абсолютную температуру T: $q = T(s_2 - s_1)$.

7.5. Адиабатный процесс

Процесс, протекающий без подвода и отвода теплоты, т. е. при отсутствии теплообмена рабочего тела с окружающей средой, называют ***адиабатным****, а кривая этого процесса называется* ***адиабатой****.* Для получения адиабатного процесса необходимым и обязательным условием является $\delta q = 0$ и, следовательно, $q = 0$.

Обратимый адиабатный процесс можно осуществить в цилиндре с абсолютно нетеплопроводными стенками при бесконечно медленном перемещении поршня.

Выведем уравнение адиабаты. Из уравнений первого закона термодинамики при $\delta q = 0$ имеем:

$$c_p dT - v dp = 0 \text{ и } c_v dT + p dv = 0 .$$

Разделив первое уравнение на второе, получим:

$$c_p dT / c_v dT = -v dp / p dv \text{ или } k dv / v = -dp / p .$$

Интегрируя последнее уравнение при условии, что $k = const$ ($c_p = const$ и $c_v = const$), находим:

$$k \int_{v_1}^{v_2} dv/v = -\int_{p_1}^{p_2} dp / p \text{ и } k \ln v_2 / v_1 = \ln p_1 / p_2 .$$

После потенцирования имеем:

$$(v_2 / v_1)^k = p_1 / p_2 \text{ или } p_1 v_1^k = p_2 v_2^k ,$$

откуда уравнение адиабаты

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$pv^k = const. \tag{7.15}$$

При адиабатном процессе произведение давления на объем газа в степени k есть величина постоянная. ***Величину k называют показателем адиабаты***. Рассмотрим зависимость между основными параметрами в адиабатном процессе.

Из уравнения адиабаты следует, что

$p_1/p_2 = (v_2/v_1)^k$ и $v_2 / v_1 = (p_1 / p_2)^{1/k}$.

Если эти соотношения параметров тела подставить в уравнение состояния для крайних точек процесса $(p_1/p_2)(v_2/v_1) = (T_2 / T_1)$, то после соответствующих преобразований найдем:

$$T_1 / T_2 = (v_2 / v_1)^{k-1} = (p_1 / p_2)^{(k-1)/k}.$$

Удельная работа изменения объема $l = \int_{v_1}^{v_2} pdv$, совершаемая телом над окружающей средой при равновесном адиабатном процессе, может быть вычислена по уравнению адиабаты:

$p = p_1 v_1^k / v^k$ или

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p_1 v_1^k \left(dv / v^k\right) = \left[p_1 v_1^k / (1-k)\right]\left(v_2^{1-k} - v_1^{1-k}\right) =$$

$$\frac{p_1 v_1^k}{k-1}\left(\frac{1}{v_1^{k-1}} - \frac{1}{v_2^{k-1}}\right) = \frac{1}{k-1}\left(\frac{p_1 v_1^k}{v_1^{k-1}} - \frac{p_2 v_2^k}{v_2^{k-1}}\right),$$

откуда

$$l = [1/(k-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2). \tag{7.16}$$

Из выражения (7.16) могут быть получены следующие формулы:

$$l = [p_1 v_1 / (k-1)] \cdot (1 - T_2/T_1); \; l = [R/(k-1)] \cdot (T_1 - T_2).$$

Отношение температур заменяем отношением объемов и давлений:

$$l = [p_1 v_1 / (k-1)] \cdot \left[1 - (p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}}\right] = [RT_1/(k-1)] \cdot \left[1 - (v_1/v_2)^{k-1}\right].$$

Все зависимости между *p*, *v*, *T* и уравнения работы получены при условии, что $k = const$. При переменной *k* обычно при расчетах берут среднее значение *k*, соответствующее изменению температуры в процессе по уравнению:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$k = \frac{c_p\big|_{t_1}^{t_2}}{c_v\big|_{t_1}^{t_2}} = \Delta h / \Delta u .$$

Уравнения первого закона термодинамики (6.47) и (6.48) для адиабатного процесса ($\delta q = 0$) имеют следующий вид:

$$du = -pdv \text{ и } dh = vdp ,$$

откуда

$$(\partial u / \partial v)_s = -p \text{ и } (dh / dp)_s = v .$$

Из этих соотношений можно получить:

$$(\partial h / \partial u)_s = -(v / p)(\partial p / \partial v)_s .$$

Полученное выражение и есть дифференциальное уравнение изоэнтропного процесса.

В этом уравнении $(\partial h / \partial u)_s = k$.

Согласно первому закону термодинамики, удельная работа изменения объема в адиабатном процессе получается за счет убыли удельной внутренней энергии тела:

$$\text{при } c_v = const \rightarrow l = u_1 - u_2 = c_v(t_1 - t_2);$$

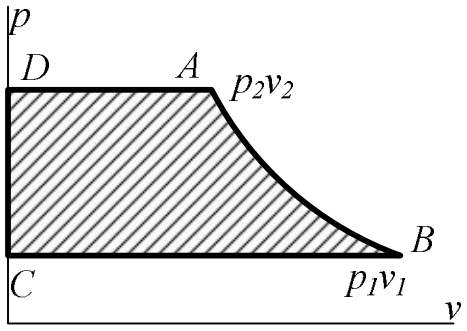


Рис.7.5. Располагаемая внешняя работа политропного процесса на *p-v* диаграмме

$$\text{при } c_v \neq const \rightarrow l = \overline{c_v}\big|_0^{t_1} t_1 - \overline{c_v}\big|_0^{t_2} t_2 .$$

Если газ расширяется, то его внутренняя энергия и температура убывают; если газ сжимается, то его внутренняя энергия и температура возрастают.

Удельная теплоемкость в адиабатном процессе из выражения $c = \delta q / dT$ при $\delta q = 0$ также равна нулю.

Вычислим располагаемую (полезную) внешнюю работу в адиабатном процессе:

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} vdp .$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

При обратимом адиабатном процессе идеального газа располагаемая внешняя работа будет в *k* раз больше удельной работы изменения объема и обратна ей по знаку.

Действительно, из уравнения адиабаты (7.15) следует, что $kdv/v = -dp/p$ или $-vdp = kpdv$, т.е. $\delta l' = k \cdot \delta l$. Следовательно,

$$l' = [k/(k-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2) \text{ и} \qquad (7.17)$$

$$l' = k \cdot l .$$

Графически располагаемая внешняя работа изображается на *pv*-диаграмме пл. *ABCD* (рис. 7.5) или площадью, ограниченной линией процесса, крайними абсциссами и осью ординат.

Из рис. 7.6 видно, что, поскольку в уравнении адиабаты $k > 1$, она на *p-v* диаграмме идет круче, чем изотерма.

Для обратимого адиабатного процесса $\delta q = 0$, поэтому:

$$ds = \delta q / T = 0 \text{ и } s_2 = s_1 = const , \qquad (7.18)$$

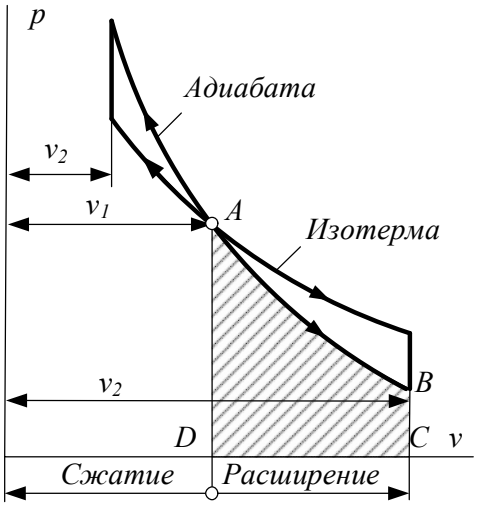


Рис.7.6. Сравнение адиабаты и изотермы на *p-v* диаграмме

т. е. обратимый адиабатный процесс является одновременно изоэнтропным (или при постоянной энтропии).

Протекание необратимого адиабатного процесса можно наглядно изобразить, на *T-s* диаграмме. Применяя уравнение первого закона термодинамики для необратимых процессов (5.32) и считая, что всегда $\delta g_{mp} > 0$ и $T > 0$, получаем, что необратимый адиабатный процесс не является изоэнтропным (изменение удельной энтропии не равно нулю) и зависимо от его направления как при расширении, так и при сжатии ся увеличением удельной энтропии. На рис. 7.2 обратимый адиабатный процесс изображается прямыми *0-b*, *d-c*, необратимый адиабатный процесс расширения - кривой *0-c*, а процесс сжатия - *c-e*.

7.6. Политропные процессы

До сих пор рассматривались процессы, у которых имелись вполне определенные признаки; изохорный процесс осуществлялся при постоянном объеме; изобарный — при постоянном давлении; изотермический — при по-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

стоянной температуре; адиабатный — при отсутствии теплообмена между рабочим телом и внешней средой. Наряду с этими процессами можно представить еще бесконечное множество процессов, у которых имеются другие постоянные признаки.

Условились всякий процесс идеального газа, *в котором удельная теплоемкость является постоянной величиной, называть* ***политропным процессом****, а линию процесса —* ***политропой***.

Из определения политропного процесса следует, что основные термодинамические процессы — изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный — если они протекают при постоянной удельной теплоемкости, являются частными случаями политропного процесса.

Удельная теплоемкость политропного процесса c_n может принимать самые разнообразные положительные и отрицательные значения от $+\infty$ до $-\infty$.

Удельное количество теплоты, участвующее в политропном процессе, может быть выражено произведением теплоемкости процесса c_n на разность температур $t_2 - t_1$ в конечном и начальном состояниях:

$$q = c_n(t_2 - t_1) \text{ и } \delta q = c_n dt . \qquad (7.19)$$

Уравнение политропного процесса выводится на основании уравнения первого закона термодинамики:

$$\delta q = c_n dt = c_p dT - v dp \text{ и } \delta q = c_n dT = c_v dT + p dv .$$

Из этих уравнений найдем:

$$(c_n - c_p)/(c_n - c_v) = -v dp/(p dv).$$

Обозначив выражение левой части уравнения через *n*, получим

$$(c_n - c_p)/(c_n - c_v) = n \text{ и } n dv/v = -dp/p .$$

Интегрируя полученное соотношение в пределах от начала до конца процесса, находим

$$n \lg v_2/v_1 = \lg p_1/p_2$$

или

$$p v^n = const . \qquad (7.20)$$

Полученное уравнение является ***уравнением политропного процесса***.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Показатель политропы n принимает для каждого процесса определенное числовое значение. Для основных процессов: изохорных $n = \pm\infty$, изобарных $n = 0$, изотермических $n = 1$ и адиабатных $n = k$.

Поскольку уравнение политропы отличается от уравнения адиабаты только значением показателя n, то, очевидно, все соотношения между основными параметрами могут быть представлены формулами, аналогичными адиабатному процессу:

$$p_2/p_1 = (v_1/v_2)^n; T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{n-1}; T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(n-1)/n}.$$

Удельную теплоемкость политропного процесса определяем из формулы:

$$n = (c_n - c_p)/(c_n - c_v), \text{ откуда } c_n = c_v[(n-k)/(n-1)]. \qquad (7.21)$$

Уравнение (7.21) позволяет определить удельную теплоемкость политропного процесса для каждого значения n.

Если в уравнение (7.21) подставить значения n для частных случаев, то получаем удельные теплоемкости рассмотренных процессов:

изохорного процесса $n = \pm\infty, c_n = c_v$;

изобарного процесса $n = 0, c_n = kc_v = c_p$;

изотермного процесса $n = 1, c_n = \pm\infty$;

адиабатного процесса $n = k, c_n = 0$.

Уравнение удельной работы изменения объема, совершаемой телом при политропном процессе, имеет аналогичный вид с уравнением удельной работы в адиабатном процессе, т. е.:

$$l = [1/(n-1)](p_1v_1 - p_2v_2), \qquad (7.22)$$

или

$$\begin{aligned} l &= [RT_1/(n-1)](1 - T_2/T_1) = [p_1v_1/(n-1)]\times \\ &\times\left[1 - (p_2/p_1)^{(n-1)/n}\right] = [p_1v_1/(n-1)]\left[1 - (v_1/v_2)^{n-1}\right]. \end{aligned} \qquad (7.23)$$

Изменение удельной внутренней энергии газа и удельное количество теплоты в политропном процессе определяются по формулам:

$$\Delta u = c_v(t_2 - t_1); \quad q = c_n(t_2 - t_1) = c_v[(n-k)/(n-1)](t_2 - t_1). \qquad (7.24)$$

Располагаемая внешняя работа в политропном процессе по аналогии с адиабатным процессом

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$l' = -\int_{p_1}^{p_2} v dp = [n/(n-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2) = [n/(n-1)]R(T_1 - T_2). \qquad (7.25)$$

Изменение удельной энтальпии в политропном процессе

$$h_2 - h_1 = c_p(t_2 - t_1). \qquad (7.26)$$

Значение n в любом политропном процессе может быть определено по координатам двух любых точек графика:

$$n = \frac{lg\, p_1/p_2}{lg\, v_2/v_1}; n-1 = \frac{lg\, T_2/T_1}{lg\, v_1/v_2}; \frac{n-1}{n} = \frac{lg\, T_2/T_1}{lg\, p_2/p_1}. \qquad (7.27)$$

Изображая политропный процесс в логарифмических координатах, можно предложить простой способ для определения показателя n. Логарифмируя уравнение политропы, получим

$$lg\, p + n\, lg\, v = const.$$

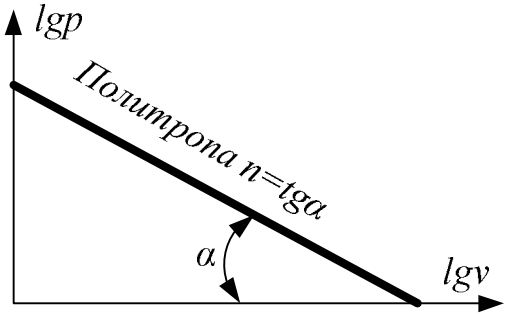


Рис.7.7. Политропный процесс в логарифмических координатах

Это уравнение представляет собой уравнение прямой линии в координатах, $lg\, p$ и $lg\, v$, а показатель политропы n — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 7.7).

Изменение удельной энтропии газа в политропном процессе определяется по формуле:

$$ds = \delta q / T = c_n dT/T,$$

или для конечного изменения состояния

$$s_2 - s_1 = c_n lg T_2/T_1 = c_v[(n-k)/(n-1)]lg\, T_2/T_1. \qquad (7.28)$$

Политропный процесс на T-s диаграмме изображается (рис. 7.8) некоторой кривой, расположение которой зависит от показателя n.

На рис. 7.9 показано расположение политропных процессов на p-v диаграмме, выходящих из одной и той же точки, в зависимости от значения показателя n.

Рассмотрим, как изменяется удельная внутренняя энергия газа в политропных процессах. В изотермическом процессе при $n = 1$ удельная внутренняя энергия газа не изменяется ($u_2 = u_1$). В изобарном процессе расширения

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

при $n = 0$ удельная внутренняя энергия увеличивается. В изохорном процессе с подводом теплоты при $n = -\infty$ удельная внутренняя энергия возрастает. Отсюда можно сделать вывод, что все политропные процессы, т. е. процессы расширения, расположенные над изотермой, при $n < 1$, а процессы сжатия при $n > 1$ протекают с увеличением удельной внутренней энергии газа. Политропные процессы, т. е. процессы расширения, расположенные под изотермой при $n > 1$, и процессы сжатия при $n < 1$ протекают с уменьшением удельной внутренней энергии газа.

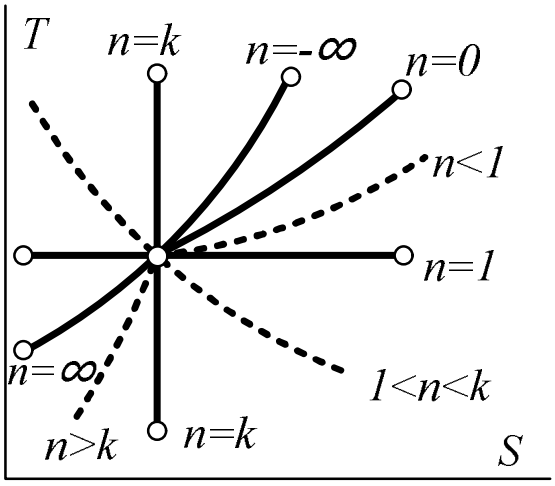


Рис.7.8. Политропный процесс на *T-s* диаграмме

Рассмотрим, как изменяется знак количества теплоты в политропных процессах (рис. 7.9). В адиабатном процессе теплота не подводится и не отводится. В изотермическом ($n = 1$), изобарном ($n = 0$) процессах расширения и в изохорном процессе ($n = -\infty$) теплота подводится. Следовательно, все политропные процессы, т. е. процессы расширения, расположенные над адиабатой в пределах $k > n > -\infty$, а процессы сжатия при $\infty > n > k$ протекают с подводом количества теплоты к рабочему телу.

Политропные же процессы расширения при $\infty > n > k$, а процессы сжатия при $-\infty < n < k$ протекают с отводом количества теплоты.

Процессы, расположенные между адиабатой и изотермой, имеют отрицательную теплоемкость, так как знак у δq и du в этих процессах различный. Поскольку $du = c_v dT$, следовательно, знак у du соответствует знаку у dT ($du > 0, dT > 0$ и $du < 0, dT < 0$). Тогда из выражения для удельной теплоемкости $c = \delta q / dT$ видно, что она действительно отрицательна. Практически это означает, что при подводе количества теплоты в этих процессах температура уменьшается, а при отводе — увеличивается.

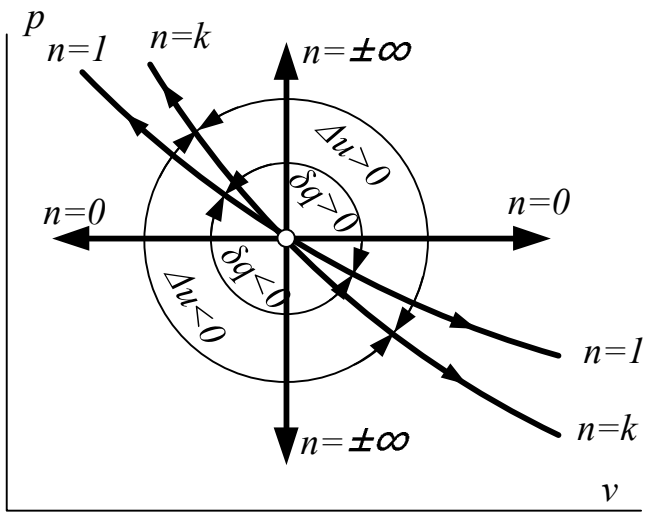


Рис.7.9. Расположение политропных процессов на *p-v* диаграмме, выходящих из одной и той же точки, в зависимости от значения показателя *n*

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

8. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

8.1. Основные положения второго закона термодинамики

Первый закон термодинамики, являясь частным случаем всеобщего закона сохранения и превращения энергии, утверждает, что теплота может превращаться в работу, а работа — в теплоту, не устанавливая условий, при которых возможны эти превращения.

Он совершенно не рассматривает вопроса о направлении теплового процесса, а не зная этого направления, нельзя предсказать его характер и результаты.

Например, первый закон не решает вопроса о том, будет ли совершаться переход теплоты от нагретого тела к холодному или обратно. Повседневные наблюдения и опыты показывают, что теплота сама собой может переходить только от нагретых тел к более холодным. Передача теплоты от нагретого тела к среде будет происходить до полного температурного равновесия с окружающей средой. Только за счет затраты работы можно изменить направление движения теплоты.

