



**Югорский
государственный
университет**

Термодинамика

Основные понятия и определения. Теплота и работа как форма передачи энергии. Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, теплоемкость, смесь рабочих тел

Термодинамика – раздел физики, представляет собой науку о превращениях различных видов энергии друг в друга.

- **Общая (физическая) термодинамика** изучает превращения энергии в жидких, твердых и газообразных телах, магнитные и электрические явления, устанавливает математические зависимости между термодинамическими величинами.
- **Химическая термодинамика**, которая на основе общей термодинамики изучает химические, тепловые, физико-химические процессы, равновесие и влияние на равновесие внешних условий



Техническая термодинамика

- Изучает закономерности взаимного превращения теплоты и работы, происходящие в макроскопических системах;
- Изучает свойства тел, участвующих в этих превращениях;
- Свойства процессов, протекающих в тепловом оборудовании;



Теплота и работа

Теплота и работа представляют две формы передачи энергии от одного тела к другому:

- Передача энергии в форме теплоты. Осуществляется при непосредственном контакте тел путем обмена кинетической энергии между молекулами соприкасающихся тел или лучистым переносом внутренней энергии путем электромагнитных волн.
- Передача энергии в форме работы. При этом тело должно либо передвигаться в силовом поле, либо изменять свой объем под действием давления.



Рабочее тело

- В процессах превращения тепла в механическую работу всегда участвует некоторое промежуточное вещество (например, продукты сгорания в ДВС; пар в паровой турбине; воздух в компрессорах). Это вещество и *называют рабочим телом*.
- Рабочее тело может состоять из одного или нескольких веществ, быть гомогенным или гетерогенным.
- Рабочие тела в термодинамике – газы и пары.



Состояния рабочего тела

- Стационарное – не изменяется во времени.
- Равновесное – одноименные интенсивные макропараметры имеют одно и тоже значение во всех точках занимаемого пространства.
- Неравновесное – между различными точками в системе существуют разности температур, давлений и других параметров (быстрое расширение (сжатие) газа в цилиндре)



Термодинамическая система (ТДС)

- Совокупность рабочих тел, обменивающихся энергией и веществом между собой и окружающей средой, – ТДС.
- Окружающая среда – все, что не включено в систему, но может с ней взаимодействовать.
- ТДС отделяется от окружающей среды реальной или мысленной границей



Классификация ТДС

- **Изолированные (замкнутые)** – отсутствует обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- **Термодинамически изолированные** – отсутствует обмен теплотой (адиабатные).
- **Гомогенные** – однородные, в которых нет поверхностей раздела (раздельно лед, вода, газ)
- **Гетерогенные** – состоят из нескольких частей (фаз) разделенные видимыми поверхностями раздела (вместе лед, вода, пар)



Классификация ТДС

- **Закрытые** – отсутствует обмен веществом с внешней средой. Рабочее тело не пересекает границу системы (ДВС);
- **Открытые** – Рабочее тело, совершая работу, постоянно пересекает границу системы (поток пара или газа в турбинах);
- **Проточные** – рабочее тело не совершает работу, постоянно пересекая границу системы (теплообменник непрерывного действия).



Основные термодинамические параметры

- При взаимодействии с окружающей средой рабочее тело переходит из одного состояния в другое.
- Физическое состояние тела определяется параметрами состояния: Удельный объем, давление, – температура, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, концентрация и др.
- Физические величины, свойственные конкретному состоянию рабочего тела, подразделяются на интенсивные, экстенсивные и удельные.



