

(*внутреннее равновесие*), так и в окружающей среде (*внешнее равновесие*). Если теплообмен происходит за счет разности температур, то имеет место необратимое обесценивание теплоты, так как теплота переходит на более низкий температурный уровень.

Процессы, протекающие быстро по сравнению с процессом релаксации и идущие с нарушением равновесия из-за наличия разности температур или давлений, называются *неравновесными*.

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает термодинамика? Укажите на значение технической термодинамики в решении практических задач в области сельскохозяйственного производства.
2. Что такое термодинамическая система?
3. Дайте определение и характеристику различных параметров состояния. Приведите соответствующие примеры.
4. Изложите основные сведения о термических параметрах состояния.
5. Укажите на функциональную зависимость между параметрами состояния для идеального и реального рабочих тел. Что такое газовая постоянная? Приведите уравнение состояния для смеси газов и укажите на физическую сущность каждой величины, входящей в уравнение.
6. Что такое парциальное давление и парциальный объем для смеси газов? Как определить для газовой смеси значения газовой постоянной, массовой и объемной долей компонентов?
7. Что такое обратимый процесс и обратимый цикл?

2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Внутренняя энергия

Если движение системы как целого отсутствует и изменение ее потенциальной энергии равно нулю, то полная энергия системы будет равняться ее внутренней энергии.

Под внутренней энергией термодинамической системы понимают энергию, которая заключена в самой системе. Внутренняя энергия включает кинетическую энергию поступательного, колебательного и вращательного движений молекул, энергию колебательного движения атомов и потенциальную энергию сил взаимодействия между молекулами. Энергия электронных оболочек атомов и внутриядерная энергия в термодинамических процессах не учитываются и в понятие внутренней энергии не включаются. Внутренняя энергия идеального газа включает кинетическую энергию молекул и атомов газа, а в реальных газах следует учитывать также и потенциальную энергию взаимодействия частиц

$$U = U_{\text{к}} + U_{\text{п}}, \quad (2.1)$$

где $U_{\text{к}}$, $U_{\text{п}}$ — соответственно, кинетическая и потенциальная энергия.

Как следует из молекулярно-кинетической теории, кинетическая энергия поступательного движения молекул и атомов является однозначной функцией температуры (см. (1.3)). Поэтому, если T стремится к нулю, то и кинетическая энергия $U_{\text{к}}$ стремится к нулю.

Потенциальная энергия реального газа определяется силами взаимодействия между молекулами и зависит от среднего расстояния между молекулами, т.е. от объема V или давления p газа. Из этого следует, что внутренняя энергия зависит от параметров состояния, т.е. внутренняя энергия является функцией состояния рабочего тела. Для любых двух параметров, определяющих это состояние, можно написать

$$U = f_1(p, V); U = f_2(p, T); U = f_3(V, T). \quad (2.2)$$

Внутреннюю энергию единицы массы вещества называют *удельной внутренней энергией*. Для однородного вещества массой m и внутренней энергией U удельная внутренняя энергия, Дж/кг, $u = U/m$.

В технике важно не абсолютное значение внутренней энергии, а ее изменение в термодинамических процессах. Поскольку внутренняя энергия — параметр состояния, то ее изменение не зависит от промежуточных состояний рабочего тела (от пути процесса), а определяется начальным и конечным состояниями системы. Для состояний 1 и 2 можно записать

$$\Delta u = \int_1^2 du = u_2 - u_1. \quad (2.3)$$

Если начальное и конечное состояния совпадают, то для кругового процесса

$$\oint du = 0. \quad (2.4)$$

Дифференцируя последнюю из функциональных зависимостей (2.2), получаем

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.5)$$

Внутренняя энергия реального газа зависит от температуры и объема тела. Для идеального газа, в котором отсутствует энергия сил взаимодействия, зависящая от объема газа, внутренняя энергия определяется только значением температуры рабочего тела. Так как в данном случае $(\partial u / \partial v)_T = 0$, то из уравнения (2.5) следует, что

$$(\partial u / \partial T)_v = du / dT, \quad (2.6)$$

т. е. производная от внутренней энергии идеального газа по температуре — полный дифференциал. Являясь экстенсивным параметром состояния, внутренняя энергия обладает свойством аддитивности, в

соответствии с которым внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий ее независимых частей:

$$u = \sum_{i=1}^n u_i, \quad (2.7)$$

где u_i — внутренняя энергия i -й части системы.