Это свойство теплоты резко отличает ее от работы.

Работа, как и все другие виды энергии, участвующие, в каком-либо процессе, легко и полностью превращается в теплоту. Полная превращаемость работы в теплоту была известна человеку в глубокой древности, когда он добывал огонь трением двух кусков дерева. Процессы превращения работы в теплоту происходят в природе непрерывно: трение, удар, торможение и т. д.

Совершенно иначе ведет себя теплота, например, в тепловых машинах. Превращение теплоты в работу происходит только при наличии разности температур между источником теплоты и теплоприемником. При этом вся теплота не может быть превращена в работу.

Из сказанного следует, что между преобразованием теплоты в работу и обратно существует глубокое различие. Закон, позволяющий указать направление теплового потока и устанавливающий максимально возможный предел превращения теплоты в работу в тепловых машинах, представляет собой новый закон, полученный из опыта. Это и есть второй закон термодинамики, имеющий общее значение для всех тепловых процессов. Второй закон термодинамики не ограничивается рамками техники; он применяется в физике, химии, биологии, астрономии и др.

В 1824 г. *Сади Карно*, французский инженер и ученый, в своих рассуждениях о движущей силе[6] огня изложил сущность второго закона. Он писал: «*Повсюду, где имеется разность температур, может происходить возникновение движущей силы. Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития: ее количество исключительно определяется температурой тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теп-*

[6] Под «движущей силой» *С. Карно* понимал работу

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

лорода. Температура газа должна быть первоначально как можно выше, чтобы получить значительное развитие движущей силы. По той же причине охлаждение должно быть как можно больше. Нельзя надеяться, хотя бы когда-либо, практически использовать всю движущую силу топлива».

В 50-х годах XIX века *Клаузиусом* была дана наиболее общая и современная формулировка второго закона термодинамики: «*Теплота не может переходить от холодного тела к более нагретому сама собой даровым процессом (без компенсации)*». Постулат *Клаузиуса* должен рассматриваться как закон экспериментальный, полученный из наблюдений над окружающей природой. Заключение *Клаузиуса* было сделано применительно к области техники, но оказалось, что второй закон в отношении физических и химических явлений также правилен. Постулат *Клаузиуса*, как и все другие формулировки второго закона, выражает собой один из основных, но не абсолютных законов природы, так как он был сформулирован применительно к объектам, имеющим конечные размеры в окружающих нас земных условиях.

Одновременно с *Клаузиусом* в 1851 г. *Томсоном* была высказана другая формулировка второго закона термодинамики, из которой следует, что не вся теплота, полученная от теплоотдатчика, может перейти в работу, а только некоторая ее часть. Часть теплоты должна перейти в теплоприемник.

Следовательно, для получения работы необходимо иметь источник теплоты с высокой температурой, или теплоотдатчик, и источник теплоты с низкой температурой, или теплоприемник. Кроме того, постулат *Томсона* показывает, что построить вечный двигатель, который бы создавал работу за счет использования только одной внутренней энергии морей, океанов, воздуха, не представляется возможным. Это положение можно сформулировать как второй закон термодинамики: «*Осуществление вечного двигателя второго рода невозможно*» (*Оствальд*). Под вечным двигателем второго рода подразумевается такой двигатель, который способен целиком превращать в работу всю теплоту, полученную только от одного источника.

Кроме изложенных имеется еще несколько формулировок второго закона термодинамики, которые, по существу, не вносят чего-либо нового и поэтому не приводятся.

8.2. Круговые термодинамические процессы или циклы

В рассмотренных ранее термодинамических процессах изучались вопросы получения работы или вследствие подведенной теплоты, или вследствие изменения внутренней энергии рабочего тела, или одновременно вследствие того и другого. При однократном расширении газа в цилиндре можно получить лишь ограниченное количество работы. Действительно, при любом процессе расширения газа в цилиндре все же наступит момент, когда температура и давление рабочего тела станут равными температуре и давлению окружающей среды и на этом прекратится получение работы.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Следовательно, для повторного получения работы необходимо в процессе сжатия возвратить рабочее тело в первоначальное состояние. Из рис. 8.1 следует, что если рабочее тело расширяется по кривой *1-3-2*, то оно производит работу, изображаемую на *p-v* диаграмме пл. *13245*. По достижении точки *2* рабочее тело должно быть возвращено в начальное состояние (в точку *1*), для того чтобы оно снова могло произвести работу. Процесс возвращения тела в начальное состояние может быть осуществлен тремя путями.

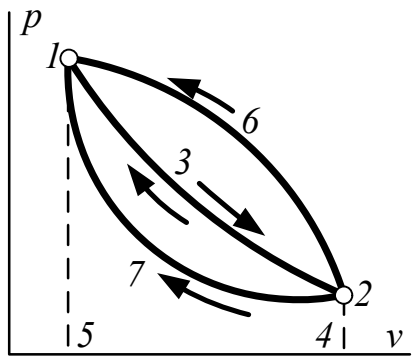


Рис.8.1. Круговой термодинамический процесс на *p-v* диаграмме

1) кривая сжатия *2-3-1* совпадает с кривой расширения *1-3-2*. В таком процессе вся полученная при расширении работа (пл. *13245*) равна работе сжатия (пл. *23154*) и положительная работа равна нулю;

2) кривая сжатия *2-6-1* располагается над линией расширения *1-3-2*; при этом на сжатие затрачивается большее количество работы (пл. *51624*), чем ее будет получено при расширении (пл. *51324*);

3) кривая сжатия *2-7-1* располагается под линией расширения *1-3-2*. В этом круговом процессе работа расширения (пл. *51324*) будет больше работы сжатия (пл. *51724*). В результате, вовне будет отдана положительная работа, изображаемая пл. *13271* внутри замкнутой линии кругового процесса, или цикла.

Повторяя цикл неограниченное число раз, можно за счет подводимой теплоты получить любое количество работы.

Цикл, в результате которого получается положительная работа, называется ***прямым циклом*** *(или циклом теплового двигателя); в нем работа расширения больше работы сжатия. Цикл, в результате которого расходуется работа, называется* ***обратным****; в нем работа сжатия больше работы расширения. По обратным циклам работают холодильные установки.*

Циклы бывают *обратимые и необратимые*. Цикл, состоящий из равновесных обратимых процессов, называют обратимым. Рабочее тело в таком цикле не должно подвергаться химическим изменениям.

Если хоть один из процессов, входящих в состав цикла, является необратимым, то и весь цикл будет необратимым.

Результаты исследований идеальных циклов могут быть перенесены на действительные, необратимые процессы реальных машин - путем введения опытных поправочных коэффициентов.

8.3. Термический КПД и холодильный коэффициент циклов

Исследование любого обратимого цикла показывает, что для его осуществления необходимо в каждой точке прямого процесса подводить теплоту от теплоотдатчиков к рабочему телу при бесконечно малой разности температур и отводить теплоту от рабочего тела к теплоприемникам также при

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

бесконечно малой разности температур. При этом температура двух соседних источников теплоты должна отличаться на бесконечно малую величину, так как иначе при конечной разности температур процессы передачи теплоты будут необратимы. Следовательно, для создания теплового двигателя необходимо иметь бесконечно большое количество теплоотдатчиков, теплоприемников и рабочее тело.

На пути *1-3-2* (рис. 8.1) рабочее тело совершает удельную работу расширения l_1, численно равную пл. *513245*, за счет удельного количества теплоты q_1, полученной от теплоотдатчиков, и частично за счет своей внутренней энергии. На пути *2-7-1* затрачивается удельная работа сжатия l_2, численно равная пл. *427154*, часть которой в виде удельного количества теплоты q_2 отводится в теплоприемники, а другая часть расходуется на увеличение внутренней энергии рабочего тела до начального состояния. В результате осуществления прямого цикла будет вовне отдана положительная удельная работа, равная разности между работой расширения и сжатия. Эта работа $l = l_1 - l_2$. Соотношение между удельными количествами теплоты q_1 и q_2 и положительной удельной работой l определяется первым законом термодинамики:

$$q = q_1 - q_2 = u_2 - u_1 + l .$$

Так как в цикле конечное состояние тела совпадает с начальным, то внутренняя энергия рабочего тела не изменяется и поэтому $q_1 - q_2 = l$.

Отношение удельного количества теплоты, превращенного в положительную удельную работу за один цикл, ко всему удельному количеству теплоты, подведенному к рабочему телу, называется ***термическим коэффициентом полезного действия прямого цикла***:

$$\eta_t = (q_1 - q_2)/q_1 = 1 - q_2/q_1 = l/q_1 . \qquad (8.1)$$

Значение η_t является показателем совершенства цикла теплового двигателя. Чем больше η_t, тем большая часть подведенного удельного количества теплоты превращается в полезную работу. Термический КПД цикла всегда меньше единицы и мог бы быть равен единице, если бы $q_1 \to \infty$ или $q_2 = 0$, чего осуществить нельзя. Полученное уравнение (8.1) показывает, что все подведенное в цикле к рабочему телу удельное количество теплоты q_1 полностью превратить в удельную работу невозможно без отвода некоторого удельного количества теплоты q_2 в теплоприемник.

Таким образом, основная мысль *Карно* оказалась верной, а именно: «*в замкнутом круговом процессе теплота может превратиться в механическую работу только при наличии разности температур между теплоотдатчиками и теплоприемниками. Чем больше эта разность, тем выше КПД цикла теплового двигателя*».

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим теперь обратный цикл, который проходит в направлении против часовой стрелки и изображается на *p-v* диаграмме пл. *13261* (рис. 8.1). Расширение рабочего тела в этом цикле совершается при более низкой температуре, чем сжатие, и работа расширения (пл. *132451*) получается меньше работы сжатия (пл. *162451*). Такой цикл может быть осуществлен только при затрате внешней работы.

В обратном цикле от теплоприемников подводится к рабочему телу удельное количество теплоты q_2 и затрачивается удельная работа l, переходящая в равное удельное количество теплоты, которые вместе передаются теплоотдатчикам:

$$q_1 = q_2 + l\ .$$

Без затраты работы сам собой такой переход невозможен. Степень совершенства обратного цикла определяется так называемым ***холодильным коэффициентом цикла***:

$$\varepsilon = q_2 / l\ .$$

Холодильный коэффициент показывает, какое количество теплоты отнимается от теплоприемника при затрате одной единицы работы. Его величина, как правило, больше единицы.

8.4. Прямой обратимый цикл *Карно*

При осуществлении обратимого произвольного цикла количество источников теплоты может быть уменьшено, если на отдельных участках цикла теплота будет отводиться и подводиться при неизменной температуре, т. е. в изотермических процессах. Предельным случаем будет тот, когда вся теплота в цикле подводится и отводится в изотермических процессах. В этом предельном случае потребуется всего два источника теплоты постоянной температуры: один теплоотдатчик и один теплоприемник.

Осуществить обратимо цикл при таких условиях можно следующим образом. Сначала в изотермическом процессе расширения теплота обратимо подводится к рабочему телу от теплоотдатчика с постоянной температурой. Затем в обратимом адиабатном процессе расширения, в котором отсутствует теплообмен между рабочим телом и источниками теплоты, температура рабочего тела понижается до температуры теплоприемника. Далее в обратимом изотермическом процессе при температуре теплоприемника происходит отвод теплоты от рабочего тела к нему. Замыкающим цикл процессом должен быть опять обратимый адиабатный процесс, в котором при отсутствии теплообмена с внешними источниками теплоты температура повышается до начальной и рабочее тело возвращается в первоначальное состояние. Таким образом, обратимый цикл, осуществленный между двумя источниками теплоты

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

постоянной температуры, должен состоять из двух обратимых изотермических и двух обратимых адиабатных процессов.

Это цикл впервые был рассмотрен *Сади Карно* в его работе «*Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу*», опубликованной, в 1824 г. Указанный цикл изображен на *p-v* диаграмме (рис. 8.2).

Для лучшего уяснения порядка осуществления данного цикла представим себе тепловую машину, цилиндр которой может быть по мере надобности как абсолютно теплопроводным, так и абсолютно не теплопроводным. Пусть в первом положении поршня начальные параметры рабочего тела p_1, v_1, а температура T_1 равна температуре теплоотдатчика. Если в этот момент цилиндр будет абсолютно теплопроводным и если его привести в соприкосновение с теплоотдатчиком бесконечно большой энергоемкости, сообщив рабочему телу, удельное количество теплоты q_1 по изотерме *1-2*, то газ расширится до точки *2* и совершит работу. Параметры точки *2*: p_2, v_2, T_1. От точки *2* цилиндр должен быть абсолютно нетеплопроводным. Рабочее тело с температурой T_1, расширяясь по адиабате *2-3* до температуры теплоприемника T_2, совершит работу. Параметры точки *3*: p_3, v_3, T_2. От точки *3* делаем цилиндр абсолютно теплопроводным. Сжимая рабочее тело по изотерме *3-4*, одновременно отводим удельное количество теплоты q_2 в теплоприемник. В конце изотермического сжатия параметры рабочего тела будут p_4, v_4, T_2. От точки *4* в абсолютно не теплопроводном цилиндре адиабатным процессом сжатия *4-1* рабочее тело возвращается в первоначальное состояние.

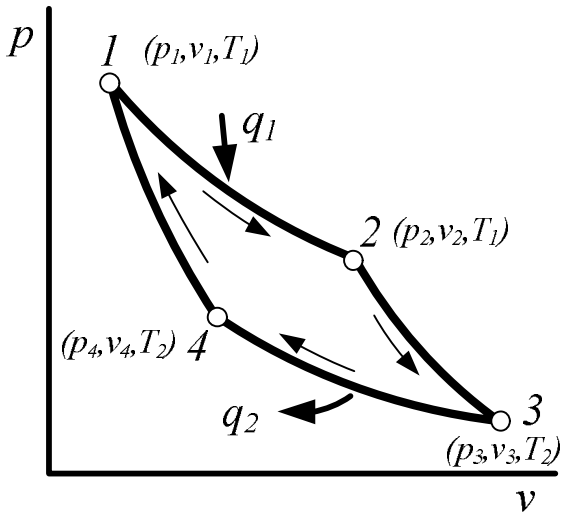


Рис.8.2. Прямой обратимый цикл

Таким образом, за весь цикл рабочему телу от теплоотдатчика было сообщено удельное количество теплоты q_1 и отведено в теплоприемник удельное количество теплоты q_2.

Термический КПД цикла

$$\eta_t = (q_1 - q_2)/q_1 = 1 - q_2/q_1.$$

Подведенное удельное количество теплоты по изотерме *1-2* определяем так:

$$q_1 = RT_1 \ln v_2/v_1.$$

Абсолютное значение отведенного удельного количества теплоты по изотерме *3-4* находим:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$q_2 = RT_2 \ln v_3 / v_4 .$$

Подставляя найденные значения q_1 и q_2 в уравнение для термического КПД, получаем:

$$\eta_t = 1 - RT_2 \ln v_3 / v_4 \left(RT_1 \ln v_2 / v_1\right) = 1 - T_2 \ln v_3 / v_4 / \left(T_1 \ln v_2 / v_1\right).$$

Для адиабатного процесса расширения и сжатия соответственно имеем:

$$\left(T_2 / T_1\right)^{1/(k-1)} = v_2 / v_3 \text{ и } \left(T_2 / T_1\right)^{1/(k-1)} = v_1 / v_4 ,$$

откуда

$$v_2 / v_3 = v_1 / v_4 \text{ или } v_2 / v_1 = v_3 / v_4 .$$

Следовательно, уравнение термического КПД цикла *Карно* после сокращения принимает вид

$$\eta_t = 1 - T_2 / T_1 . \qquad (8.2)$$

Термический КПД обратимого цикла *Карно* зависит только от абсолютных температур теплоотдатчика и теплоприемника. Он будет тем больше, чем выше температура теплоотдатчика и чем ниже температура теплоприемника. Термический КПД цикла *Карно* всегда меньше единицы, так как для получения КПД, равного единице, необходимо, чтобы $T_2 = 0$ или $T_1 = \infty$, что неосуществимо. Термический КПД цикла *Карно* не зависит от природы рабочего тела и при $T_2 = T_1$ равен нулю, т. е. если тела находятся в тепловом равновесии, то невозможно теплоту превратить в работу.

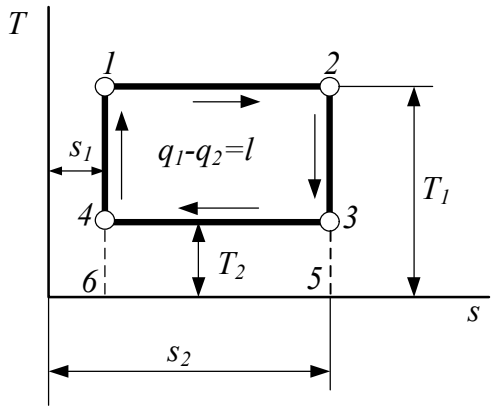


Рис.8.3. Прямой обратимый цикл *Карно* на *T-s* диаграмме

Термический КПД цикла *Карно* имеет наибольшее значение по сравнению с КПД любого цикла, осуществляемого в одном и том же интервале температур. Поэтому сравнение термических КПД любого цикла и цикла *Карно* позволяет делать заключение о степени совершенства использования теплоты в машине, работающей по данному циклу.

В реальных двигателях цикл *Карно* не осуществляется вследствие практических трудностей. Однако теоретическое и практическое значение цикла *Карно* весьма велико. Он служит эталоном при оценке совершенства любых циклов тепловых двигателей.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обратимый цикл *Карно*, осуществленный в интервале температур T_1 и T_2, изображается на *T-s* диаграмме прямоугольником *1234* (рис. 8.3). С помощью *T-s* диаграммы можно получить КПД цикла *Карно* другим способом:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1(s_2 - s_1) - T_2(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{пл.12341}{пл.12561}.$$

8.5. Обратный обратимый цикл *Карно*

Цикл *Карно* может протекать не только в прямом, но и в обратном направлении. На рис. 8.4 представлен обратный цикл *Карно*. Цикл состоит из обратимых процессов и в целом является обратимым.

Рабочее тело от начальной точки *1* расширяется по адиабате *1-4* без теплообмена с внешней средой, при этом температура T_1 уменьшается до T_2. Затем следует дальнейшее расширение газа по изотерме *4-3* с подводом теплоты q_2, которое отнимается от источника с низкой температурой T_2. Далее следует адиабатное сжатие *3-2* с увеличением температуры рабочего тела от T_2 до T_1. В течение последнего процесса происходит изотермическое сжатие *2-1*, во время которого к теплоприемнику с высокой температурой отводится удельное количество теплоты q_1.

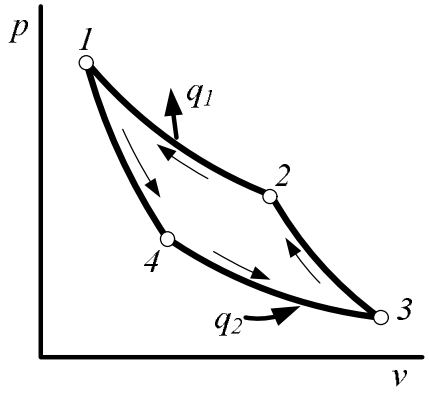


Рис.8.4. Обратный обратимый цикл *Карно*

Рассматривая обратный цикл в целом, можно отметить, что затрачиваемая внешняя работа сжатия больше работы расширения на величину пл. *14321* внутри замкнутой линии цикла. Эта работа превращается в теплоту и передается вместе с теплотой q_2 источнику с температурой T_1. Таким образом, затратив на осуществление обратного цикла удельную работу *l*, можно перенести от теплоприемника к теплоотдатчику q_2 единиц теплоты. При этом теплота, получаемая теплоприемником, $q_1 = q_2 + l$.