- **Интенсивные** – не зависят от количества вещества в системе;
- **Удельные** – отнесенные к единице количества вещества (относятся к интенсивным)
- **Экстенсивные** – изменяются пропорционально величине системы;

t, p

Удельный объем
(V/M);

Удельная теплота
($Q/M, A/M$)

- V , энергия, масса, энтальпия



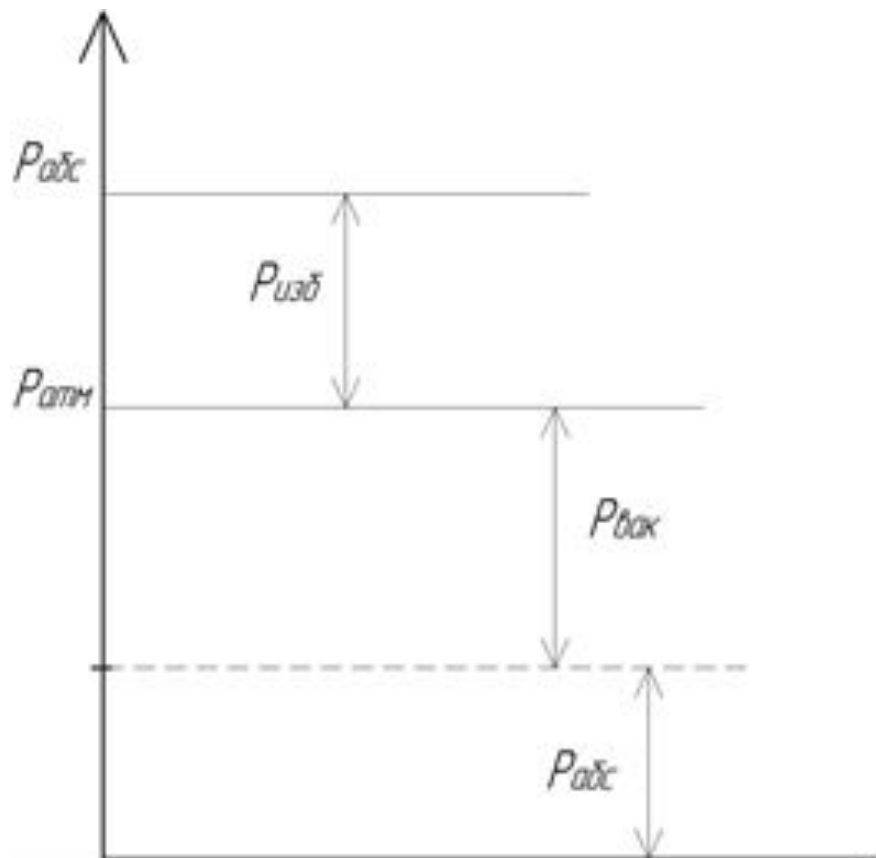
Термодинамические параметры

- Макроскопические физические величины, характеризующие систему в состоянии равновесия, - термодинамические параметры состояния системы.
- T , p , v , внутренняя энергия (u), энтальпия (l), энтропия (S), теплоемкость (c).



Основные параметры

- Абсолютное давление – $P_{абс}$, Па; давление, отсчитываемое от абсолютного нуля давления (абсолютного вакуума).



$$P_{абс} = P_{атм} + P_{изб}, \quad P_{абс} = P_{атм} - P_{вак}$$

$P_{изб}$ – избыточное давление, превышающее атмосферное;

$P_{атм}$ – атмосферное давление;

$P_{вак}$ – давление вакууммирования



Основные параметры

Абсолютная температура – T , К;

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

- Удельный объем – $v = V/M$, м³/кг.

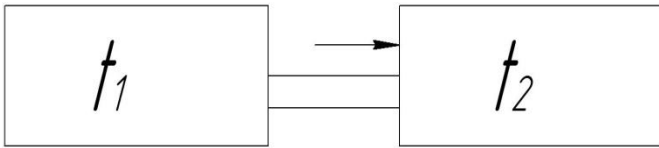
- Плотность – $\rho = m/V = 1/v$, кг/м³

- Давление – P , Па(Н/м²); 1бар = 10^5 Па \approx 1 атм;
1мм.рт.ст.=133,32Па;

1атм=1,0132бар= $1,0132 \cdot 10^5$ Па



- Температура – это мера средней кинетической энергии молекул. Чем выше движение молекул, тем выше температура тела. Температура характеризует степень нагретости тел.