Внутреннюю энергию при $t = 0^\circ\text{C}$ принимают равной нулю.

2.2. Работа и теплота процесса

Фундаментальный закон природы формулируется следующим образом: *в изолированной системе энергия не пропадает бесследно и не возникает вновь, она лишь переходит из одного вида в другой. Общая сумма всех видов энергий остается постоянной.*



Рис. 2.1. Схема энергобаланса системы

Баланс энергии системы, выделенной контрольной оболочкой, имеет вид (рис. 2.1)

$$E_{\text{п}} = \Delta E_{\text{c}} + E_{\text{от}}, \quad (2.8)$$

где $E_{\text{п}}$, $E_{\text{от}}$ — соответственно подведенная к системе и отведенная от системы энергия; ΔE_{c} — прирост энергии системы.

Для элементарного процесса уравнение баланса записывается следующим образом:

$$dE_{\text{п}} = dE_{\text{c}} + dE_{\text{от}}, \quad (2.9)$$

При определении значения dE_{c} необходимо учитывать также изменение количества массы. Для однородной системы

$$dE_{\text{c}} = d(m_{\text{c}} e_{\text{c}}) = m_{\text{c}} de_{\text{c}} + e_{\text{c}} dm_{\text{c}}, \quad (2.10)$$

где m_{c} — масса системы (в общем случае переменная величина); e_{c} — удельная энергия массы системы.

При стационарном режиме взаимодействия баланс энергии за единицу времени из (2.8)

$$E_{\text{п}} = E_{\text{от}}. \quad (2.11)$$

В природе существуют различные формы энергетического взаимодействия, т.е. передачи энергии от тела к телу. Среди них важное место принадлежит следующим двум способам:

- совершение механической работы одним телом над другим;
- непосредственная передача энергии от более горячего тела к менее горячему, т.е. в процессе теплообмена.

В первом случае увеличение (или убыль) внутренней энергии тела количественно равно значению работы, произведенной над ним другим телом.

Во втором случае энергия, самопроизвольно переданная от более нагретого тела к менее нагретому, называется *теплотой процесса*.

Работа, Дж, совершаемая газом массой m кг,

$$L = ml, \quad (2.12)$$

где l — удельная работа, отнесенная к 1 кг газа.

Аналогично для теплоты процесса, Дж, можно записать

$$Q = mq, \quad (2.13)$$

где q — удельная теплота процесса.

В соответствии с законом эквивалентности теплоты и работы между L и Q существует прямая зависимость

$$L = Q. \quad (2.14)$$

Применительно к термодинамике общий закон сохранения и превращения энергии называется *первым законом термодинамики*.

Из (2.14) следует, что теплота и работа представляют две формы передачи энергии от одной системы (или тела) к другой.

Первая форма обмена энергией — макрофизическая, которая обусловлена механическим воздействием одной системы на другую, сопровождаемым видимым перемещением другого тела (например, поршня в цилиндре двигателя).

Вторая форма передачи энергии — микрофизическая, т. е. на молекулярном уровне. Мера количества переданной энергии — количество теплоты.

Таким образом, работа и теплота — это энергетические характеристики процессов механического и теплового взаимодействия системы с окружающей средой. Эти два способа передачи энергии эквивалентны, что вытекает из закона сохранения энергии, но неравноценны. Работа может непосредственно преобразовываться в теплоту — при тепловом контакте одно тело передает энергию другому. Количество же теплоты Q непосредственно расходуется только на изменение внутренней энергии системы. При превращении теплоты в работу от одного тела — источника теплоты (ИТ) теплота передается другому — рабочему телу (РТ), а от него энергия в виде работы передается третьему телу — объекту работы (ОР).