Машина, работающая по обратному циклу, называется *холодильной машиной*.

Из рассмотрения обратного цикла *Карно* можно сделать вывод, что передача теплоты от источника с низкой температурой к источнику с высокой температурой, как это следует из постулата *Клаузиуса*, обязательно требует затраты энергии (не может совершаться даровым процессом без компенсации).

Характеристикой эффективности холодильных машин является холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = q_2 / (q_1 - q_2) = q_2 / l. \qquad (8.3)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

или для обратного цикла Карно

$$\varepsilon = T_2 / (T_1 - T_2). \qquad (8.4)$$

Холодильный коэффициент обратного цикла *Карно* зависит от абсолютных температур T_2 и T_1 источников теплоты и обладает наибольшим значением по сравнению с холодильными коэффициентами других циклов, протекающих в тех же пределах температур.

8.6. Теорема *Карно*

При выводе термического КПД обратимого цикла *Карно* были использованы соотношения, справедливые только для идеального газа. Поэтому, для того чтобы можно было распространить все сказанное о цикле *Карно* на любые реальные газы и пары, необходимо доказать, что термический КПД цикла *Карно* не зависит от свойств вещества, с помощью которого осуществляется цикл. Это и является содержанием теоремы *Карно*.

Для доказательства этой теоремы предположим, что две машины работают по обратимому циклу *Карно* с различными рабочими телами (рис. 8.5). У первой машины *I* рабочее тело — идеальный газ, у второй *II* — пар. Обе машины имеют общий теплоотдатчик и теплоприемник. Пусть газовая и паровая машины получают теплоту q_1, а отдают теплоприемнику: газовая — q_2, паровая — q_2'.

КПД этих машин $\eta_t = (q_1 - q_2)/q_1$ и $\eta'_t = (q_1 - q_2')/q_1$.

Они будут одинаковыми, если $q_2 = q_2'$ и будут различными, если $q_2 \neq q_2'$.

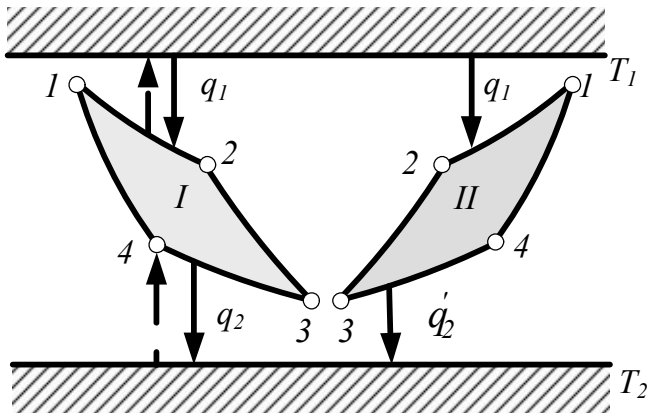


Рис.8.5. К доказательству теоремы

Теорема *Карно* доказывается от противного. Предположим, что $q_2' < q_2$, тогда $\eta'_t > \eta_t$, т. е. паровая машина совершает большую положительную работу. Докажем, что этого не может быть. Посадим обе машины на общий вал и заставим паровую машину работать по прямому циклу *1-2-3-4-1*, а газовую — по обратному циклу *1-4-3-2-1*. Паровая машина получает теплоту q_1, а отдает q_2'. Положительная работа l' изображается пл. цикла *12341* и равна $l' = q_1 - q_2'$.

Газовая машина совершает обратный цикл *Карно*. Она получает теплоту q_2 от теплоприемника и затрачивает работу l. Когда цикл завершается, то источник теплоты получает q_1 теплоты. Затраченная работа l равна $l = q_1 - q_2$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В результате работы двух машин, учитывая первоначальное условие, что $q_2' < q_2$, получается избыток работы:

$$l' - l = (q_1 - q_2') - (q_1 - q_2) = q_2 - q_2' > 0 .$$

Вследствие работы двух машин произошли следующие изменения: теплоотдатчик отдал и получил теплоту q_1; теплоприемник отдал теплоту q_2, а получил теплоту q_2' или потерял теплоту $q_2 - q_2'$, которая пошла на совершение положительной работы. При этом никаких изменений в системе и окружающей среде не произошло.

Таким образом, получен вечный двигатель второго рода, что противоречит второму закону термодинамики. Значит, предположение, что $q_2' < q_2$, неверно.

Такой же результат получается, если предположить, что $q_2' > q_2$. Поэтому остается один возможный вариант, когда $q_2' = q_2$, а это значит, что и $\eta'_t = \eta_t$, т. е. действительно термический КПД обратимого цикла *Карно* не зависит от свойств рабочего тела и является только функцией температур теплоотдатчика и теплоприемника.

8.7. Свойства обратимых и необратимых циклов и математическое выражение второго закона термодинамики

Из выражения термического КПД следует, что $\eta_t = 1 - Q_2 / Q_1$, но для обратимого цикла *Карно* термический КПД еще выражается через температуры источников теплоты $\eta_t = 1 - T_2 / T_1$.

Из сравнения этих двух уравнений следует, что для цикла Карно $Q_2 / Q_1 = T_2 / T_1$ и $Q_1 / T_1 = Q_2 / T_2$ или $Q_1 / T_1 - Q_2 / T_2 = 0$.

Считаем подводимую теплоту Q_1 величиной положительной, а отводимую Q_2 — отрицательной, тогда:

$$Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 = 0 \text{, или } \sum Q / T = 0 . \qquad (8.5)$$

Отношение подводимой или отводимой теплоты к соответствующей абсолютной температуре называется приведенной теплотой. Тогда равенство (8.5) можно сформулировать так: «*алгебраическая сумма приведенных теплот для обратимого цикла Карно равна нулю*».

Этот вывод может быть использован и для любого произвольного обратимого цикла.

Рассмотрим какой-либо произвольный обратимый цикл *1-2-3-4-1* (рис. 8.6). Разобьем такой цикл адиабатами на бесконечно большое количество элементарных циклов. Каждый элементарный цикл можно считать элементарным циклом *Карно*. Бесконечно малые участки подвода и отвода теплоты

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

можно считать изотермами, а адиабаты на величину полезной работы не влияют, так как каждая из них проходит два раза в противоположных направлениях.

Для каждого элементарного цикла *Карно*:

$$\sum \delta Q / T = 0,$$

а для всего произвольного цикла

$$\oint \delta Q/T = 0. \qquad (8.6)$$

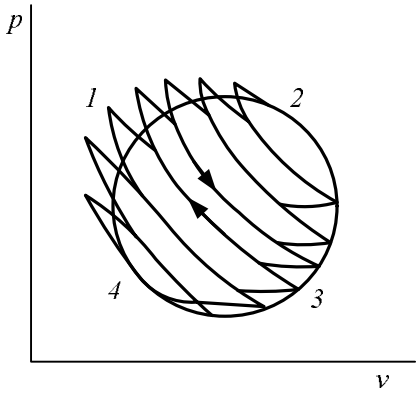


Рис.8.6. Произвольный обратимый цикл на *p-v* диа-

Знак $\oint$ обозначает интегрирование по замкнутому контуру.

Таким образом, алгебраическая сумма приведенных теплот для любого обратимого цикла равна нулю.

Уравнение (8.6), выведенное Клаузиусом в 1854 г., представляет собой ***математическое выражение второго закона термодинамики для произвольного обратимого цикла*** *и называется* <u>*первым интегралом Клаузиуса*</u>.

Для необратимого цикла Карно термический КПД будет меньше соответствующего КПД обратимого цикла при одинаковых температурах теплоотдатчика и теплоприемника:

$$\eta_{tнеобр} < \eta_{tобрат},$$

или

$$(1 - Q_2/Q_1) < (1 - T_2/T_1); T_2/T_1 < Q_2/Q_1; Q_1/T_1 < Q_2/T_2 \text{ и } Q_1/T_1 - Q_2/T_2 < 0.$$

Так как Q_2/T_2 есть величина отрицательная, то для необратимого цикла *Карно* получаем:

$$Q_1/T_1 - (-Q_2/T_2) < 0, \text{ или } \sum Q/T < 0.$$

Алгебраическая сумма приведенных теплот для необратимого цикла *Карно* меньше нуля; она является величиной отрицательной. Для произвольного необратимого цикла, составленного из бесконечно большого количества необратимых элементарных циклов, получаем:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$\oint \delta Q / T < 0 . \qquad (8.7)$$

Неравенство (8.7) представляет собой ***математическое выражение второго закона термодинамики для произвольного необратимого цикла*** *и называется вторым интегралом Клаузиуса.*

Объединяя обе формулы (8.6) и (8.7), можно математическое выражение второго закона представить одним уравнением:

$$\oint \delta Q / T \le 0 , \qquad (8.8)$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым циклам.

8.8. Изменения энтропии в обратимых и необратимых процессах

В обратимом круговом процессе интеграл, взятый от $\delta Q / T$ по замкнутому контуру, равен нулю. Поэтому отношение $\delta Q / T$ представляет собой полный дифференциал некоторой функции, которая зависит только от данного состояния тела. Эта функция обозначается *S* и называется ***энтропией***. Тогда:

$$dS = \delta Q / T . \qquad (8.9)$$

Проинтегрировав уравнение (8.9) по какому-либо пути *1-2*, получаем:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T . \qquad (8.10)$$

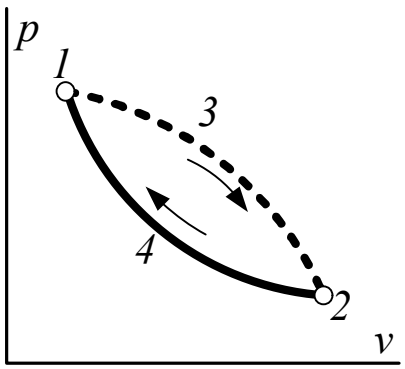


Рис.8.7. К рассмотрению изменения энтропии при необратимых процессах

При обратимом адиабатном процессе, когда $\delta Q = 0$, $dS = 0$ и $S_2 = S_1 = const$, т. е. в адиабатном обратимом процессе энтропия не изменяется.

Рассмотрим изменение энтропии при необратимых процессах. Для этого проведем между состояниями *1* и *2* обратимый процесс *2-4-1* и условно пунктиром — необратимый *1-3-2* (рис. 8.7). Полученный в результате этих процессов цикл будет необратимым. Согласно уравнению (8.7), получаем:

$$\int_{1-3-2} \delta Q / T + \int_{2-4-1} \delta Q / T < 0 .$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Так как процесс *2-4-1* обратимый, то второй интеграл равен разности $S_1 - S_2$, поэтому:

$$\int_{1-3-2} \delta Q / T + (S_1 - S_2) < 0,$$

или

$$S_2 - S_1 > \int_{1-3-2} \delta Q / T. \qquad (8.11)$$

Знак неравенства в уравнении (8.11) указывает на то, что в случае необратимого процесса интеграл в правой части его уже не выражает собой разности энтропии, а меньше ее. Объединяя уравнения (8.10) и (8.11), находим:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q / T. \qquad (8.I2)$$

Энтропия есть функция состояния, поэтому изменение энтропии как для обратимого, так и необратимого процессов будет одним и тем же. Уравнение (8.12) показывает, что для обратимого процесса $\int_1^2 \delta Q / T$ равен изменению энтропии $S_2 - S_1$, а для необратимого он меньше, чем $S_2 - S_1$.

Так как уравнение (8.8) выражает собой второй закон термодинамики, то и уравнение (8.12) выражает тот же закон, но для более общего случая. Выражение (8.8) применимо только к циклам, тогда как выражение (8.12) применимо к любым процессам, в которых начальное и конечное состояния *1* и *2* различны между собой. Выражение (8.8) получается из (8.12) как частный случай.

Для элементарного необратимого процесса

$$dS > \delta Q/T. \qquad (8.13)$$

Объединяя уравнения (8.9) и (8.13), можно записать, что для всякого процесса изменение энтропии удовлетворяет соотношению:

$$dS \geq \delta Q/T, \qquad (8.14)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

где δQ — количество теплоты, полученное телом от источника теплоты; T — абсолютная температура источника теплоты; знак «*равенство*» относится к обратимым, а знак «*больше*» — к необратимым процессам.

Все вышеприведенные формулы, в частности (8.12), позволяют определить только изменение энтропии.

Значение энтропии для какого-либо заданного состояния должно всегда содержать некоторую постоянную величину S_0 (константу интегрирования), которая представляет собой значение энтропии тела при температуре абсолютного нуля:

$$S = \int \delta Q/T + S_0 ,$$

где интегрирование производится вдоль произвольного обратимого процесса. Числовое значение постоянной интегрирования S_0 не может быть определено с помощью первого и второго законов термодинамики. Эта величина определяется с помощью тепловой теоремы *Нернста*.

Для многих практических задач термодинамики важным является не абсолютное значение энтропии, а ее изменение, благодаря чему числовое значение постоянной интегрирования S_0 является несущественным. Обычно значение S_0 выбирают произвольно, исходя из условий практического удобства.

8.9. Обобщенный (регенеративный) цикл *Карно*

Более высокий термический КПД, чем у обратимого цикла *Карно*, в заданном интервале температур получить нельзя. Однако можно осуществить другие обратимые циклы при наличии двух источников теплоты постоянной температуры, которые отличаются по своей конфигурации от цикла *Карно*, но при некоторых дополнительных условиях имеют термический КПД, равный КПД цикла *Карно*. Такими циклами являются ***обобщенные***, или ***регенеративные***.

На рис. 8.8 изображен цикл *1-2-3-4*, состоящий из двух изотерм *1-2* и *3-4* и двух любых произвольных обратимых процессов *2-3* и *4-1*, эквидистантных, в горизонтальном, направлении. В изотермическом процессе *1-2* от теплоотдатчика с температурой T_1 к рабочему телу подводится удельное количество теплоты $q_1 = T_1(s_2 - s_1)$. В процессе *2-3* рабочее тело изменяет свое состояние, отдавая некоторое удельное количество теплоты $q_{2\text{-}3}$, измеряемое пл. *7328*.

Для осуществления обратимого перехода рабочего тела от точки *2* с температурой T_1 к точке *3* с температурой T_2 необходимо иметь бесконечно большое количество промежуточных источников теплоты (теплоприемников), температура которых отличается друг от друга на бесконечно малую величину. От точки *3* до точки *4* рабочее тело изотермически сжимается, отдавая в теплоприемник при температуре T_2 удельное количество теплоты

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$q_2 = T_2(s_3 - s_4)$, а затем по линии *4-1* возвращается к состоянию в точке *1*. При переходе от точки *4* в точку *1* рабочее тело поглощает удельное количество теплоты $q_{4\text{-}1}$, измеряемое пл. *5416*. В качестве промежуточных теплоотдатчиков при осуществлении обратного процесса *4-1* используются те же самые источники теплоты, которые применялись в процессе *2-3* в качестве теплоприемников. Вследствие эквидистантности процессов *2-3* и *4-1* пл. *7328* и *5416* равны друг другу и удельные количества теплоты $q_{2\text{-}3}$ и $q_{4\text{-}1}$ одинаковы по абсолютной величине, т. е. сколько теплоты рабочее тело отдает в процессе *2-3*, столько же оно получает в процессе *4-1*. Все эти промежуточные теплоприемники и теплоотдатчики являются только регенераторами теплоты, которые получают на одном участке цикла от рабочего тела теплоту и отдают ее в том же количестве рабочему телу на другом участке цикла. В рассматриваемом цикле *1-2-3-4* действительными внешними источниками теплоты являются только теплоотдатчик с температурой T_1 и теплоприемник с температурой T_2. Работа цикла совершается за счет теплоты q_1, отдаваемой теплоотдатчиком рабочему телу; другая часть, равная q_2, передается теплоприемнику, а разность удельных количеств теплоты $q_1 - q_2$ преобразуется в положительную работу цикла. Действительно, $l = q_1 - q_{2-3} - q_2 + q_{4-1}$, или $l = q_1 - q_2$.

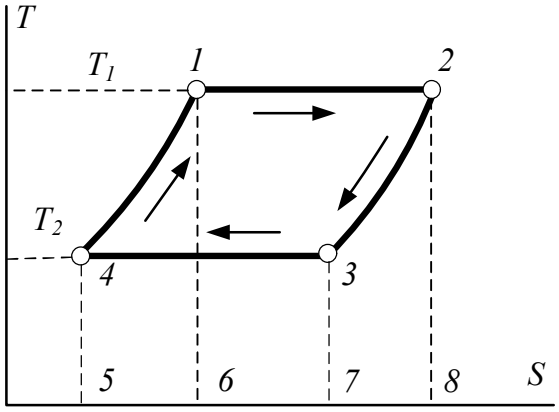


Рис.8.8. Обобщенный (регенеративный) цикл *Карно*

Термический КПД данного цикла определяется по уравнению:

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1(s_2 - s_1) - T_2(s_3 - s_4)}{T_1(s_2 - s_1)}.$$

Так как кривые *2-3* и *4-1* эквидистантны, то $s_1 - s_4 = s_2 - s_3$ и $s_2 - s_1 = s_3 - s_4$ и КПД цикла:

$$\eta_t = (T_1 - T_2)/T_1.$$

Термический КПД рассмотренного обратимого цикла равен термическому КПД обратимого цикла *Карно*.

Цикл, в котором принимают участие регенераторы теплоты, называется ***регенеративным циклом***. Регенеративный обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух любых произвольных эквидистантных кривых, называется ***обобщенным (регенеративным) циклом Карно***. Регенеративные циклы получили широкое применение в теплосиловых установках.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

8.10. Принцип возрастания энтропии и физический смысл второго закона термодинамики

Рассмотрим изменение энтропии в изолированной системе, которая не имеет теплообмена с окружающей средой ($\delta Q = 0$), её можно назвать ***адиабатной системой***.

Положим, имеется изолированная адиабатная система, в которой происходят термодинамические процессы. Если в этой изолированной системе протекают только обратимые процессы, то для нее можно применить уравнение (8.9):

$$dS = \delta Q / T ,$$

но для адиабатной системы это уравнение принимает вид:

$$\delta Q = TdS = 0 .$$

Так как температура не может равняться нулю, то для всей системы

$$dS = 0 \text{ и } S = const . \qquad (8.15)$$

Если в изолированной адиабатной системе происходят только обратимые процессы, то энтропия всей системы остается величиной постоянной.

Рассмотрим адиабатную систему при наличии в ней необратимых процессов, для которых применяется уравнение (8.13):

$$dS > \delta Q / T .$$

Так как $\delta Q = 0$, то для изолированной адиабатной системы:

$$dS > 0 , \qquad (8.16)$$

т. е. происходит увеличение энтропии.

Таким образом, уравнения (8.15) и (8.16) показывают, что энтропия изолированных систем $\delta Q = 0$ может оставаться постоянной при ее обратимых изменениях и возрастать при необратимых изменениях, но ни при каких условиях не может уменьшаться. При этом необходимо сделать следующее замечание: энтропия отдельных тел в изолированной системе может не только увеличиваться или оставаться без изменения, но и уменьшаться, например, при отдаче телом теплоты.

Обобщая полученные результаты для обратимых и необратимых процессов, происходящих в изолированной системе, можно уравнения (8.15) и (8.16) представить в виде

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$dS \geq 0\,. \tag{8.17}$$

Знак «*равенство*» относится к обратимым, а знак «*больше*» — к необратимым процессам.