Если $t_1 > t_2$, то происходит теплообмен между телами, обмен кинетической энергией, до тех пор, пока температура тел не станет одинаковой, т.е. $t_1 = t_2$. При $t_1 = t_2$ – равновесное состояние – тепловое равновесие.

Связь кинетической энергии молекул с абсолютной температурой идеального газа:

$$\frac{m \cdot \omega^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot kT$$

m – масса молекул

ω – средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул.

T – абсолютная температура

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



Термическое уравнение состояния рабочего тела

- Характеризует термодинамическое состояние вещества, находящегося в состоянии равновесия (во всей массе устанавливается постоянство термодинамических параметров), в равновесном состоянии не происходит никаких превращений энергии.

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



Термодинамические процессы

- Равновесный – рабочее тело проходит непрерывный ряд равновесных состояний.
- Обратимый – процесс, допускающий возвращение рабочего тела в первоначальное состояние без изменений в окружающей среде.



Теплоемкость

- Теплоемкость c - количество теплоты, необходимой для изменения на 1 градус единичной массы рабочего тела (вещества): $c = Q / (m \Delta T)$

- **Удельная теплоемкость** - Отношение количества теплоты, необходимого для изменения температуры в веществе на бесконечно малую величину - **истинная теплоемкость**

- Различают:

- Удельную массовую теплоемкость -
$$C_m = \frac{C_x}{m} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$$

- Удельную мольную теплоемкость -
$$\mu c = C_\mu = \mu \cdot C_x = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$$

- Удельную объемную теплоемкость -
$$C_v = C' = \frac{C_x}{V_n} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$$



□ Теплоемкость газов величина переменная, зависит от температуры –

✓ истинная, $c_x = \frac{\delta q}{dT}$, это отношение элементарного количества теплоты, сообщаемой ТД, к бесконечно малой разнице температур ;

✓ средняя, $c_x \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{1-2}}{t_2 - t_1}$, это отношение количества теплоты q_{1-2}

к конечной разнице температур t_1-t_2 ;

□ т.к. $q = \int_{t_1}^{t_2} c_x dt$, то

$$\square c_x \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_x|_0^{t_2} \cdot t_2 - c_x|_0^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}$$



Теплоемкость смеси газов

Тогда соответственно **массовая, объемная**
и **мольная** теплоемкости смеси:

$$c = \sum_1^n (c_i g_i); \quad c' = \sum_1^n (c'_i r_i); \quad (\mu c) = \sum_1^n [(\mu c)_i r_i]$$

Два последних выражения похожи, так как мольная и объемная теплоемкости равнозначны.



Теплоемкость газов зависит от протекания процесса:

изохорная

- c_v - массовая изохорная теплоемкость
- c_v' - объемная изохорная теплоемкость
- $c_v M$ - мольная (молярная) изохорная теплоемкость

Уравнение Майера:

$$c_p - c_v = R$$

R- удельная газовая постоянная, (Дж/(кг*К)).

изобарная

- c_p - массовая изобарная теплоемкость
- c_p' - объемная изобарная теплоемкость
- $c_p M$ - мольная (молярная) изобарная теплоемкость

M – молярная масса, кг/моль

$c_p M - c_v M = R M = 8,314$ (Дж/(моль*К)).

$R M$ – универсальная (молярная) газовая постоянная.

для 1 моля $R m = 8,314$ (Дж/(моль*К)).



Внутренняя энергия

- Совокупность всех видов энергии тела или системы в данном состоянии, не связанных с движением системы как единого целого или с наличием внешнего силового поля.
- Включает **энергию теплового движения** молекул и **потенциальную энергию их взаимодействия**.