Следует подчеркнуть, что если мы записываем уравнение термодинамики, то входящие в уравнения L и Q означают энергию, полученную соответственно макро- или микрофизическим способом.

2.3. Работа изменения объема

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит передача энергии от системы к внешним телам. Одним из способов энергообмена между системами является работа. Выведем математическое выражение работы.

Так как $\int p dv$ зависит от пути интегрирования, то работа определяется характером протекания термодинамического процесса, т. е. в отличие от давления, температуры и других параметров состояния она не есть функцией состояния системы. Таким образом, элементарная работа δl не является полным дифференциалом. По этой причине ее обозначают δl , а не dl .

2.4. Уравнение первого закона термодинамики для закрытых систем

Первый закон термодинамики — частный случай закона сохранения и превращения энергии, а именно приложение фундаментального закона природы к термодинамическим системам.

Пусть к термодинамической системе массой m , занимающей объем V при давлении p и температуре T , от внешнего источника (из внешней среды) подводится бесконечно малое количество теплоты δQ (см. рис. 2.3). Вследствие этого температура системы повышается на dT . С повышением температуры кинетическая энергия теплового движения микрочастиц увеличивается на $dE_{\text{к}}$.

В соответствии с уравнением состояния повышение температуры при постоянном давлении внешней среды приводит к увеличению объема системы на dV . Увеличение расстояния между молекулами ведет к возрастанию потенциальной энергии частиц на $dE_{\text{п}}$. Изменение кинетической $dE_{\text{к}}$ и потенциальной $dE_{\text{п}}$ энергий системы означает изменение ее внутренней энергии dU .

При подведении к термодинамической системе количества теплоты δQ и вследствие изменения ее объема на dV совершается работа расширения против сил внешнего давления. Так как в рассматриваемой системе нет других изменений, то в соответствии с законом сохранения энергии имеем

$$\delta Q = dU + \delta L. \quad (2.18)$$

Таким образом, для изолированной термодинамической системы сообщаемая ей теплота идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение внешней работы.

Из уравнения (2.18) следует, что внутренняя энергия системы, являясь однозначной функцией ее состояния, изменяется под влиянием внешних воздействий (сообщение некоторого количества теплоты δQ и совершение работы δL). Кроме того, работа может совершаться или за счет сообщения системе количества теплоты, или за счет изменения внутренней энергии (или за счет δQ и dU).

Зависимость (2.18) — математическое уравнение первого закона термодинамики для изолированных систем.

Кроме внутренней энергии для произвольной системы с несколькими степенями свободы необходимо также учитывать внешнюю энергию $E_{\text{вн}}$, в которую входят: кинетическая энергия движения системы $E_{\text{к}}$,

потенциальная энергия положения системы гравитационного поля $E_{\text{г}}$, энергия, обусловленная действием электрического $E_{\text{э}}$ и магнитного $E_{\text{м}}$ полей и др.

Для системы, содержащей 1 кг рабочего тела,

$$\delta q = du + \delta l. \quad (2.19)$$

В интегральной форме это уравнение имеет вид:

$$q = \Delta u + l. \quad (2.20)$$

2.5. Теплоемкость

Отношение количества теплоты δQ , сообщаемой телу при бесконечно малом изменении его состояния, к соответствующему изменению температуры dT называют *истинной теплоемкостью тела*:

$$C = \delta Q/dT. \quad (2.21)$$

Теплоемкость, отнесенную к единице количества вещества, т. е. к единице массы (1 кг) тела, называют *удельной теплоемкостью* (c), Дж/(кг·К); отнесенную к одному киломолю — *молярной теплоемкостью* (μc), Дж/(кмоль·К); отнесенную к количеству газа, содержащегося в 1 м³ объема при нормальных физических условиях ($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 101,325$ кПа), — *объемной теплоемкостью* (c'), Дж/(м³·К). Следовательно,

$$c = \delta q/dT, \quad (2.22)$$

$$c' = \mu c/\mu = \mu c/22,4 = c\rho_{\text{н}}, \quad (2.23)$$

где $\rho_{\text{н}}$ — плотность газа при нормальных условиях.