Все действительные процессы являются необратимыми, поэтому энтропия изолированной системы всегда увеличивается. Сам факт увеличения энтропии, казалось бы, особенного значения не имеет, однако возрастание энтропии при необратимых процессах связано с уменьшением работоспособности изолированной системы.

Возьмем идеальную машину, работающую по циклу *Карно*, в которой рабочему телу передается теплота Q_1 при температуре T_1 и отводится теплота Q_2 в теплоприемник при температуре T_2.

Положительная работа $L = Q_1 - Q_2$. КПД цикла $\eta_t = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = L/Q_1$, или

$$L = \eta_t Q_1 = Q_1(1 - T_2/T_1). \tag{8.18}$$

Введем между теплоотдатчиком с температурой T_1 и рабочим телом промежуточный источник теплоты с температурой $T_2 < T'_1 < T_1$. Будем передавать теплоту от теплоотдатчика сначала необратимым путем (при конечной разности температур) промежуточному источнику, а от него при температуре T'_1 — рабочему телу, осуществляющему обратимый цикл *Карно*.

Если количество теплоты Q_1 будет поступать в машину с более низкой температурой $T'_1 < T_1$ то, очевидно, положительная работа должна уменьшиться, так как уменьшается разность температур, между которыми осуществляется обратимый цикл *Карно*. Тогда

$$L' = Q_1 \eta'_t = Q_1(1 - T_2/T'_1).$$

Уменьшение работоспособности рабочего тела вследствие введения дополнительного необратимого процесса передачи теплоты от теплоотдатчика к промежуточному источнику теплоты определяется из уравнения:

$$L_0 = L - L' = Q_1[(1 - T_2/T_1) - (1 - T_2/T'_1)] = Q_1(T_2/T'_1 - T_2/T_1),$$

или

$$L_0 = T_2(Q_1/T'_1 - Q_1/T_1) = T_2 \Delta S_{сист}\,. \tag{8.19}$$

Это уравнение носит название уравнения ***Гюи — Стодолы***. *Уменьшение работоспособности изолированной системы, в которой происходят необратимые процессы, равно произведению из приращения энтропии систе-*

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

мы на абсолютную температуру теплоприемника. Эта потеря работоспособности представляет собой теплоту, бесполезно переданную окружающей среде. Все необратимые процессы в изолированной системе сопровождаются обесценением энергии, которая из более полезной формы переходит в менее полезную. Происходит *рассеивание энергии* и её *деградация*. Энтропия системы при этом увеличивается.

Все самопроизвольные, т. е. необратимые, процессы протекают всегда с увеличением энтропии. Таким образом, *принцип возрастания энтропии изолированной системы представляет собой общее выражение второго закона термодинамики*.

8.11. Максимальная работа. Эксергия

В термодинамике имеет большое значение понятие работа, которую совершает изолированная система при изменении своего состояния и условий, при которых получается максимальная работа.

Получение работы возможно только от такой системы, которая не находится в равновесном состоянии с окружающей средой, т. е. когда в общем случае давление p_1 и температура T_1 системы больше давления p_0 и температуры T_0 среды, с которой взаимодействует система. По мере совершения работы изолированная система будет приближаться к равновесному состоянию со средой.

Если в изолированной системе имеются рабочие тела с различными температурами, то в такой системе рабочее тело с более высокой температурой может произвести работу (в идеальном случае путем неоднократного повторения цикла *Карно*). В результате такого процесса температуры теплоотдатчиков будут понижаться, а температуры теплоприемников — повышаться. Когда эти температуры сравняются, дальнейшее получение работы прекратится. Следовательно, получение работы связано с переходом изолированной системы из неравновесного состояния в равновесное.

Максимальную работу в цикле *Карно* можно получить только в том случае, когда температура рабочего тела равна температуре теплоотдатчика и когда наименьшая температура рабочего тела равна температуре теплоприемника, т. е. когда совершаются обратимые процессы. Отсюда максимальную работу в системе при переходе из неравновесного состояния в равновесное можно получить только при осуществлении обратимых адиабатных и изотермических процессов.

Рассмотрим вопрос, какую максимальную работу можно получить от рабочего тела (газа) при заданных условиях. Считаем рабочее тело и среду изолированной адиабатной системой, к которой теплота не подводится и не отводится от нее, т. е. $Q = 0$. Обозначим внутреннюю энергию системы в начальном состоянии U' и в конечном U''. Тогда на основании первого закона термодинамики имеем:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$U''-U'+L=Q=0\,,$$

откуда произведенная работа равна

$$L=U'-U''\,. \tag{8.20}$$

Внутренняя энергия всей системы — величина аддитивная и складывается из внутренней энергии окружающей среды и энергии источника работы.

Обозначим начальное и конечное значения внутренней энергии среды U_{01} и U_{02}, а начальное и конечное значения внутренней энергии источника работы U_1 и U_2, тогда

$$U'=U_1+U_{01} \text{ и } U''=U_2+U_{02}$$

и

$$L=U_1+U_{01}-U_2-U_{02}\text{, или } L=\left(U_1-U_2\right)+\left(U_{01}-U_{02}\right). \tag{8.21}$$

Рабочее тело может обмениваться теплотой со средой и совершать работу против давления среды. Обозначив через Q_0 теплоту, переданную рабочим телом среде, а через L_0 — работу, совершаемую им над средой, получим:

$$U_{02}\text{ - }U_{01}=Q_0+L_0\,.$$

Так как давление среды p_0 постоянно, то

$$L_0=p_0\left(V_2-V_1\right),$$

где V_1 и V_2 — начальный и конечный объемы рабочего тела. Тогда

$$U_{01}-U_{02}=-Q_0-p_0\left(V_2-V_1\right). \tag{8.22}$$

Подставляя значение изменения внутренней энергии среды из уравнения (8.22) в уравнение (8.21), находим

$$L=\left(U_1-U_2\right)-Q_0-p_0\left(V_2-V_1\right). \tag{8.23}$$

Теплота Q_0, сообщенная среде, равна произведению постоянной температуры среды T_0 на изменение энтропии среды:

$$Q_0=T_0\left(S_{02}-S_{01}\right). \tag{8.24}$$

Подставляя уравнение (8.24) в уравнение (8.23), получим:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$L = (U_1 - U_2) - T_0(S_{02} - S_{01}) - p_0(V_2 - V_1). \quad (8.25)$$

Так как из всей работы вычитается часть ее $p_0 \cdot (V_2 - V_1)$, затраченная на вытеснение среды, то уравнение (8.25) определяет полезную работу системы при переходе из начального состояния в равновесное.

Из известного положения, что при протекании обратимых процессов энтропия замкнутой адиабатной системы не изменяется, следует:

$$S_{02} - S_{01} = S_1 - S_2,$$

где S_1 и S_2 — энтропии рабочего тела в начальном и конечном состояниях.

Заменяя в уравнении (8.25) ($S_{02} - S_{01}$) на $(S_1 - S_2)$, можно написать уравнение для максимальной полезной работы при обратимых процессах:

$$L'_{макс} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) + p_0(V_1 - V_2). \quad (8.26)$$

Уравнение (8.26) показывает, что *максимальная полезная работа системы при заданных параметрах среды p_0 и T_0 определяется начальным состоянием рабочего тела и не зависит от пути изменения состояния*. ***Нельзя получить от системы работу больше максимальной***.

Для полного использования работоспособности источника работы необходимо, чтобы $p_0 = p_2$ и $T_0 = T_2$. При этих условиях и все остальные параметры рабочего тела будут определяться также параметрами среды, т. е.:

$$U_2 = U_0 \text{ и } V_2 = V_0.$$

Тогда уравнение (8.26) запишется так:

$$L'_{макс} = (U_1 - U_0) - T_0(S_1 - S_0) + p_0(V_1 - V_0),$$

или

$$L'_{макс} = (H_1 - H_0) - T_0(S_1 - S_0). \quad (8.27)$$

Здесь H_0 и S_0 — энтальпия и энтропия рабочего тела в состоянии равновесия с окружающей средой.

В уравнении (8.27) $(H_1 - H_0)$ представляет собой полезную внешнюю работу в обратимом адиабатном процессе рабочего тела, а $T_0(S_1 - S_0)$ — полезную внешнюю работу в обратимом изотермическом процессе рабочего тела. Следовательно, как указывалось, раньше, максимальная полезная работа, получаемая от рабочего тела, при изменении его состояния от первона-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

чального до состояния среды получается при осуществлении обратимых адиабатных и изотермических процессов.

Полученную по уравнению (8.27) максимальную полезную работу называют ***работоспособностью (или полной эксергией) тела***. За последнее время понятие эксергии широко используется при термодинамических исследованиях процессов. Метод исследования с помощью эксергии получил название ***эксергетического***.

В общем случае ***удельной эксергией «е»*** *называется удельная работоспособность теплоты, или потока рабочего тела в обратимом термодинамическом процессе изменения состояния системы от начальных параметров до постоянных параметров среды*. Этот обратимый переход для потока рабочего тела возможен двумя обратимыми процессами: адиабатным (с изменением температуры рабочего тела от начальной T_1 до температуры среды T_0) и изотермическим (с изменением давления, соответствующего концу адиабатного процесса, до давления среды p_0). Поэтому удельную эксергию потока рабочего тела можно определить по формуле (8.27):

$$e = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0). \tag{8.28}$$

Если в каком-либо процессе изменения состояния конечные параметры отличаются от параметров среды, то действительная работа, полученная в этом процессе, выразится как разность удельных эксергии начала и конца процесса, т. е.:

$$e_{действ} = e_1 - e_2 .$$

Работоспособность, или эксергию теплоты определяют из того условия, что максимально возможную работу можно получить при осуществлении обратимого цикла *Карно* между начальной температурой и температурой окружающей среды. Тогда

$$de_q = \delta q \cdot \eta_t^{Карно} = \delta q(1 - T_0/T) \tag{8.29}$$

или для всего процесса:

$$e_q = \int_1^2 (1 - T_0 / T)\delta q = (1 - T_0 / T_{ср})q_{1\text{-}2}, \tag{8.30}$$

где e_q — эксергия (работоспособность) теплоты; $T_{ср}$ — средняя температура в процессе.

Если в каком-либо процессе суммарное количество поступающей в систему эксергии больше, чем отводимое от нее, то разность этих величин характеризует потери эксергии от необратимости процесса.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Следовательно, можно ввести понятие ***эксергетического КПД***, *характеризующего степень обратимости протекающего процесса*.

Эксергетический КПД равен:

$$\eta_e = 1 - \Delta e / e_1, \tag{8.31}$$

где Δe — разность подведенной и отведенной эксергии; e_1 — подведенная эксергия.

Новая величина оказалась весьма удобной для определения термодинамического совершенства любого теплового аппарата или его отдельных частей.

Величина эксергии какой-либо термодинамической системы определяется максимальной полезной работой тела или потока при осуществлении обратимых процессов в объекте при переходе системы из начального состояния к состоянию термического равновесия с окружающей средой.

Следовательно, эксергия теплоты

$$\delta e = \delta l_{макс} = \delta q\left(1 - T_0/T\right), \text{ или } e = q - T\Delta s_T, \tag{8.32}$$

где Δs_T — абсолютная величина уменьшения энтропии теплоотдатчика, вызванная отдачей теплоты q_1; T — абсолютная температура теплоотдатчика.

В случае изменения состояния рабочего тела от какого-то начального до конечного при любых обратимых процессах максимальная полезная работа при температуре $T_2 > T_0$ составит:

$$l_{макс} = e_1 - e_2, \tag{8.33}$$

где $e_1 = q_1 - T_0\Delta s_{T1}$ и $e_2 = q_2 - T_0\Delta s_{T2}$. Здесь Δs_{T2} — абсолютное уменьшение значения энтропии рабочего тела при отдаче теплоты q_2.

Удельная эксергия потока, обладающего удельной энтальпией h, определяется из уравнения:

$$e_h = \left(h_1 - h_0\right) + T_0\left(s_1 - s_0\right).$$

Если в какой-либо системе одновременно производится полезная работа за счет энтальпии и за счет теплоты, то максимальная полезная работа

$$l_{макс} = e_{h1} - e_{h2} + e_{q1} - e_{q2}. \tag{8.34}$$

Во всех вышеизложенных формулах энтропия s рабочего тела или источника теплоты входит множителем в отрицательные члены этих формул. Отсюда: если энтропия рабочего тела увеличилась на ds, то эксергия этого тела обязательно уменьшится на $T_0 \cdot ds$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В расчетах термодинамических систем большое значение имеет составление материального, теплового и эксергетического балансов. С помощью материального и теплового балансов можно определить потери массы и теплоты, а с помощью эксергетического баланса можно определить термодинамическое совершенство любого процесса, цикла или установки в целом, а также исследовать возможности их совершенства.

8.12. Абсолютная термодинамическая температура

Температура, характеризуя степень нагретости тел, является одной из важнейших величин в современной науке.

Измерение температуры тела с помощью различных газовых и жидкостных термометров зависит от индивидуальных свойств термометрических веществ вследствие неодинаковой зависимости коэффициента расширения различных жидкостей и газов от температуры. Из этого следует, что всякое измерение температуры тела с помощью термометров не дает возможности определить температуру, не зависящую от индивидуальных свойств применяемого вещества.

Безупречное определение температуры, не зависящее от свойств применяемого вещества, предложил *Кельвин* на основании второго закона термодинамики.

Если в обратимом цикле *Карно* рабочее тело (независимо от его природы) получает от теплоотдатчика теплоту Q_1 при температуре T_1 и отдает теплоприемнику теплоту Q_2 при температуре T_2, то отношение абсолютных температур T_1/T_2 равно отношению количеств теплоты Q_1/Q_2:

$$\eta_t = 1 - Q_2 / Q_1 = 1 - T_2 / T_1 \text{, или } Q_1 / Q_2 = T_1 / T_2 . \qquad (8.35)$$

Так как количества теплоты Q_1 и Q_2 могут быть предварительно измерены, то, выбрав одну реперную точку с температурой T_2 и проведя цикл *Карно*, в котором теплоприемник имел бы температуру T_2, а теплоотдатчик — температуру T_1, на основании равенства (8.35) можно определить температуру T_1 любого тела.

Построенная таким образом температурная шкала называется *термодинамической температурной шкалой* (или шкалой *Кельвина*). В качестве основной температурной шкалы принята термодинамическая, по которой температура измеряется в *Кельвинах* (К). Для воспроизведения этой шкалы была установлена единственная опорная (реперная) точка — тройная точка воды, в которой термодинамической температуре было присвоено значение, равное *273,16* К.

Нижним пределом шкалы *Кельвина* является абсолютный нуль. Поэтому *Кельвин* равен *1/273,16* температурного интервала между тройной точкой воды и абсолютным нулем.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Если осуществить цикл между теплоотдатчиком с температурой T_1 и теплоприемником, в который отводилось бы количество теплоты, равное нулю ($Q_2=0$), то абсолютная температура теплоприемника должна была бы быть равной нулю. При этих условиях вся теплота Q_1 превратилась бы в полезную работу $L = Q_1$ и КПД цикла был бы равен единице. Поэтому абсолютный нуль температуры представляет собой низшую из всех возможных температур, когда КПД цикла *Карно* равен единице. Такая температура принимается за начальную точку абсолютной термодинамической шкалы.

Таким образом, *второй закон термодинамики позволяет определить температуру как величину, не зависящую от природы рабочего тела, и указывает путь построения абсолютной термодинамической шкалы температур*.

8.13. Среднеинтегральная температура

Для упрощения некоторых термодинамических исследований вводится понятие о среднеинтегральной температуре.

Среднеинтегральная температура на *T-s* диаграмме получается как высота прямоугольника, площадь которого равна площади под кривой процесса *1-2* (рис. 8.9). Пл. *41234* изображает в некотором масштабе подведенную теплоту *q*. Очевидно, что среднеинтегральная температура является высотой прямоугольника *3456* равновеликого пл. *41234*. Из этого определения следует:

$$T_{cu} = \frac{пл.41234}{3-4} = \frac{пл.34563}{3-4},$$

но $пл.41234 = \int_1^2 Tds = q$, а $3-4 = s_2 - s_1$ поэтому

$$T_{cu} = \int_1^2 Tds / (s_2 - s_1) = q / (s_2 - s_1). \qquad (8.36)$$

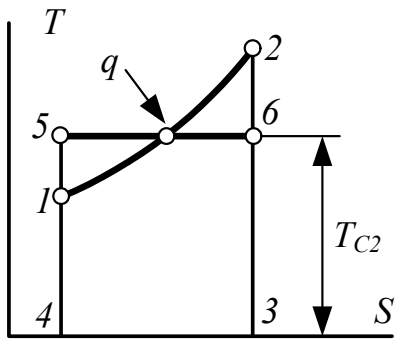


Рис.8.9. К определению среднеинтегральной температуры

Среднеинтегральная температура *для любого процесса равна отношению количества теплоты, участвующей в процессе к изменению энтропии рабочего тела*. Отсюда количество теплоты, участвующей в процессе, равно произведению среднеинтегральной температуры на изменение энтропии в данном процессе. Например, для любого политропного процесса:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$q = c_n(T_2 - T_1) = c_v \frac{n-k}{n-1}(T_2 - T_1)$$

и

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \delta q / T = \int_{T_1}^{T_2} c_n (dq/T) = c_n \ln T_2/T_1 = c_v \left[(n-k)/(n-1)\right] \ln T_2/T_1 .$$

Подставляя значение q и Δs в уравнение (8.36), находим

$$T_{cu} = \frac{c_v \left[(n-k)/(n-1)\right](T_2 - T_1)}{c_v \left[(n-k)/(n-1)\right] \ln T_2/T_1} = \frac{T_2 - T_1}{\ln T_2/T_1} . \qquad (8.37)$$

Из полученного уравнения (8.37) следует, что среднеинтегральная температура для любого политропного процесса зависит только от его начальной и конечной температур.

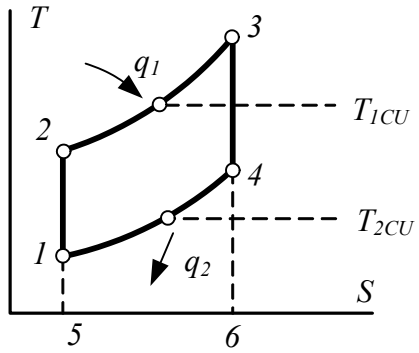


Рис.8.10. К определению термического КПД произвольного цикла

Уравнением (8.36) можно воспользоваться для определения термического КПД произвольного цикла с адиабатным сжатием и расширением рабочего тела (рис. 8.10). Количество подведенной теплоты $q_1 = T_{1cu}(s_6 - s_5)$, количество отведенной теплоты $q_2 = T_{2cu}(s_6 - s_5)$. Тогда термический КПД произвольного цикла определяем как

$$\eta_t = 1 - q_2/q_1 = 1 - \left[T_{2cu}(s_6 - s_5)\right] / T_{1cu}(s_6 - s_5),$$

или

$$\eta_t = 1 - T_{2cu}/T_{1cu} . \qquad (8.38)$$

Термический КПД произвольного цикла равен термическому КПД цикла *Карно*, осуществленному между среднеинтегральными температурами процессов подвода и отвода теплоты.