Внутренняя энергия

- Идеальные газы – энергия взаимодействия равна нулю, энергия их теплового движения зависит от температуры:

$$du = c_v dT$$



Энтальпия

■ Тепловая функция:

$$I = H = U + pV$$

■ Удельная энтальпия:

$$i = h = u + pv$$

где u – внутренняя энергия газа;

pv – потенциальная энергия давления газа

- При постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе. Поэтому энтальпию наз. теплосодержанием.
- Изменение энтальпии определяется только начальным и конечным состоянием газа и не зависит от характера процесса
- Физ. смысл – Энтальпия равна энергии расширенной системы вн. Энергии тела и энергии внешних сил.

$$i = h = u + pv = u + RT$$

$$di = du + RdT = c_v dT + RdT = c_p dT$$



Энтропия

- Энтропия – параметр, изменяющийся от количества переданной теплоты.
- При обмене энергией в форме теплоты: обобщенная сила – абсолютная температура; обобщенная координата – энтропия.

$$dq = TdS \text{ или } dS = \frac{dq}{T}$$

- Энтропию нельзя измерить, только рассчитать.



Тепловая теорема Нернста (ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ)

- При температуре, стремящейся к абсолютному нулю, энтропия вещества, находящегося в конденсированном состоянии с упорядоченной кристаллической структурой, стремится к нулю.

$$S_0 = 0 \text{ при } T = 0K$$

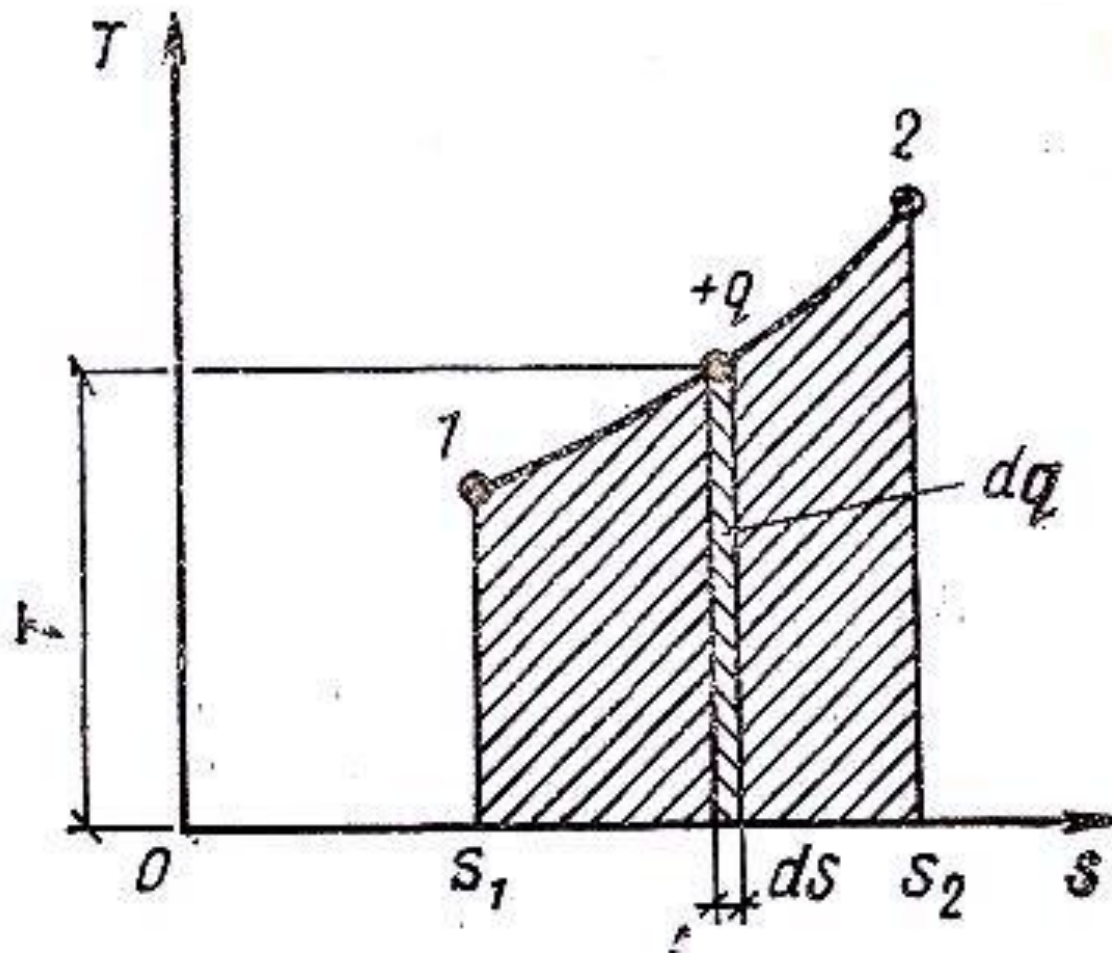
- Закон позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии, в отличие от внутренней энергии и энтальпии, которые отсчитываются от произвольного уровня.
- Рассчитывают изменение энтропии в процессе:

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$



T-S диаграмма

- Δq и ΔS имеют одинаковые знаки: при подводе теплоты энтропия возрастает и наоборот



Идеальный и реальный газ

- Идеальный газ – отсутствуют силы сцепления между молекулами, молекулы материальные точки, не имеющие объема.
- Реальный газ – нельзя пренебречь силами сцепления между молекулами и объемом молекул.



Идеальный газ

- $PV=RT$ - уравнение Клайперона

где R - газовая постоянная, которая зависит от природы газа,

- $PV=mRT$ - уравнение для произвольной массы
- $PV\mu=\mu RT$ - уравнение Менделеева-Клайперона,
- где $V\mu$ - объем одного моля;

μ - молекулярная масса, кг/кмоль

$\mu R=8314$ (Дж/кмоль*К) - универсальная газовая постоянная

Можно определить R для каждого конкретного газа:

- $R=8314/\mu$

Пример Определить массу воздуха в комнате.

Пусть $P = 10^5$ Па, $t = 20^\circ\text{C}$, $V = 200\text{м}^3$

$$m = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 200}{\frac{8314}{29} \cdot 293} \approx 240\text{кг}$$



Термическое уравнение состояния идеальных газов

$$pv = RT$$

где $R = \frac{R_M}{M}$ – газовая постоянная, Дж/(кг · К);

R_M - универсальная газовая постоянная,
8314 Дж/(кмоль · К).

- Для идеальной смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом:



Законы идеальных газов

- **Закон Дальтона** – давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов смеси:

$$P = p_{\text{см}} = \sum p_i$$

p_i – парциальное давление каждого газа

Парциальное – давление, которое имел бы каждый газ смеси, если бы он находился один в том же кол-ве, объеме и температуре, что и в смеси

- **Закон Амаго** – объем смеси равен сумме парциальных объемов компонентов. Парциальный объем – объем, который занимал бы компонент, если бы он один находился при параметрах смеси (Т,р):

$$V = \sum V_i$$



Состав смеси, концентрации

- Мольная доля:

$$y = \frac{\text{кмоль } A}{\text{кмоль } A + B}$$

- Относительная мольная доля:

$$\bar{y} = \frac{\text{кмоль } A}{\text{кмоль } B}$$

- Массовая доля:

$$Y = \frac{\text{кг } A}{\text{кг } A + B}$$

- Относительная массовая доля:

$$\bar{Y} = \frac{\text{кг } A}{\text{кг } B}$$



Концентрации

- Объемная (мольная) доля: $r_i = V_i/V$

V_i - парциальный (приведенный) объем каждого газа

V - объем смеси газов.