Теплоемкость зависит от характера термодинамического процесса, при котором подводится и отводится теплота. Из выражения (2.22) следует, что без подведения и отведения теплоты $c = 0$. Если $dT = 0$, то $c = \pm\infty$. Численно теплоемкость может изменяться от $+\infty$ до $-\infty$.

Для термодинамических процессов, протекающих при постоянном объеме, удельную теплоемкость обозначают c_v , для процессов при постоянном давлении — c_p .

Из уравнения (2.23) с учетом выражения (2.16) следует, что в процессе при $v = \text{const}$ вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии. Отсюда

$$\delta q_v = du = c_v dT, \quad (2.24)$$

где q_v — количество теплоты при $v = \text{const}$.

Внутренняя энергия — параметр состояния системы и не зависит от промежуточных ее состояний, поэтому уравнение (2.23) справедливо для любого термодинамического процесса.

При $p = \text{const}$ в соответствии с уравнениями (1.5) и (2.19)

$$c_p dT = c_v dT + p dv. \quad (2.25)$$

Так как в процессе при постоянном давлении $p dv = R dT$, то будем иметь

$$c_p - c_v = R. \quad (2.26)$$

Эта формула, называемая *законом Майера*, является одной из наиболее существенных в теории теплоемкости.

Умножим (2.26) на молярную массу μ . Поскольку $\mu R = 8314$ Дж/(кмоль · К), получим

$$\mu c_p - \mu c_v = 8,314 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}. \quad (2.27)$$

Отношение теплоемкостей при постоянных давлении и объеме обозначают k и называют *коэффициентом Пуассона* или *показателем адиабаты* [см. (2.58)]:

$$c_p/c_v = k. \quad (2.28)$$

Согласно молекулярно-кинетической теории газов для одноатомных газов $k = 1,667$, для двухатомных — 1,41, для трехатомных $k = 1,29$.

При низких температурах опытные данные по определению значения коэффициента k хорошо согласуются с расчетными. Для высоких температур значения коэффициента Пуассона определяют по формулам, установленным экспериментальным путем.

Теплоемкость зависит от температуры (рис. 2.4). При небольшом пределе изменения температуры, а также в приближенных расчетах зависимостью теплоемкости от температуры пренебрегают и принимают ее усредненное постоянное значение в данном интервале температур. Теплоемкость тела, соответствующую изменению температуры на конечную величину $\Delta t = t_2 - t_1$, называют *средней теплоемкостью данного процесса*:

$$c_m \int_{t_1}^{t_2} = \delta q/dT = q/(t_2 - t_1). \quad (2.29)$$

Из выражения (2.22) следует, что

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c dT, \quad (2.30)$$

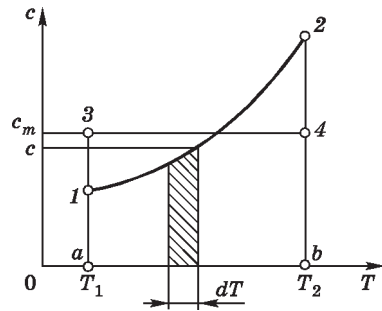


Рис. 2.4. Зависимость теплоемкости от температуры

т.е.

$$c_m|_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} cdT / (t_2 - t_1). \quad (2.31)$$

Из рис. 2.4 видно, что заштрихованная элементарная площадка равна $cdt = \delta q$. Следовательно, площадь $1-2-b-a-1$ равна сумме элементарных площадок, т. е. $\int_{t_1}^{t_2} cdT$ — количество теплоты в процессе $1-2$.