Из анализа уравнения (8.38) следует, что *чем выше среднеинтегральная температура процесса подвода теплоты и чем ниже среднеинтегральная температура процесса отвода теплоты, тем выше термический КПД исследуемого цикла*. Пределом возрастания термического КПД произвольного цикла является термический КПД идеального цикла *Карно*, когда T_{2cu} превращается в T_2, а T_{1cu} — в T_1. Следовательно, *в одном и том же интервале температур обратимый цикл Карно обладает наибольшим термическим*

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

КПД по сравнению с термическим КПД любого произвольного цикла, осуществленного в том же интервале температур.

9. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

9.1. Первый закон термодинамики в применении к потоку движущегося газа

В технике имеется большая группа машин, в которых работа производится за счет внешней кинетической энергии рабочего тела: паровые турбины, газовые турбины, реактивные двигатели, ракеты и др.

В процессах изменения состояния движущегося с конечной скоростью газа теплота расходуется не только на изменение внутренней энергии и на совершение внешней работы (против внешних сил), но и на приращение внешней кинетической энергии газа при его перемещении по каналу. Поэтому уравнение первого закона термодинамики для газа в дифференциальной форме получает следующий вид:

$$dq = du + dl' + dw^2 / 2, \qquad (9.1)$$

где dq — подведенное удельное количество теплоты от внешних источников теплоты; du — изменение удельной внутренней энергии газа; dl' — работа против внешних сил, называемая работой проталкивания (она не равна работе расширения газа dl); $dw^2/2$ —изменение внешней кинетической энергии рабочего тела (располагаемая работа).

При выводе этого уравнения не учитывалось влияние гравитационных сил, а также считалось, что газом не совершается так называемая техническая работа.

Изменение кинетической энергии рабочего тела может происходить как в трубах постоянного сечения, так и в специальных каналах переменного сечения, называемых соплами и диффузорами.

Если при перемещении газа по каналу происходит его расширение с уменьшением давления и увеличением скорости, то такой канал называется ***соплом***.

Если в канале происходит сжатие рабочего тела с увеличением давления и уменьшением скорости, то такой канал называется ***диффузором***.

9.2. Работа проталкивания. Дальнейшее развитие уравнения первого закона термодинамики для потока

Определим величину работы против внешних сил или удельную работу проталкивания dl'. При выводе уравнения принимаются следующие условия

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

истечения: осуществляется условие неразрывности струи, т. е. через любое поперечное сечение канала в единицу времени протекает одинаковая масса рабочего тела:

$$m = a_1 w_1 / v_1 = a_2 w_2 / v_2 = aw/v = const\,, \qquad (9.2)$$

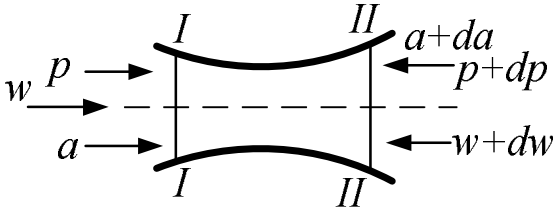


Рис.9.1. Перемещение газа по каналу переменного сечения

где $a_1, a_2, ..., a$ — площади поперечного сечения канала; $w_1, w_2, ..., w$ — скоскорости рабочего тела; $v_1, v_2, ..., v$ — удельные объемы.

Течение газа по каналу осуществляется без подвода и отвода теплоты, т. е. адиабатно.

В каждом поперечном сечении канала скорость w, давление p, температура T и другие параметры рабочего тела постоянны по сечению, т. е. имеют во всех точках плоскости, перпендикулярной оси трубы, одинаковое значение (осредненные величины).

Рассматривается установившееся движение, называемое стационарным. При этом величины v, w, p, T могут меняться по длине канала, но в каждом сечении, к которому относятся, они не зависят от времени. Все величины являются только функцией координат.

Предположим, что по каналу переменного сечения перемещается газ (рис. 9.1). Выделим сечениями *I—I* и *II—II* элементарную массу газа. В сечении *I—I* действует сила $p \cdot a$, а в сечении *II—II* — сила $(p+dp)(a+da)$, действующая противоположно силе в сечении *I—I*. Обе силы в сечениях *I—I* и *II—II* совершают работу; алгебраическая сумма этих работ будет работой, затраченной на проталкивание элементарной массы газа. Элементарную работу проталкивания газа на бесконечно малом пути между сечениями *I—I* и *II—II* за *1* с находим из уравнения:

$$dl'_\tau = (p+dp)(a+da)(w+dw) - paw\,.$$

Раскрывая скобки и отбрасывая бесконечно малые величины второго и высшего порядка, получаем:

$$dl'_\tau = pd(aw) + awdp\,. \qquad (9.3)$$

Из уравнения (9.2) следует, что $mv = aw$, где m — масса газа, протекающего через любое сечение канала за *1* с.

Заменяя величину $a \cdot w$ в уравнении (9.3) на $m \cdot v$, получаем

$$dl'_\tau = m(pdv + vdp), \text{ или } dl'_\tau = md(pv).$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Таким образом, элементарная работа проталкивания

$$dl'_\tau = d(pv). \tag{9.4}$$

Уравнение первого закона термодинамики в дифференциальной форме для потока газа принимает вид:

$$dq = du + d(pv) + dw^2/2, \text{ или } dq = d(u + pv) + dw^2/2.$$

Величина в скобках $(u + pv)$ является энтальпией, следовательно,

$$dq = dh + dw^2/2, \text{ или } q = h_2 - h_1 + \left(w_2^2 - w_1^2\right)/2. \tag{9.5}$$

Уравнение (9.5) показывает, что *подведенное количество теплоты в процессе при течении газа (или жидкости) расходуется на изменение внутренней энергии, на работу проталкивания и на изменение внешней кинетической энергии рабочего тела. Или подведенное количество теплоты при течении газа расходуется на изменение его энтальпии и внешней кинетической энергии*.

Когда движущийся газ совершает полезную работу l_{mex} (техническую) над внешним объектом и в нем изменяется потенциальная энергия положения (H — H_1 — пьезометрическая высота), то закон сохранения энергии приводит к следующему уравнению:

$$\left(h_1 + w_1^2/2\right) - \left(h_2 + w_2^2/2\right) = q - l_{mex} - g(H - H_1), \tag{9.6}$$

или в дифференциальной форме

$$dh + dw^2/2 = dq - dl_{mex} - gdH.$$

Полученное уравнение справедливо как для обратимых, так и для необратимых (происходящих с трением) процессов. Действительно, при наличии трения должна затрачиваться работа трения l_{mp}, которая полностью переходит в теплоту q_{mp}. Вследствие равенства работы трения l_{mp} и теплоты трения q_{mp} обе эти величины, имеющие различный знак, взаимно сокращаются и выпадают из уравнения (9.6).

В случае отсутствия теплообмена между текущим рабочим телом и окружающей средой (адиабатное течение) при $H = H_1$ и $l_{mex} = 0$, что встречается наиболее часто, уравнение (9.6) принимает вид:

$$dh + dw^2/2 = 0 \text{ или } h_1 - h_2 = \left(w_2^2 - w_1^2\right)/2. \tag{9.7}$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изменение внешней кинетической энергии рабочего тела происходит за счет уменьшения его удельной энтальпии. Когда начальная скорость рабочего тела равна нулю, тогда скорость течения определяется формулой $w = \sqrt{2(h_1 - h_2)}$. Если энтальпия выражается в килоджоулях на килограмм, то последнее уравнение принимает вид:

$$w = 44{,}72\sqrt{h_1 - h_2}\ . \qquad (9.8)$$

Значения удельной энтальпии h_1 и h_2 определяются по *h-s* диаграмме или по таблицам для данного вещества.

9.3. Располагаемая работа при истечении газа

Величина $dw^2/2$, равная бесконечно малому приращению внешней кинетической энергии рабочего тела, называется ***элементарной располагаемой работой***. Эта энергия может быть использована для получения *внешней полезной работы*.

Из сравнения уравнений (5.35) и (9.5) следует, что для обратимого процесса течения газа:

$$dw^2 / 2 = -vdp\,, \text{ или } wdw = -vdp\,. \qquad (9.9)$$

Равенство (9.7) показывает, что при движении рабочего тела по каналу знаки *dw* и *dp* противоположны. Если *dp>0*, то газ сжимается и его скорость уменьшается: *dw<0*.

Если *dp<0*, то газ расширяется и его скорость увеличивается: *dw>0*.

Располагаемую работу при истечении газа можно представить графически на *p-v* диаграмме. На рис. 9.2 изображен обратимый процесс расширения газа *1-2*. Бесконечно малая располагаемая работа — *vdp* измеряется элементарной пл. *abdc*. Очевидно, вся располагаемая работа в процессе *1-2*:

$$l_{расп} = \int_{p_1}^{p_2} -vdp = \int_{p_2}^{p_1} vdp\,. \qquad (9.10)$$

Приращение кинетической энергии потока газа (располагаемая работа), как это следует из (5.35) и (9.5), представляет собой разность работ расширения потока газа $\int_{p_1}^{p_2} pdv$ и работы проталкивания $(p_2v_2 - p_1v_1)$; $l_{расп}$ измеряется пл. *1234*, ограниченной линией процесса расширения газа, абсциссами крайних точек и осью ординат *p*.

Если кривая *1-2* является политропой, то располагаемую работу определяем из уравнения:

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$l_{расп} = \int_{p_2}^{p_1} v dp = \int_{p_2}^{p_1} v_1 (p_1 / p_2)^{1/n} dp = [n/(n-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (9.11)$$

При адиабатном расширении идеального газа:

$$l_{расп} = \int_{p_2}^{p_1} v_1 (p_1 / p_2)^{1/k} dp = [k/(k-1)](p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (9.12)$$

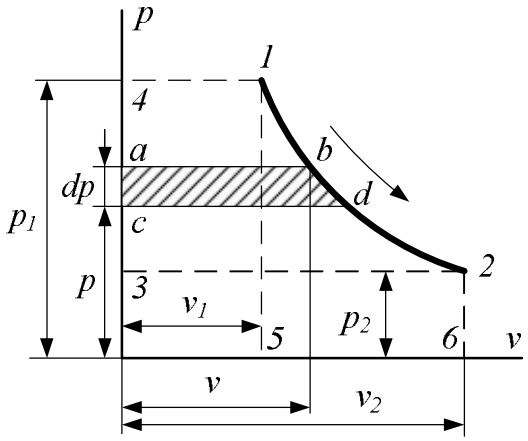


Рис.9.2. Располагаемая работа при истечении газа

Сравнивая располагаемую работу при истечении (пл. *1234*) с работой расширения газа (пл. *1265*), получаем, что располагаемая работа в *n* раз больше работы расширения газа: $l_{расп} = n \cdot l$.

Из уравнения (9.7) следует, что $dl_{расп} = dw^2 / 2 = dq - dh$, или $l_{расп} = q + h_1 - h_2$.

Располагаемая работа при течении газа может быть получена за счет внешней теплоты и уменьшения энтальпии газа. Это уравнение справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов течения газа с трением.

При адиабатном течении из уравнения (9.7)

$$dl_{расп} = dw^2 / 2 = -dh,$$

откуда

$$l_{расп} = \left(w_2^2 - w_1^2\right) / 2 = h_1 - h_2. \quad (9.13)$$

При необратимом истечении газа располагаемая работа при том же перепаде давления меньше, так как энтальпия в конечном состоянии будет больше за счет полученной теплоты трения. Практически расчет ведется обычно для идеального (обратимого) процесса течения, а необратимость процесса учитывается эмпирическим коэффициентом, который всегда меньше единицы.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

9.4. Адиабатный процесс истечения газа

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в каналах, даже при небольшой разности давлений газа и внешней среды получается достаточно большая скорость течения рабочего тела. Так как длина канала небольшая, то теплообмен между стенками канала и газом при малом времени их прохождения настолько незначителен, что им можно пренебречь и процесс истечения считать адиабатным.

Скорость истечения газа при адиабатном процессе определяется из основного уравнения располагаемой работы:

$$dl_{расп} = dw^2 / 2 \text{ или } dl_{расп} = \int_1^2 dw^2 / 2 = \left(w_2^2 - w_1^2\right) / 2,$$

откуда

$$w_2 = \sqrt{2l_{расп} + w_1^2},$$

где w_1 — начальная скорость газа; w_2 — конечная скорость газа при выходе из канала.

В большинстве случаев начальная скорость истечения газа по сравнению с конечной скоростью весьма мала, и в практических расчетах ею обычно пренебрегают.

Конечную скорость истечения определяют по уравнению:

$$w = \sqrt{2l_{расп}} = \sqrt{2\left(h_1 - h_2\right)}. \qquad (9.14)$$

9.5. Истечение капельной жидкости

Скорость истечения жидкости определяется уравнением (9.14). Располагаемая работа несжимаемой жидкости (при $v = const$):

$$dl_{расп} = w^2 / 2 = -\int_{p_1}^{p_2} v dp = v\int_{p_2}^{p_1} dp = v\left(p_1 - p_2\right) = \left(p_1 - p_2\right) / \rho \text{ и}$$

$$w = \sqrt{2v\left(p_1 - p_2\right)} = \sqrt{2\left(p_1 - p_2\right) / \rho}, \qquad (9.15)$$

где p_1 и p_2 — начальное и конечное давления жидкости; ρ — плотность жидкости.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

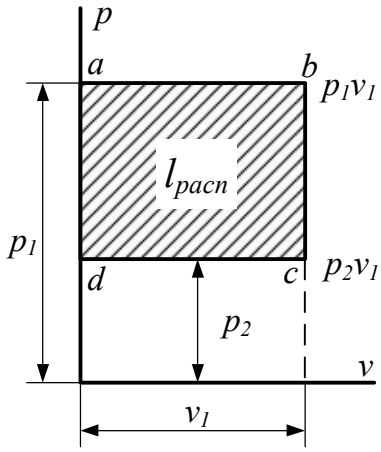


Рис.9.3. Располагаемая работа при истечении капельной

Графически располагаемая работа при истечении капельной жидкости изображается пл. *abcd* (рис. 9.3).

9.6. Скорость истечения и массовый расход идеального газа из сужающегося сопла

Располагаемую работу при адиабатном истечении идеального газа определяем по уравнению (9.12), а скорость адиабатного истечения идеального газа находим по уравнению (9.16):

$$w = \sqrt{2l_{расп}} = \sqrt{2\left[k/(k-1)\right](p_1v_1 - p_2v_2)},$$

или

$$w = \sqrt{2\left[k/(k-1)\right]p_1v_1\left[1-(p_2/p_1)^{(k-1/k)}\right]}. \qquad (9.16)$$

Скорость истечения газа зависит от состояния газа при входе в сопло и от давления p_2 на выходе.

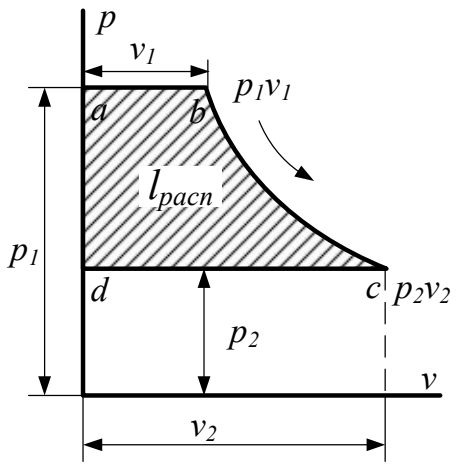


Рис.9.4. Располагаемая работа при истечении газа

Массовый расход газа в килограммах в секунду при истечении определяется из уравнения:

$$m = aw/v_2, \qquad (9.17)$$

где a — площадь выходного сечения канала; w — скорость истечения; v_2 — удельный объем газа в выходном сечении канала. При адиабатном истечении идеального газа

$$v_2 = v_1(p_1/p_2)^{1/k}.$$

С учетом вышесказанного массовый расход идеального газа

$$m = \frac{a\sqrt{2\left[k/(k-1)\right]p_1v_1\left[1-(p_2/p_1)^{(k-1)/k}\right]}}{v_1(p_1/p_2)^{1/k}}$$

или

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$m = a\sqrt{2\left[k/(k-1)\right]\left(\frac{p_1}{v_1}\right)\left[(p_2/p_1)^{2/k} - (p_2/p_1)^{(k+1)/k}\right]}. \qquad (9.18)$$

Массовый расход идеального газа зависит от площади выходного сечения канала, начального состояния газа и степени его расширения.

Графически располагаемая работа при истечении газа изображается пл. *abcd* на рис. 9.4.

9.7. Анализ уравнения массового расхода идеального газа и критическое давление

Массовый расход газа, определяемый уравнением (9.18), зависит от отношения давлений p_2/p_1.

Из этого уравнения следует, что при $p_2 = p_1$ расход обращается в нуль. С уменьшением давления среды p_2 расход газа увеличивается. При некотором отношении $p_2/p_1 = \beta_к$ расход газа достигает максимума. При дальнейшем уменьшении отношения p_2/p_1 величина m убывает и при $p_2/p_1 = 0$ будет снова равна нулю.

Если в системе координат p_2/p_1 и m (рис. 9.5) откладывать на оси абсцисс различные значения p_2/p_1, а на оси ординат — соответствующие действительные и расчетные массовые расходы газа m, то получим диаграмму расхода газа. Кривая AK показывает, что с уменьшением отношения p_2/p_1 массовый расход газа увеличивается. При определенном отношении $p_2/p_1 = \beta_к$ расход достигает максимума. При дальнейшем уменьшении отношения p_2/p_1 действительный массовый расход остается постоянным — кривая KD, а m, вычисленный по уравнению (9.18), снова падает до нуля (кривая KB). Следовательно, для $\beta_к < p_2/p_1 < 1$ результаты опыта полностью совпадают с данными анализа уравнения (9.18), а для $0 < p_2/p_1 < \beta_к$ они расходятся.

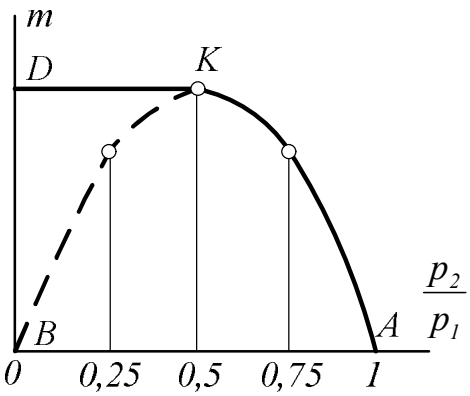


Рис.9.5. Диаграмма расхода газа

Для объяснения противоречия между выводами анализа и опытными данными ученые *Сен-Венан* и *Вантцель* предложили следующую гипотезу: для значений $\beta_к < p_2/p_1 < 1$ давление в устье суживающегося канала равно давлению среды, куда происходит истечение, поэтому теория совпадает с опытными данными. Для значений $0 < p_2/p_1 < \beta_к$ давление в устье суживающегося канала перестает быть равным давлению среды и, даже несмотря на понижение давления среды до полного вакуума, остается постоянным.

Выше указывалось, что при $p_2/p_1 = \beta_к$ массовый расход газа достигает своего максимального значения. В уравнении (9.18) переменной величиной

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

является $\left[(p_2/p_1)^{2/k}-(p_2/p_1)^{(k+1)/k}\right]$, поэтому для отыскания максимума берем первую производную от этой величины, приравниваем ее нулю, а значение p_2/p_1, обращающее производную в нуль, и будет $\beta_к$. Имеем

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta^{2/k}-\beta^{(k+1)/k}\right)=\frac{2}{k}\beta^{2/k-1}-\frac{k+1}{k}\beta^{(k+1)/k-1}=0,$$

откуда

$$\beta_к = p_к / p_1 = \left[2/(k+1)\right]^{k/(k-1)}. \qquad (9.19)$$

Величина $\beta_к$ зависит только от показателя адиабаты k, т.е зависит от природы рабочего тела.