По з-ну Бойля-Мариотта:

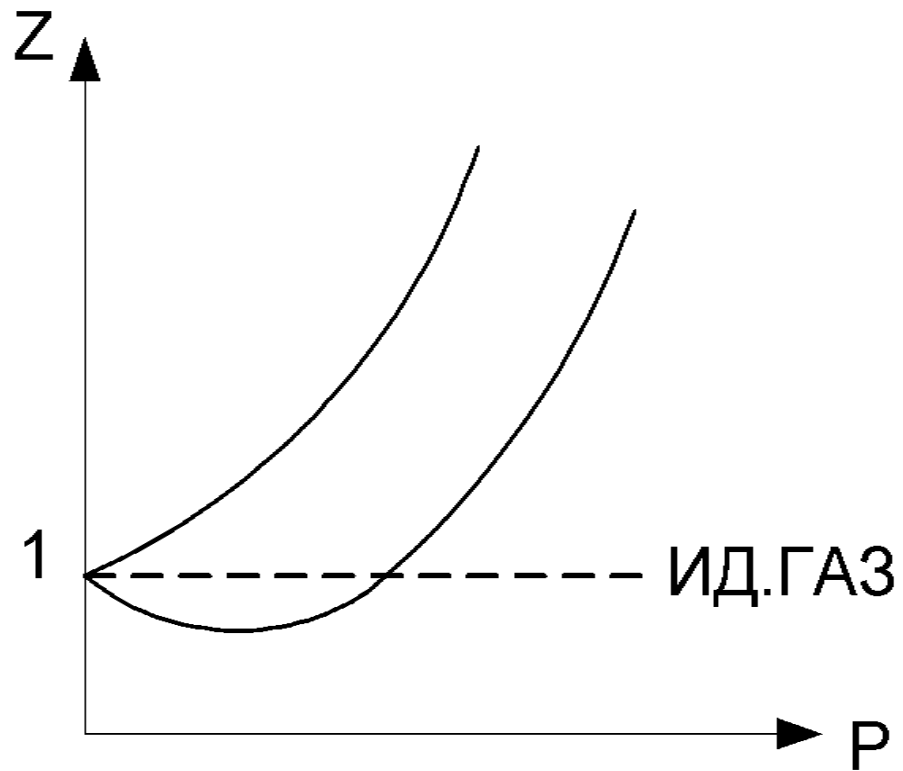
$$V_i = p_i V / p$$

- Для идеальных газов мольные и объемные доли численно равны.



Реальные газы

Для реальных газов необходимо учитывать взаимодействие между молекулами, т.к. обычно это достаточно плотные газы.



Известны различные способы задания уравнения состояния реальных газов.

- **1 способ.** Уравнение состояния с коэффициентом сжимаемости:

$$PV = zRT$$

- Здесь z - коэффициент сжимаемости (иногда его называют сверхсжимаемостью газа).
- Недостаток этого способа в том, что коэффициент z находится чисто экспериментально, притом он зависит не только от природы газа, но и от давления и температуры.

Реальные газы

- **2 способ.** Уравнения с вириальными коэффициентами.

$$PV = PT \left(1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots \right)$$

- A, B, C - вириальные коэффициенты.

$$A, B, C = f(T)$$

Уравнение считается наиболее точным для определения свойств реальных газов.



Уравнение состояния реальных газов

- 3 *способ*. Уравнение Ван-Дер-Ваальса
- Межмолекулярные силы отталкивания позволяют молекулам сближаться до некоторого минимального расстояния.
- Свободный для движения молекул объем - $v - b$
где b – наименьший объем, до которого можно сжать газ.
- Длина свободного пробега молекул уменьшается и давление увеличивается:

$$p = \frac{RT}{v - b}$$



Уравнение состояния реальных газов

- Сила притяжения по направлению совпадает с внешним давлением и приводит к возникновению **молекулярного (внутреннего) давления**:

$$p_{\text{мол}} = \frac{a}{v^2}$$

- **Уравнение Ван-дер-Ваальса**

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}$$



Уравнение Ван-дер-Ваальса

- При больших удельных объемах и невысоких давлениях реального газа уравнение Ван-дер-Ваальса превращается в уравнение состояния идеального газа.
- Уравнение не учитывает склонность молекул к ассоциации в отдельные группы.
- Помимо этих трех аналитических способов существуют графические методы расчета реальных газов с помощью различных диаграмм: Pv , Ts , Is .