Для одноатомного газа $k=1,66$ и $\beta_к = 0,49$; для двухатомного газа $k=1,4$ и $\beta_к = 0,528$; для трехатомного газа $k=1,3$ и $\beta_к = 0,546$.

Из уравнения (9.19) можно определить давление в выходном сечении сопла при достижении максимального расхода или так называемое ***критическое давление***:

$$p_к = \beta_к \cdot p_1. \qquad (9.20)$$

Критическое давление равно начальному давлению, умноженному на коэффициент $\beta_к$. При заданном начальном давлении критическое давление — наименьшее давление, которое устанавливается в выходном сечении суживающегося сопла.

9.8. Критическая скорость и максимальный расход идеального газа

Скорость газа, которая устанавливается в выходном сечении суживающегося канала при истечении в окружающую среду с давлением, равным или ниже критического, называется ***критической скоростью***. Критическую скорость можно определить из уравнения (9.16), подставив в него вместо p_2/p_1 значение $\beta_к = \left[2/(k+1)\right]^{k/(k-1)}$:

$$w_к = \sqrt{2\left[k/(k-1)\right]p_1v_1\left[1-2/(k+1)\right]};$$

$$w_к = \sqrt{2\left[k/(k+1)\right]p_1v_1} = \sqrt{2\left[k/(k+1)\right]RT_1}. \qquad (9.21)$$

Критическая скорость при истечении идеального газа зависит только от начальных параметров и его природы. Можно доказать, что критическая скорость равна скорости звука в газе при параметрах $p_к$ и $v_к$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Из адиабатного процесса следует $v_1 = v_к\left(p_к/p_1\right)^{1/k}$. Из уравнения (9.19) находим

$$p_1 = p_к\left[\left(k+1\right)/2\right]^{k/(k-1)} \text{ или}$$

$$v_1 = v_к\left(\frac{p_к}{p_к\left[\left(k+1\right)/2\right]^{k/(k-1)}}\right)^{1/k} = \left[2/\left(k+1\right)\right]^{1/(k-1)} v_к \text{ и}$$

$$v_1 p_1 = p_к\left[\left(k+1\right)/2\right]^{k/(k-1)} \cdot v_к\left[2/\left(k+1\right)\right]^{1/(k-1)}, \text{ откуда}$$

$$p_1 v_1 = v_к p_к\left(k+1\right)/2 .$$

Подставив значение $p_1 \cdot v_1$ в формулу (9.21), получим значение:

$$w_к = \sqrt{\left[2k/\left(k+1\right)\right]\left[v_к p_к\left(k+1\right)/2\right]},$$

а после преобразований

$$w_к = \sqrt{k p_к v_к} . \qquad (9.22)$$

В термодинамической теории газового потока большое значение имеет скорость звука *c*. Скорость распространения звука определяется по формуле *Лапласа*:

$$c = \sqrt{k\left(p/\rho\right)} = \sqrt{kpv},$$

где *p* — давление среды, Па; *ρ* — плотность среды, кг/м^3. Для идеального газа

$$c = \sqrt{kRT} .$$

Скорость распространения упругих деформаций, т. е. ***скорость звука****, зависит от состояния и природы газа и является прямой функцией температуры*. Отсюда можно сделать вывод, что каждому сечению канала должна соответствовать своя местная скорость звука, определяемая величинами *p* и *v* в данном сечении. Значение $c = \sqrt{k p_к v_к}$ определяет скорость звука в газе при критическом режиме истечения в выходном сечении суживающегося канала, или критическая скорость газа при истечении равна местной скорости звука (в данном сечении), т. е. $w_к = a$.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Последнее позволяет объяснить, почему в суживающемся канале газ не может расширяться до давления меньше критического, а скорость не может превысить критическую. Действительно, как известно из физики, импульс давления распространяется в материальной среде со скоростью звука, поэтому, когда скорость истечения будет меньше скорости звука (критической скорости), уменьшение внешнего давления передается по потоку газа внутрь канала и приводит к перераспределению давления в канале. В результате в выходном сечении канала устанавливается давление, равное давлению среды. Если же скорость истечения достигнет скорости звука (критической скорости), то скорость движения газа и скорость распространения давления будут одинаковы и никакое уменьшение внешнего давления не сможет повлиять на распределение давления внутри канала. Оно будет постоянным, а, следовательно, будет неизменным и давление в выходном сечении канала независимо от внешнего давления. Отсюда следует, что оно не может быть больше скорости звука в газе (рис. 9.6).

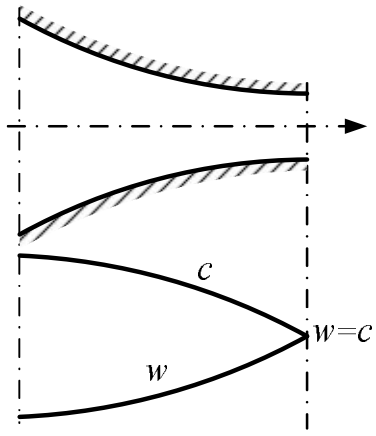


Рис.9.6. Скорость истечения в выходном сечении суживающегося канала

При критическом давлении в выходном сечении канала устанавливается максимальный расход газа, который определяем из уравнения (9.18) при замене p_2/p_1 на значение его из уравнения (9.19). После соответствующих преобразований получаем

$$m_{макс} = a_{мин}\sqrt{2[k/(k+1)](p_1/v_1)2[k/(k+1)]^{2/(k-1)}}\,. \qquad (9.23).$$

Максимальный расход газа вполне определяется начальным состоянием газа, площадью выходного сечения $a_{мин}$ и природой газа, т. е. показателем адиабаты k.

9.9. Основные условия течения идеального газа по каналам переменного сечения

При условии неразрывности струи и стационарном режиме через площадь любого поперечного сечения канала протекает в единицу времени одинаковая масса рабочего тела:

$$aw = mv\,. \qquad (9.24)$$

Продифференцировав данное уравнение при $m=const$, получаем:

$$adw + wda = mdv\,. \qquad (9.25)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Разделив уравнение (9.25) на (9.24), находим:

$$da / a = dv / v - dw / w. \qquad (9.26)$$

Уравнение (9.26) определяет условия неразрывности струи и показывает, что форма канала зависит от изменения объема газа и его скорости.

Исследуем это уравнение при адиабатном расширении идеального газа. Для этого подставим значение *dv/v* из уравнения адиабаты, а *dw/w* — из уравнения располагаемой работы.

После дифференцирования уравнения адиабаты $pv^k = const$ получаем $dv / v = -(1/k)(dp / p)$.

Из уравнения (9.9) находим $dw / w = -vdp / w^2$. Подставляя значения *dv/v* и *dw/w* в уравнение (9.26), получаем:

$$da / a = -(1/k)(dp / p) + vdp / w^2 = dp(v / w^2 - 1/kp)$$

и

$$da / a = dp(kvp - w^2)/(w^2 kp), \qquad (9.27)$$

но величина *kvp* есть квадрат скорости звука c^2, следовательно,

$$da / a = dp(c^2 - w^2)/(w^2 kp). \qquad (9.28)$$

Проанализируем полученное уравнение (9.28) в применении для двух каналов: сопла и диффузора.

Пусть движение газа осуществляется через сопло (*dp<0*). Из уравнения (9.28) следует, что знак *da* в этом случае противоположен знаку $(c^2 - w^2)$. Если $(c^2 - w^2) > 0$ и *w<c*, тогда *da<0*; по направлению движения газа сечение сопла должно уменьшаться и скорость газа будет меньше местной скорости звука. Если $(c^2 - w^2) < 0$ и *w>c*, то по направлению движения газа сечение сопла должно увеличиваться и скорость газа будет больше местной скорости звука. В самом узком сечении сопла скорость движения газа равна скорости звука, что и является предельным значением скорости газа при его адиабатном истечении из суживающегося сопла. Для получения сверхзвуковых скоростей газа в соплах необходимо, чтобы они имели сначала суживающуюся часть, а затем расширяющуюся.

Пусть движение газа осуществляется через диффузор (*dp>0*). Если в уравнении (9.28) $(c^2 - w^2)>0$ или *w<c*, тогда *da>0*; если скорость газа при входе в канал меньше скорости звука, то диффузор по направлению движения газа должен расширяться. Если $(c^2 - w^2)<0$ и *w>c*, тогда *da<0*; если ско-

рость газа при входе в канал больше скорости звука, то диффузор по направлению движения газа должен сужаться.

Таким образом, *в зависимости от скорости газа при входе один и тот же канал может быть и соплом, и диффузором*.

9.10. Случаи истечения идеального газа из сужающегося сопла

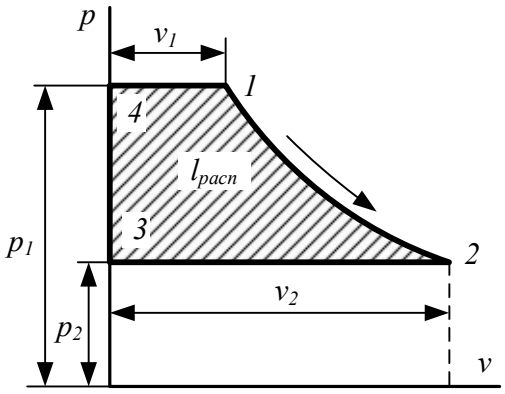


Рис.9.7. Располагаемая работа при истечении идеального газа из сужающегося сопла при $\beta_к < p_2 / p_1 < 1$

Первый случай. Давление внешней среды больше критического, или когда $\beta_к < p_2 / p_1 < 1$. При этих условиях используется весь перепад давления от p_1 до p_2 (рис. 9.7) и происходит полное расширение газа. Скорость газа в выходном сечении сопла меньше скорости звука (рис. 9.8). Давление газа в выходном сечении сопла равно давлению внешней среды.

Скорость истечения и массовый расход газа при заданном выходном сечении определяются по формулам (9.16) и (9.18).

Площадь выходного сечения сопла a можно определить из формулы (9.18) (при заданном расходе):

$$a = \frac{m}{\sqrt{2[k/(k-1)]\left(\frac{p_1}{v_1}\right)\left[(p_2/p_1)^{2/k} - (p_2/p_1)^{(k+1)/k}\right]}}, \qquad (9.29)$$

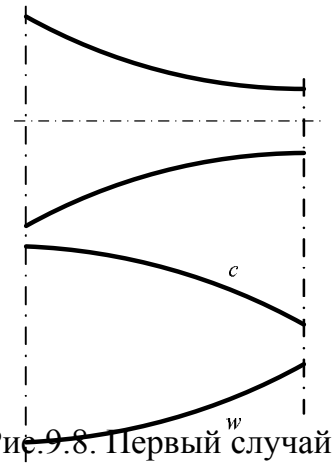


Рис.9.8. Первый случай истечения идеального газа из сужающегося

$l_{расп}$ графически представится пл. *1234* (рис. 9.7).

Второй случай. Давление внешней среды меньше критического, или $0 < p_2 / p_1 < \beta_к$. При этих условиях используется не весь перепад давлений от p_1 до p_2, а только часть от p_1 до $p_к$ (рис. 9.9); происходит неполное расширение газа, и скорость газа в выходном сечении суживающегося сопла равна критической скорости или местной скорости звука (см. рис. 9.6).

Давление в устье сопла равно критическому давлению: $p_к = p_1\beta_к$. Критическая скорость истечения и максимальный расход идеального газа определяются по формулам (9.21) и (9.23).

Площадь выходного сечения сопла при заданном расходе (она же является и минимальным сечением) определяется из формулы (9.23):

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$a_{мин} = \frac{m_{макс}}{\sqrt{2[k/(k+1)](p_1 v_1)[2/(k+1)]^{2/(k-1)}}}.$$

Располагаемая работа $l_{расп}$ графически представится пл. *1234* на рис. 9.9.

9.11. Истечение идеального газа из комбинированного сопла *Лаваля*

Комбинированное сопло *Лаваля* предназначено для использования больших перепадов давления и для получения скоростей истечения, превышающих критическую или скорость звука.

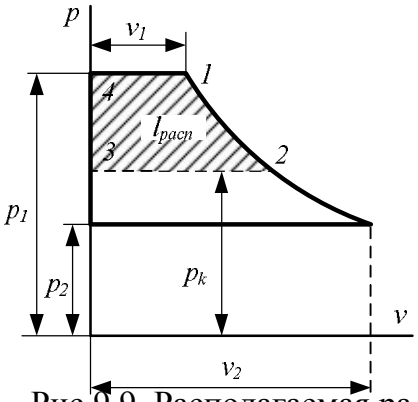


Рис.9.9. Располагаемая работа при истечении идеального газа из сужающегося сопла при $0 < p_2 / p_1 < \beta_к$

Сопло *Лаваля* состоит из короткого суживающегося участка и расширяющейся конической насадки (рис. 9.10). Опыты показывают, что угол конусности расширяющейся части должен быть $\Omega = 8 \div 12^\circ$. При больших углах наблюдается отрыв струи от стенок канала.

При истечении газа из комбинированного сопла в окружающую среду с давлением меньше критического в самом узком сечении сопла устанавливаются критическое давление $p_к$ и критическая скорость $w_к$.

В расширяющейся насадке сопла происходит дальнейшее увеличение скорости газа и падение давления до давления внешней среды.

Скорость истечения и массовый расход идеального газа (при заданном *a*) определяются по формулам (9.16) и (9.18).

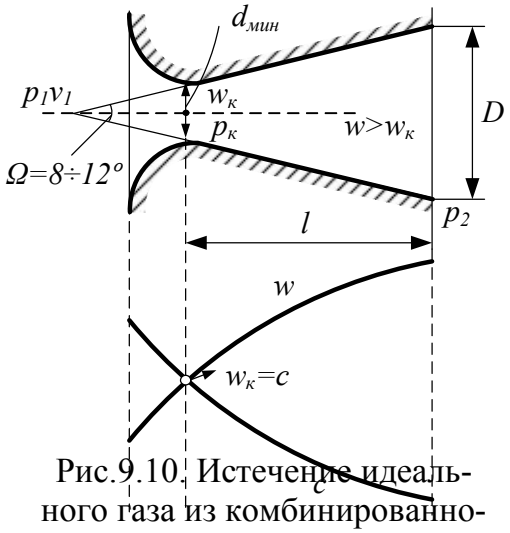


Рис.9.10. Истечение идеального газа из комбинированного сопла *Лаваля*

При заданном расходе площадь минимального сечения сопла $a_{мин}$ можно вычислить по формуле (9.23), а площадь выходного сечения сопла *a* — по формуле (9.18).

Длина суживающейся части обычно берется равной диаметру выходного критического сечения сопла или из конструктивных соображений.

Длину расширяющейся насадки *l* (рис. 9.10) можно определить по уравнению $l = (D - d)/2tg(\Omega/2)$, где Ω — угол конусности сопла; *D* — диаметр выходного отверстия; *d* — диаметр сопла в минимальном сечении.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

9.12. Истечение газов с учетом трения

Выведенные выше формулы скорости истечения и массового расхода газа справедливы только для обратимого процесса истечения, так как не учитывают силы трения рабочего тела о стенки канала и внутреннее трение между струйками потока из-за различия скоростей по сечению канала.

С учетом сил трения скорость газа при том же Δp в любом канале будет меньше скорости обратимого процесса (теоретической скорости).

Отношение действительной скорости газа $w_д$ к теоретической w называют ***коэффициентом скорости (или скоростным коэффициентом)***:

$$\varphi_{ск} = w_д/w \text{ и } w_д = \varphi_{ск} \cdot w. \qquad (9.30)$$

Коэффициент $\varphi_{ск}$, по опытным данным, для хорошо обработанных каналов изменяется от *0,96* до *0,98*. Коэффициенты $\varphi_{ск}$ приводятся в специальных курсах паротурбинных установок и общей теплотехники.

Наличие сил трения делает адиабатный процесс необратимым. Кинетическая энергия потока, затраченная на преодоление сил трения, переходит в теплоту, которая воспринимается газом, и увеличивает энтальпию рабочего тела при выходе из канала. Потеря кинетической энергии

$$\left(w^2 - w^2{}_д\right)/2 = \left(w^2 - \varphi_{ск} w^2\right)/2 = \left(1 - \varphi_{ск}{}^2\right)\left(w^2/2\right) = \psi\left(w^2/2\right).$$

Величина $\psi = 1 - \varphi_{ск}{}^2$ называется ***коэффициентом потери энергии***.

Отношение действительной кинетической энергии рабочего тела $w^2{}_д/2$ к теоретической $w^2/2$ называется ***коэффициентом полезного действия*** канала и обозначается $\eta_к$:

$$\eta_к = \left(w^2{}_д/2\right)/\left(w^2/2\right) = w^2{}_д/w^2 = \varphi^2_{ск} w^2/w^2 = \varphi^2_{ск}. \qquad (9.31)$$

КПД канала равен квадрату коэффициента скорости газа. Теплота трения без учета начальной скорости определяется так:

$$q_{тр} = \psi\left(w/2\right)^2 = \psi\left(h_1 - h_2\right),$$

где h_1, h_2 — энтальпия рабочего тела в начале и конце обратимого адиабатного (изоэнтропного) процесса расширения.

Уравнения (9.30) и (9.31) справедливы как для идеального, так и реального газов.

9.13. Истечение водяного пара

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Основные положения и формулы истечения газа (9.16) и (9.18), установленные в предыдущих разделах, относятся к идеальным газам.

Для водяного пара все формулы и закономерности теории истечения можно применять только для приближенных вычислений, если считать для перегретого пара значение $k = 1,3$, а для сухого насыщенного пара $k = 1,135$.

В тех случаях, когда приходится пользоваться уравнениями, в которые входит k, то его значение надо определять в каждом отдельном случае по формулам (7.27): $n = \frac{lg\, p_1 / p_2}{lg\, v_2 / v_1}; n-1 = \frac{lg\, T_2 / T_1}{lg\, v_1 / v_2}; \frac{n-1}{n} = \frac{lg\, T_2 / T_1}{lg\, p_2 / p_1};$, т. е. по параметрам начальных и конечных состояний процесса реального тела.

Наиболее целесообразно расчет скорости истечения и массового расхода рабочего тела производить по *h-s* диаграмме данного вещества, используя уравнение (9.8), полученное из уравнения первого закона термодинамики для потока и справедливое для любого реального вещества.

Если скорость истечения меньше критической, то её расчет ведется по формуле:

$$w = 44,72\sqrt{h_1 - h_2},$$

где h_1 и h_2 определяют по таблицам или *h-s* диаграмме по начальным параметрам, конечному давлению и исходя из условия адиабатного процесса, при котором $s_1 = s_2$.

При критическом режиме истечения скорость истечения водяного пара определяют из формулы $w_к = 44,72\sqrt{h_1 - h_к}$, при этом h_1 (кДж/кг) берется из таблиц или по *h-s* диаграмме по начальным параметрам.

Значение энтальпии $h_к$ непосредственно определено быть не может, так как обычно неизвестна величина критического давления. Поэтому рекомендуется параметры пара в критическом сечении определять с некоторой погрешностью, используя зависимости, справедливые для идеального газа, методом последовательного приближения. Для этого сначала задаются значением $k = 1,3$ и по нему из соотношения $p_к / p_1 = \left[2/(k+1)\right]^{k/(k-1)}$ находят $p_к$, затем из таблиц водяного пара, учитывая, что $s_1 = s_к$, по известным $p_к$ и $s_к$ определяют удельный объем в критическом сечении. Далее из соотношения для адиабатного процесса $k = lg(p_1 / p_к) / lg(v_к / v_1)$ находят новое значение коэффициента k, по которому снова вычисляют $p_к$. Эта операция повторяется до тех пор, пока значение $p_к$, по которому определяют k, не совпадет со значением его, вычисленным по формуле для $p_к / p_1$.

Необходимо помнить, что приведенный метод расчета является приближенным, но, как показывает практика, он дает в большинстве случаев достаточно хороший результат.

Скорость истечения водяного пара из комбинированного сопла вычисляется по формуле (а): $w = 44,72\sqrt{h_1 - h_2}$, где h_1 — удельная энтальпия водя-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

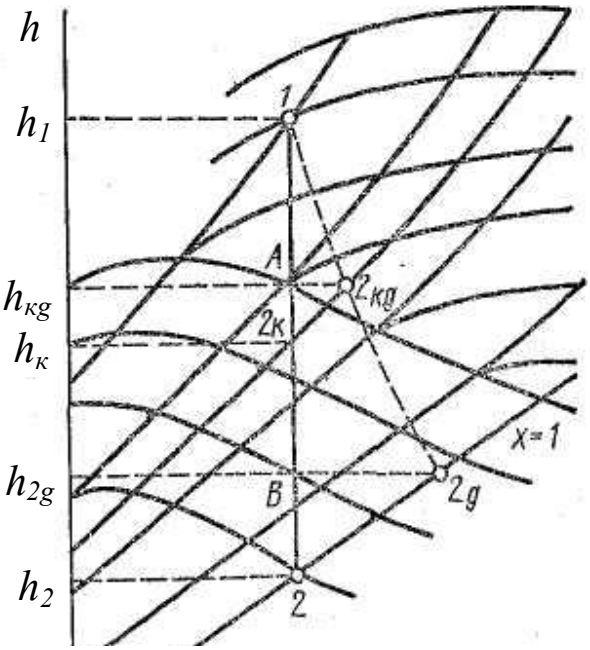


Рис.9.11. Процессы истечения водяного пара

ного пара при входе в сопло, кДж/кг; h_2 — удельная энтальпия пара при параметрах среды, куда происходит истечение, кДж/кг.

Массовый расход определяется из уравнения неразрывности $m = aw / v_2$, для критического режима истечения $m_{макс} = a_{мин} w_к / v_к$.

При необратимом процессе истечения $w_o = 44,72\sqrt{h_1 - h_{2g}}$.

На рис. 9.11 представлены обратимый процесс — линией *1-2* и условно пунктирной кривой *1-2g* — необратимый процесс. Из рисунка видно, это энтальпия в конце расширения в необратимом процессе будет больше, чем в обратимом, за счет теплоты трения, о чем и было сказано в разделе 9.12.

10. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ

10.1. Дросселирование газа

Дросселированием *(или* ***мятием****) называется необратимый процесс, в котором давление при прохождении газа через суживающееся отверстие уменьшается без совершения внешней работы*.

Всякое сопротивление в трубопроводе (вентили, задвижка, шайба, кран, клапан и др.) вызывает дросселирование газа и, следовательно, падение давления. Падение давления зависит от природы рабочего тела, его состояния, сужения газопровода и скорости движения газа.

В большинстве случаев дросселирование, сопровождающееся уменьшением работоспособности тела, приносит безусловный вред. Но иногда оно является необходимым и создается искусственно, например, при регулировании паровых двигателей, в холодильных установках, в приборах, замеряющих расход газа, и т. п.

При прохождении газа через отверстие, представляющее известное сопротивление, кинетическая энергия газа и его скорость в узком сечении возрастают, что сопровождается падением температуры и давления (рис. 10.1).

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Газ, протекая через отверстие, затрачивает часть кинетической энергии на работу против сил трения, которая превращается в теплоту. В результате температура его изменяется и может как уменьшаться, так и увеличиваться.

В отверстии скорость газа возрастает. За отверстием, когда газ опять течет по полному сечению, скорость вновь понижается, а давление повышается, но до начального значения оно не доходит; некоторое изменение скорости произойдет в связи с увеличением удельного объема газа от уменьшения давления.

Дросселирование, как указывалось, является необратимым процессом, при котором всегда происходит увеличение энтропии и уменьшение работоспособности рабочего тела.

10.2. Уравнение процесса дросселирования

Пусть на участке трубопровода имеется суженное отверстие (рис. 10.1). Сечения *I — I* и *II — II* в трубопроводе закрыты невесомыми поршнями, которые могут перемещаться без трения. На поршень *1* площадью A_1 действует давление p_1, а на поршень *2* площадью A_2 действует давление p_2, причем $p_1 > p_2$. Трубопровод не имеет теплообмена с внешней средой.

При перемещении газа через отверстие поршень *1* переместится в положение *1′*, а поршень *2* — в положение *2′*, при этом поршень *1* совершит путь s_1, а поршень *2* — путь s_2. Для перемещения газа необходимо затратить работу $p_1 s_1 A_1$ или $p_1 v_1$. Часть этой работы $p_2 s_2 A_2$ или $p_2 v_2$, будет израсходована на преодоление силы p_2, а разность работ $p_1 v_1 - p_2 v_2$ вызовет изменение энергии рабочего тела.

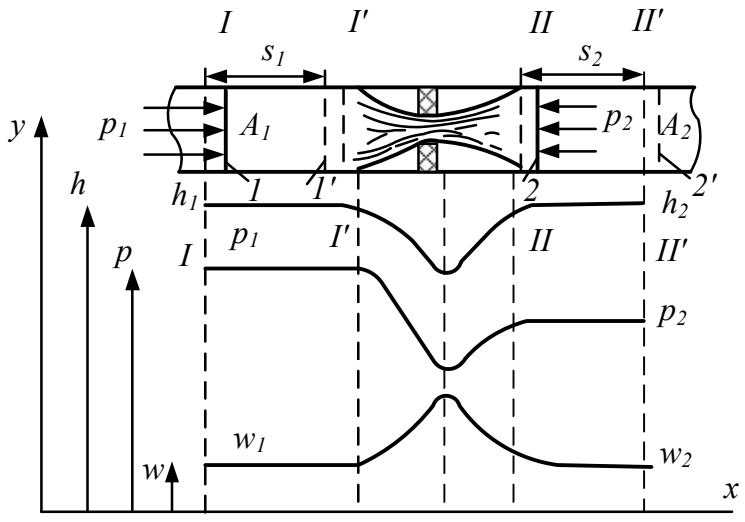


Рис.10.1. К выводу уравнения процесса дросселирования

Если начальная скорость газа w_1 и внутренняя энергия u_1, конечная скорость w_2 и внутренняя энергия u_2, то

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = u_2 - u_1 + w_2^2 / 2 - w_1^2 / 2 .$$

При условии, что скорости w_1 и w_2 мало отличаются друг от друга, изменением внешней кинематической энергии можно пренебречь и считать $w_2^2 / 2 - w_1^2 / 2 = 0$, отсюда

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$(u_1 + p_1v_1) - (u_2 + p_2v_2) = 0,$$

или

$$h_1 - h_2 = 0 \text{ и } h_1 = h_2. \qquad (10.1)$$

Полученное равенство (10.1) показывает, что энтальпия в результате процесса дросселирования не изменяется. Этот вывод к промежуточным состояниям газа неприменим. В сечениях у отверстия энтальпия не остается постоянной величиной, т. е. процесс дросселирования нельзя отождествлять с изоэнтальпическим процессом. Равенство (10.1) справедливо только для сечений, достаточно удаленных от сужения.

Выше указывалось, что энтальпия идеального газа является однозначной функцией температуры. Отсюда следует, что в результате дросселирования идеального газа температура его не изменяется ($T_1 = T_2$).

В результате процесса дросселирования реального газа энтальпия для начальных и конечных значений остается одинаковой, энтропия и объем увеличиваются, давление падает, а температура может увеличиваться, уменьшаться или же в частном случае остаться без изменения.

10.3. Исследование процесса дросселирования. Эффект *Джоуля — Томсона*

В каждом реальном газе имеются силы притяжения между молекулами, и если газ расширяется, то на увеличение расстояния между частицами или на изменение внутренней потенциальной энергии тела всегда затрачивается работа, что связано с изменением температуры.

Отношение изменения температуры реального газа при дросселировании без подвода и отвода теплоты и без совершения внешней работы к изменению давления в этом процессе называется ***эффектом Джоуля— Томсона.*** Это явление было открыто *Джоулем* и *Томсоном* опытным путем в *1852* г.

Для идеального газа эффект *Джоуля — Томсона* равен нулю, так как температура газа в результате процесса дросселирования не изменяется. Следовательно, изменение температуры реального газа при дросселировании определяется отклонением свойств реальных газов от идеального, что обусловлено действием межмолекулярных сил.

Процесс дросселирования рабочего тела сопровождается затратой или совершением внешней работы (работы проталкивания) $p_2v_2 - p_1v_1$. При этом произведение $p_2 \cdot v_2$ характеризует работу, затраченную телом на вытеснение среды, а произведение $p_1 \cdot v_1$ — работу среды над рабочим телом. Так как при дросселировании конечное давление p_2 всегда меньше начального p_1, а удельный объем v_2 всегда больше v_1, то разность $p_2v_2 - p_1v_1$ в общем случае

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

может быть положительной или отрицательной и в частном случае равной нулю.

Поскольку для адиабатного процесса дросселирования справедливо равенство $h_1 = h_2$, т. е.:

$$u_1 + p_1v_1 = u_2 + p_2v_2 \text{ или } u_1 - u_2 = p_2v_2 - p_1v_1,$$

то отсюда следует, что внешняя работа (работа проталкивания) в этом процессе совершается за счет убыли внутренней энергии тела.

Внутренняя энергия реального газа вследствие наличия межмолекулярных сил состоит из двух частей: кинетической составляющей, являющейся функцией только температуры, и потенциальной составляющей, определяемой положением молекул и зависящей кроме температуры еще и от объема.

При дросселировании потенциальная составляющая внутренней энергии вследствие увеличения объема всегда возрастает.

Если бы $p_2v_2 - p_1v_1 = 0$ и, следовательно, $u_1 - u_2 = 0$, а потенциальная составляющая внутренней энергии увеличилась бы, то кинетическая составляющая должна при этом уменьшиться. Такой процесс дросселирования будет сопровождаться охлаждением газа ($T_2 < T_1$).

Еще большее охлаждение реального газа будет при положительной внешней работе, т. е. когда $p_2v_2 > p_1v_1$ и $u_2 < u_1$. В этом случае понижение температуры обусловлено не только возрастанием потенциальной составляющей внутренней энергии, но и совершением газом внешней работы (также за счет внутренней энергии).

В большинстве практических случаев внешняя работа имеет отрицательное значение, т. е. $p_2v_2 < p_1v_1$, или иначе процесс дросселирования сопровождается затратой внешней работы, идущей на увеличение внутренней энергии газа ($u_2 > u_1$). Если при этом внешняя работа $p_2v_2 - p_1v_1$ по абсолютному значению больше прироста потенциальной составляющей внутренней энергии, то избыток работы пойдет на увеличение ее кинетической составляющей и газ будет нагреваться ($T_2 > T_1$).

В частном случае абсолютное значение $p_2v_2 - p_1v_1$ в процессе дросселирования может оказаться равным росту потенциальной составляющей внутренней энергии и при этом кинетическая составляющая останется без изменения, а следовательно, не изменится и температура газа ($T_2 = T_1$). Этот случай называется *инверсией газа*, а температура газа, при которой это происходит, называется *температурой инверсии* $T_{ин}$. Следовательно, процесс дросселирования реального газа при температуре инверсии внешне не отличается от дросселирования идеального газа.

Если при $p_2v_2 < p_1v_1$ абсолютное значение внешней работы меньше возрастания потенциальной составляющей внутренней энергии в процессе дросселирования, то кинетическая составляющая несколько уменьшится, т. е.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

газ будет охлаждаться. Следовательно, при отрицательной внешней работе могут быть случаи дросселирования, когда температура реального газа увеличивается, остается без изменения и уменьшается.

Различают эффекты дросселирования: *дифференциальный температурный*, при котором давление и температура изменяются на бесконечно малую величину, и *интегральный температурный*, когда давление и температура изменяются на конечную величину.

Если давление газа уменьшается на бесконечно малую величину *dp*, то происходит бесконечно малое изменение температуры:

$$dT_i = \alpha_i dp_i \text{ или } \alpha_i = \left(\partial T / \partial p\right)_i . \tag{10.2}$$

Величину α_i называют *дифференциальным температурным эффектом Джоуля — Томсона*. Значение α_i определяется из уравнения:

$$dh = c_p dT - \left[T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v\right]dp .$$

Так как при дросселировании $dh = 0$, то $c_p \cdot dT = \left[T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v\right]dp$, откуда

$$\alpha_i = \left(\partial T / \partial p\right)_i = \frac{T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v}{c_p} \tag{10.3}$$

и

$$dT = \left(\frac{T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v}{c_p}\right)dp . \tag{10.4}$$

Полученное уравнение (10.3) справедливо для любых веществ. Для идеального газа $\left(\partial v / \partial T\right)_p = R / p = v / T$, тогда числитель в уравнении (10.3)

$$T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v = Tv / T - v = 0 ,$$

а уравнение (10.3) принимает вид

$$\partial T / \partial p = 0 \text{ или } dT = 0 \text{ и } T_1 = T_2 . \tag{10.5}$$

Состояние реального газа при адиабатном дросселировании, в котором температурный эффект дросселирования меняет свой знак или в котором дифференциальный эффект *Джоуля — Томсона* равен нулю, называется *точкой инверсии*. Если начальная температура реального газа перед дросселем меньше температуры инверсии, то газ при дросселировании охлаждается, ес-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ли же начальная температура газа выше температуры инверсии, то газ нагревается.

Для нахождения точки инверсии и условий, при которых имеет место нагревание или охлаждение газа, проанализируем уравнение (10.3).

При дросселировании газа давление всегда уменьшается; *dp* имеет отрицательный знак (*dp<0*); теплоемкость c_p — величина положительная. Поэтому знак дифференциального эффекта, а, следовательно, и знак *dT* зависят от знака выражения $T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v$ и всегда ему противоположны. Тогда

1) при $T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v > 0$ $dT < 0$;

2) при $T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v = 0$ $dT = 0$;

3) при $T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v < 0$ $dT > 0$.

Второй случай можно использовать для получения уравнения температуры инверсии:

$$T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v = 0\,,\ T_{ин} = v\left(\partial T/\partial v\right)_p .$$

Это выражение называется *уравнением кривой инверсии*.

Дросселирование при конечных перепадах давлений называют *интегральным эффектом дросселирования Джоуля — Томсона*. Он определяется при интегрировании уравнения (10.4):

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T\left(\partial v / \partial T\right)_p - v}{c_p} dp\,. \qquad (10.6)$$

10.4. Дросселирование *Ван-дер-Ваальсова* газа. Кривая инверсии

Из уравнения *Ван-дер-Ваальса* $\left(p + a / v^2\right)\left(v - b\right) = RT$ найдем частную производную: $\left(\partial v / \partial T\right)_p = R / \left(p - a / v^2 + 2ab / v^3\right)$.

Подставив значение частной производной в уравнение (10.4) после некоторых допущений получим следующее приближенное выражение, справедливое при $p \to 0$ либо при $v \to \infty$:

$$dT = \left[\left(2a / RT - b\right) / c_p\right] dp\,,$$

или дифференциальный эффект дросселирования:

$$\alpha_i = dT / dp = \left(2a / RT - b\right) / c_p\,, \qquad (10.7)$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

где c_p —теплоемкость при постоянном давлении; a и b — постоянные уравнения *Ван-дер-Ваальса*; R — газовая постоянная; Т — температура газа.

При дифференциальном эффекте *Джоуля—Томсона* $\alpha_i = 0$ получаем точку инверсии, в которой должно быть $2a/RT = b$ и температура инверсии $T_{ин} = 2a/Rb$.

Выразим $T_{ин}$ через критическую температуру, для чего воспользуемся уравнением (4.14):

$$T_к = 8a / 27Rb, \text{ или } a / b = (27 / 8)RT_к,$$

тогда

$$T_{ин} = (27 / 4)T_к = 6{,}75T_к.$$

Температура инверсии реальных газов, подчиняющихся уравнению *Ван-дер-Ваальса*, при $p = 0$ в *6,75* раза выше критической температуры.

Процесс дросселирования тела всегда связан с потерей располагаемой работы. Действительно, при дросселировании газ не производит полезной работы над внешним объектом, а кинетическая энергия газа не меняется, поэтому вся работа расширения газа от p_1 до p_2 и работа $p_1v_1 - p_2v_2$, которую производит окружающая среда при проталкивании газа через дроссель, затрачивается на преодоление сил трения и переходит в теплоту трения:

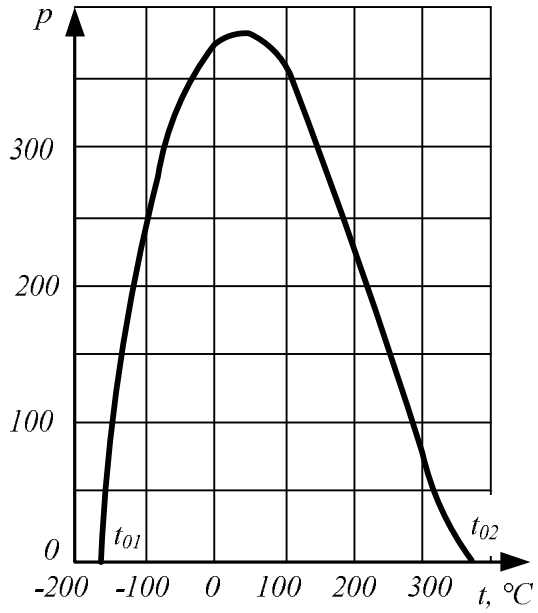


Рис.10.2. Инверсионная кривая для азота $T_{ин} = f(p)$

$$q_{тр} = \int_1^2 pdv + p_1v_1 - p_2v_2 = -\int_{p_1}^{p_2} vdp.$$

Работа трения, превращенная в теплоту трения, обусловливает возрастание энтропии газа. Полное изменение энтропии газа в результате дросселирования

$$s_2 - s_1 = -\int_{p_1}^{p_2} (v / T)dp.$$

Более точное исследование процесса дросселирования *Ван-дер-Ваальсова* газа, а также опытные данные с реальными газами показывают, что реальный газ имеет бесконечно большое число точек инверсии, которые образуют на *p-T* диаграмме так называемую *инверсионную кривую*. Уравнение инверсионной кривой, если известно уравнение состояния реального га-

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

за, может быть получено в явной форме из приведенного ранее соотношения $T_{ин} = v(\partial T/\partial v)_p$.

При любом значении давления вещество имеет две точки инверсии: одна из них находится в области жидкости, а другая—в области перегретого пара (газа).

На рис. 10.2 показана инверсионная кривая для азота $T_{ин} = f(p)$, построенная по уравнению $T(\partial v/\partial T)_p - v = 0$. Из диаграммы видно, что любому давлению действительно соответствуют две точки инверсии при различных температурах. Кривая инверсии проходит через максимум.

Если для рассматриваемого вещества справедливо уравнение *Ван-дер-Ваальса*, то из его анализа следует, что объем в точке максимума кривой инверсии равен критическому объему: $v_{макс} = v_к$; максимальное давление равно девятикратному критическому давлению: $p_{макс} = 9p_к$; максимальная температура равна трехкратной критической температуре: $T_{макс} = 3T_к$.

Кривая инверсии при давлении $p=0$ пересекается с осью температур в двух точках. Значения этих температур для веществ, подчиняющихся уравнению *Ван-дер-Ваальса*, равны: $T_{02} = 6{,}75T_к$ и $T_{01} = 0{,}75T_к$.

Инверсионная кривая делит p-T диаграмму на две области. Все процессы дросселирования, начинающиеся внутри инверсионной кривой, сопровождаются охлаждением вещества; вне инверсионной кривой все процессы дросселирования протекают с нагреванием вещества. Процессы, начинающиеся на инверсионной кривой, соответствуют случаю инверсии, когда $T_1 = T_2 = T_{ин}$.

Теоретические выводы относительно дроссельного эффекта, сделанные на основании уравнения *Ван-дер-Ваальса*, качественно полностью подтверждаются опытами, но с количественной стороны дают значительные отклонения.

10.5. Дросселирование или мятие водяного пара

Исследование процесса дросселирования (мятия) водяного пара очень наглядно производится по *h-s* диаграмме водяного пара (рис. 10.3), в которой процесс мятия можно условно изобразить горизонтальной линией, так как горизонталь есть только вспомогательное построение для нахождения параметров состояния конечной точки и не имеет физического смысла в промежуточных точках.

Из диаграммы хорошо видно, что если подвергается мятию перегретый пар (процесс *1-2*), то давление и температура уменьшаются, а объем, энтропия и степень перегрева увеличиваются. При мятии пара высокого давления и небольшого перегрева (процесс *7-8*) пар сначала переходит в сухой насыщенный, затем во влажный, потом опять в сухой насыщенный и снова в перегретый. При дросселировании кипящей жидкости (процесс *5-6*) она час-

тично испаряется с увеличением степени сухости. При дросселировании влажного пара степень сухости его увеличивается (процесс *3-4*).

Процесс дросселирования является необратимым процессом, который сопровождается увеличением энтропии. Из предыдущих разделов известно, что с ростом энтропии всегда понижается работоспособность газа или пара, что наглядно видно из диаграммы (рис. 10.3). Пусть водяной пар дросселируется от состояния *a* до *c*. От точки *a* до давления p_5 разность энтальпий выражается отрезком *ab*; от точки *c* разность энтальпий выражается отрезком *cd*, который значительно меньше отрезка *ab*, т. е. работоспособность пара резко падает. Чем больше мятие пара, тем меньше его работоспособность.

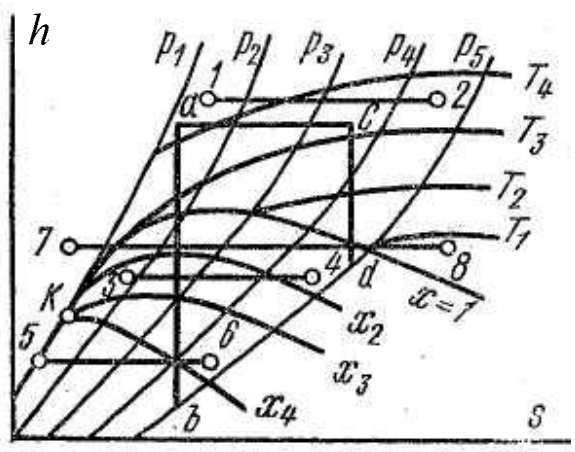


Рис.10.3. Процесс дросселирования (мятия) водяного пара по *h-s* диаграмме

10.6. Смешение газов

В разделе 3 рассматривались условия определения величин, характеризующих газовую смесь, но не рассматривались вопросы, связанные с образованием самой смеси. Между тем образование газовых смесей, когда газы находятся при различных давлениях и температурах, имеет в технике большое значение.

Все способы образования смесей газов можно разделить на три группы: *1) смешение газов при постоянном объеме; 2) смешение газовых потоков; 3) смешение газов при наполнении резервуара.*

Предполагается, что при смешении газов отсутствует теплообмен с внешней средой и газы не совершают внешней работы.

Смешение газов при постоянном объеме. Первый способ образования смеси состоит в том, что несколько газов с давлениями $p_1, p_2, p_3, \ldots$ и температурами $T_1, T_2, T_3, \ldots$ занимают различные объемы $V_1, V_2, V_3, \ldots$ После удаления разделяющих перегородок объем образовавшейся смеси будет равен сумме объемов смешиваемых газов: $V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots.$

Масса смеси газов равна сумме масс газов, составляющих смесь:

$m = m_1 + m_2 + m_3 + \ldots.$

Так как газы при смешении не совершают внешней работы, то внутренняя энергия смеси газов, согласно первому закону термодинамики, равна в частном случае для идеальных газов сумме внутренних энергий отдельных газов до смешения: $u = u_1 + u_2 + u_3 + \ldots$ и при c_v=*const*:

$$mc_vT = m_1c_{v1}T_1 + m_2c_{v2}T_2 + m_3c_{v3}T_3 + \ldots,$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

откуда

$$T = \frac{m_1 c_{v1} T_1 + m_2 c_{v2} T_2 + m_3 c_{v3} T_3 + \ldots}{m c_v}$$

и

$$T = \frac{m_1 c_{v1} T_1 + m_2 c_{v2} T_2 + m_3 c_{v3} T_3 + \ldots}{m_1 c_{v1} + m_2 c_{v2} + m_3 c_{v3} + \ldots}.$$

или

$$T = \frac{g_1 c_{v1} T_1 + g_2 c_{v2} T_2 + g_3 c_{v3} T_3 + \ldots}{g_1 c_{v1} + g_2 c_{v2} + g_3 c_{v3} + \ldots},$$

где $g_1, g_2, \ldots$ - массовые доли идеальных газов, составляющих смесь.

Из уравнения состояния идеальных газов следует:

$$m_1 = p_1 V_1 / R_1 T_1;\ m_2 = p_2 V_2 / R_2 T_2;\ m_3 = p_3 V_3 / R_3 T_3.$$

После подстановки значений масс температура смеси газов

$$T = \frac{p_1 V_1 c_{v1} / R_1 + p_2 V_2 c_{v2} / R_2 + p_3 V_3 c_{v3} / R_3 + \ldots}{\frac{p_1 V_1 c_{v1}}{T_1 R_1} + \frac{p_2 V_2 c_{v2}}{T_2 R_2} + \frac{p_3 V_3 c_{v3}}{T_3 R_3} + \ldots}.$$

Для идеальных газов с постоянной теплоемкостью и известной степенью точности $c_v / R = 1/(k-1)$, поэтому, если смешиваются идеальные газы одинаковой атомности, числитель и знаменатель можно сократить на c_v / R. Получаем формулу для смеси газов одинаковой атомности:

$$T = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2 + p_3 V_3 + \ldots}{\frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2} + \frac{p_3 V_3}{T_3} + \ldots} \qquad (10.8)$$

Для определения давления смеси газов одинаковой атомности в уравнение (10.8) подставим значения:

$$T = pV / Rm;\ p_1 V_1 / T_1 = m_1 R_1;\ p_2 V_2 / T_2 = m_2 R_2;\ p_3 V_3 / T_3 = m_3 R_3.$$

Получаем

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

$$pV/(mR) = (p_1V_1 + p_2V_2 + p_3V_3 + \ldots)/(m_1R_1 + m_2R_2 + m_3R_3 + \ldots),$$

но

$$mR = m_1R_1 + m_2R_2 + m_3R_3 + \ldots,$$

поэтому

$$p = (p_1V_1 + p_2V_2 + p_3V_3 + \ldots)/V \qquad (10.9)$$

или

$$p = (p_1V_1 + p_2V_2 + p_3V_3 + \ldots)/(V_1 + V_2 + V_3 + \ldots). \qquad (10.10)$$

Зная температуру, объем и давление, можно определить все остальные величины и параметры смеси газов, пользуясь уравнениями для смеси идеальных газов.

Смешение газовых потоков. Смешение газов образуется в результате соединения нескольких потоков в одном канале, например смешение отходящих газов из нескольких котлов в одной дымовой трубе.

Пусть по первому трубопроводу поступает m_1 (кг) газа с параметрами p_1, V_1, T_1; по второму трубопроводу поступает m_2 (кг) газа с параметрами p_2, V_2, T_2; по третьему трубопроводу поступает m_3 (кг) газа с параметрами p_3, V_3, T_3.

При адиабатном процессе течения газов без совершения внешней работы на основании первого закона термодинамики полная энергия газового потока равна сумме полных энергий отдельных потоков, составляющих смесь:

$$m(h + w^2/2) = m_1(h_1 + w_1^2/2) + m_2(h_2 + w_2^2/2) + m_3(h_3 + w_3^2/2) + \ldots.$$

Для большинства технических задач кинетической энергией потоков можно пренебречь, отсюда получаем:

$$mh = m_1h_1 + m_2h_2 + m_3h_3 + \ldots, \quad \text{или } h = g_1h_1 + g_2h_2 + g_3h_3 + \ldots,$$

где g_1, g_2, g_3 — массовые доли.

Полученное уравнение пригодно для идеальных, реальных газов и жидкостей.

Заменяя энтальпию газа выражением c_pT, получаем:

$$c_pT = g_1c_{p1}T_1 + g_2c_{p2}T_2 + g_3c_{p3}T_3 + \ldots,$$

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

а, учитывая уравнение (6.33), находим (при c_p=*const*)

$$T\left(g_1c_{p1}+g_2c_{p2}+g_3c_{p3}\right)=g_1c_{p1}T_1+g_2c_{p2}T_2+g_3c_{p3}T_3,$$

или

$$T=\frac{g_1c_{p1}T_1+g_2c_{p2}T_2+g_3c_{p3}T_3+\ldots}{g_1c_{p1}+g_2c_{p2}+g_3c_{p3}+\ldots}.$$

Уравнение (10.10) справедливо только для идеальных газов с постоянной теплоемкостью.

Объем смеси идеальных газов определяем из характеристического уравнения:

$$\begin{aligned}V&=mRT/p=\left(T/p\right)\left(m_1R_1+m_2R_2+m_3R_3+\ldots\right)=\\&=\left(T/p\right)\left(p_1V_1/T_1+p_2V_2/T_2+p_3V_3/T_3+\ldots\right)\end{aligned}. \qquad (10.11)$$

Смешение <u>*идеальных газов при наполнении резервуаров*</u>. В резервуаре имеется m (кг) газа с параметрами p, V, T. По трубопроводу в него поступает через вентиль A другой газ с параметрами p_1, V_1, T_1. Пусть в резервуар поступает m_1 (кг) газа, после чего вентиль закрывается и в резервуаре получается смесь газов с объемом V. Процесс смешения газов необратимый.

По первому закону термодинамики, внутренняя энергия смеси идеальных газов равна сумме внутренних энергий газов, составляющих смесь:

$$mu=m_1u_1+m_2u_2.$$

Полагая, что c_p = *const*, найдем температуру смеси:

$$c_vT=\left(m_1/m\right)c_{v1}/T_1+\left(m_2/m\right)c_{v2}/T_2$$

и

$$T=\left(g_1c_{v1}T_1+g_2c_{v2}T_2\right)/\left(g_1c_{v1}+g_2c_{v2}\right). \qquad (10.12)$$

По известным T и V могут быть определены все параметры смеси.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

10.7. Изменение энтропии идеальных газов при смешении

Энтропия смеси идеальных газов представляет собой сумму энтропий газов, входящих в смесь:

$$s_{см} = g_1 s_1 + g_2 s_2 + ... + g_n s_n = \sum_1^n g_i s_i \,.$$

Из уравнения (6.43) следует, что для газа с параметрами $p_{пар}$ и T

$$s_i = c_p \ln T / T_{нор} - R \ln p_{пар} / p_{нор},$$

где T — температура смеси; $p_{пар}$ — парциальное давление компонента в смеси, которое можно определить по формуле (3.25).

Второй член правой части уравнения можно представить так:

$$R \ln p_{пар} / p_{нор} = R \ln p g_i \mu / \left(p_{нор} \mu_i\right) = R \ln p / p_{нор} + R \ln \mu g_i / \mu_i,$$

отсюда

$$\left(s_{см}\right)_{p,T} = \sum_1^n g_i \left(c_p \ln T / T_{нор} - R_i \ln p / p_{нор}\right) - \sum_1^n g_i R_i \ln \mu g_i / \mu_i \,.$$

Выражение в скобках представляет собой удельную энтропию компонента при параметрах смеси, которую обозначим $\left(s_i\right)_{p,T}$. Последний член — величина отрицательная, так как $\mu g_i / \mu_i < 1$. Следовательно,

$$\left(s_{см}\right)_{p,T} = \sum_1^n g_i \left(s_i\right)_{p,T} + \sum_1^n g_i R_i \ln \mu_i / \mu g_i \,,$$

или, учитывая формулу (3.2), получаем:

$$\left(s_{см}\right)_{p,T} = \sum_1^n g_i \left(s_i\right)_{p,T} + \sum_1^n g_i R_i \ln 1 / r_i \,. \qquad (10.13)$$

Из этого уравнения следует, что если смешать несколько различных газов при параметрах p, T смеси, то энтропия смеси не будет равна сумме энтропии отдельных компонентов, взятых при давлении и температуре смеси, а будет больше на некоторую величину, равную изменению энтропии при смешении.

Смешение газов в потоке, как и другие способы смешения, представляет собой необратимый процесс, всегда сопровождающийся возрастанием эн-

тропии. Это явление объясняется тем, что при смешении происходит расширение газа без совершения работы. Кроме того, смешение газов в одном сосуде сопровождается их диффузией, которая является процессом необратимым. Если, наоборот, требуется разделить смесь различных газов на отдельные компоненты, то для этого необходимо затратить минимальную работу, равную потере работоспособности $T_0 \cdot \Delta s$ при смешении газов.

Библиографический список

Техническая термодинамика и теплотехника: учебное пособие для вузов/ под ред. проф. А.А. Захаровой. – 2-е изд. испр. -М: Изд. центр «Академия», 2008.-272 с.

Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейдулин А.Е. Техническая термодинамика: Учебник для вузов изд., перераб. и доп. –М: Изд. дом «МЭИ», 2008.-496 с.

Основы теории тепловых процессов и машин: учебное пособие для вузов/ под ред. Н.И. Прокопенко.-3-е изд. испр. – М: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009.Часть 1. – 560 с.

Основы теории тепловых процессов и машин: учебное пособие для вузов/ под ред. Н.И. Прокопенко.-3-е изд. испр. – М: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. Часть 2 – 571 с.

Лоренц Г.А. Лекции по термодинамике. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.-176 с.

Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача. - М.: Высшая школа, 1988.-479 с.

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Оглавление

Введение 3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ 4
1.1. Предмет технической термодинамики и её задачи 4
1.2. Международная система единиц (СИ) 5
1.3. Основные термодинамические параметры состояния 5
1.4. Термодинамическая система 9
1.5. Термодинамический процесс 10
1.6. Теплота и работа 12
1.7. Термодинамическое равновесие 14
1.8. Условие полного дифференциала 15
2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ 16
2.1. Основные законы идеальных газов 16
2.2. Уравнение состояния идеальных газов 17
2.3. Универсальное уравнение состояния идеального газа 20
3. СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ 22
3.1. Основные свойства газовых смесей 22
3.2. Способы задания смеси газов 23
3.3. Газовая постоянная смеси газов 25
3.4. Средняя молярная масса смеси газов 26
3.5. Парциальные давления 26
4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ 27
4.1. Свойства реальных газов 27
4.2. Уравнение состояния *Ван-дер-Ваальса* 29
4.3. Анализ уравнения *Ван-дер-Ваальса* 32
4.4. Уравнение состояния для реальных газов *М. П. Вукаловича* и *И. И. Новикова* 35
4.5. Частные производные параметров состояния. Температурные коэффициенты 37
5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ 39
5.1. Закон сохранения и превращения энергии 39
5.2. Внутренняя энергия 40
5.3. Аналитическое выражение работы процесса 44
5.4. Обратимые и необратимые процессы 48
5.5. Аналитическое выражение первого закона термодинамики 50
5.6. Энтальпия 54
6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ. ЭНТРОПИЯ 58
6.1. Основные определения 58
6.2. Удельная (массовая), объемная и молярная теплоемкости газов 58
6.3. Аналитические выражения для теплоемкостей c_v и c_P 59
6.4. Элементы молекулярно-кинетической и квантовой теорий теплоемкости 63
6.5. Истинная и средняя теплоемкости 67
6.6. Отношение теплоемкостей c_p и c_v 69
6.7. Определение q_v и q_p для идеальных газов по таблицам теплоемкостей 70
6.8. Теплоемкость смесей идеальных газов 70
6.9. Приближенные значения теплоемкостей 71
6.10. Энтропия. Вычисление энтропии идеального газа для обратимых и необратимых процессов 72
6.11. Тепловая *T-s* диаграмма 75
7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ 77
7.1. Общие вопросы исследования процессов 77
7.2. Изохорный процесс 78

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

7.3. Изобарный процесс 81
7.4. Изотермический процесс 83
7.5. Адиабатный процесс 85
7.6. Политропные процессы 88
8. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ 93
8.1. Основные положения второго закона термодинамики 93
8.2. Круговые термодинамические процессы или циклы 94
8.3. Термический КПД и холодильный коэффициент циклов 95
8.4. Прямой обратимый цикл *Карно* 97
8.5. Обратный обратимый цикл *Карно* 100
8.6. Теорема *Карно* 101
8.7. Свойства обратимых и необратимых циклов и математическое выражение второго закона термодинамики 102
8.8. Изменения энтропии в обратимых и необратимых процессах 104
8.9. Обобщенный (регенеративный) цикл *Карно* 106
8.10. Принцип возрастания энтропии и физический смысл второго закона термодинамики 108
8.11. Максимальная работа. Эксергия 110
8.12. Абсолютная термодинамическая температура 115
8.13. Среднеинтегральная температура 116
9. ИСТЕЧЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ 118
9.1. Первый закон термодинамики в применении к потоку движущегося газа 118
9.2. Работа проталкивания. Дальнейшее развитие уравнения первого закона термодинамики для потока 118
9.3. Располагаемая работа при истечении газа 121
9.4. Адиабатный процесс истечения газа 123
9.5. Истечение капельной жидкости 123
9.6. Скорость истечения и массовый расход идеального газа из сужающегося сопла 124
9.7. Анализ уравнения массового расхода идеального газа и критическое давление 125
9.8. Критическая скорость и максимальный расход идеального газа 126
9.9. Основные условия течения идеального газа по каналам переменного сечения 128
9.10. Случаи истечения идеального газа из сужающегося сопла 130
9.11. Истечение идеального газа из комбинированного сопла *Лаваля* 131
9.12. Истечение газов с учетом трения 132
9.13. Истечение водяного пара 133
10. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ 134
10.1. Дросселирование газа 134
10.2. Уравнение процесса дросселирования 135
10.3. Исследование процесса дросселирования. Эффект *Джоуля — Томсона* 136
10.4. Дросселирование *Ван-дер-Ваальсова* газа. Кривая инверсии 139
10.5. Дросселирование или мятие водяного пара 141
10.6. Смешение газов 142
10.7. Изменение энтропии идеальных газов при смешении 146
Библиографический список 147

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Учебное издание

Владимир Германович Злобин
Светлана Вячеславовна Горбай
Татьяна Юрьевна Короткова

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.
ЧАСТЬ 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.
ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова
Техн. редактор Л.Я. Титова Темплан 2011 г., поз. 82

Подп. к печати 16.12.2011. Формат бумаги 60×84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Печ.л. 9,5. Уч.-изд.л.9,5. Тираж 150 экз.
Изд. № 82. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.