Высота прямоугольника $3-4-b-a-3$, равновеликого площади $1-2-b-a-1$, дает значение средней теплоемкости c_m на участке процесса $1-2$.

Если c_{m_1} — средняя теплоемкость в интервале температур $0-t_1$, а c_{m_2} — в интервале температур $0-t_2$, то

$$c_m = \frac{c_{m_2}t_2 - c_{m_1}t_1}{t_2 - t_1}. \quad (2.32)$$

Для практических расчетов пользуются табличными данными теплоемкости различных веществ, приведенными в справочной литературе.

Очевидно, что количество теплоты смеси газов, находящейся в равновесном состоянии, равно сумме теплот компонентов. Поэтому

$$m_n c_n \Delta t_n = \sum_{k=1}^n m_k c_k \Delta t_k, \quad (2.33)$$

откуда

$$c_n = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{m_n} c_k = \sum_{k=1}^n g_k c_k, \quad (2.34)$$

и

$$c'_n = \sum_{k=1}^n r_k c'_k. \quad (2.34')$$

2.6. Энтальпия

В термодинамических и теплотехнических расчетах часто используют сумму внутренней энергии системы U и произведения давления p на объем системы V :

$$H = U + pV. \quad (2.35)$$

Эту сумму называю *энтальпией*. Величина pV из уравнения (2.35) представляет собой работу, которую необходимо затратить для введения тела объемом V во внешнюю среду, имеющую давление p .

Большое значение H по отношению к U обусловлено наличием внешней среды: оно тем больше, чем значительнее давление среды. Если тело находится в равновесии с внешней средой, то его состояние

$$P_{абс} = P_{атм} - P_{в} .$$

Температура с качественной стороны характеризует степень нагретости тела, с количественной стороны температура является мерой интенсивности теплового движения молекул. В термодинамике используют абсолютную температуру. В системе СИ единицей измерения абсолютной температуры (Т) является кельвин (К).

Абсолютная температура всегда положительна. При температуре абсолютного нуля прекращается тепловое движение молекул. Это предельная минимальная температура и является началом для отсчета абсолютных температур.

Для измерения температуры используют различные свойства тел: расширение тел от нагревания (жидкостные термометры), изменение объема при $P=\text{const}$ или изменение давления при $V=\text{const}$ (в газовых термометрах), изменение электрического сопротивления проводника при нагревании (термометры сопротивления), изменение электродвижущей силы в цепи термопары при изменении температуры спая, законы излучения твердых тел (в оптических пирометрах).

В настоящее время кроме шкалы Кельвина используется шкала Цельсия, в которой точкой отсчета является тройная точка воды (точка, где жидкая, парообразная и твердая фазы находятся в устойчивом равновесии), температура в кельвинах (Т) равна 273,15 К, а в градусах Цельсия (t) – 0.01°C. Следовательно, между температурами имеется следующее соотношение:

$$T = t + 273.15.$$

Градус абсолютной шкалы Кельвина численно равен градусу шкалы Цельсия, поэтому $dT = dt$. Известны также шкалы

Фаренгейта (Ф), Реамюра (R), Ренкина (Ra). Соотношения между ними:

$$t^{\circ}\Phi=1.8 t^{\circ}\text{C}+32; \quad t^{\circ}\text{R}=0.8 t^{\circ}\text{C}; \quad t^{\circ}\text{Ra}=1.8 t^{\circ}\text{C}+273.15.$$

Удельный объем (v) – объем единицы массы вещества, м³/ кг,

$$v = V / m,$$

где V – полный объем вещества, м³;

m - масса вещества, кг.

Плотность вещества – величина, обратная удельному объему, масса единицы объема вещества, кг / м³,

$$\rho = 1 / v = m / V.$$

Таким образом, мы рассмотрели три основных параметра: давление, температуру и удельный объем.

1.1.2 Уравнение состояния идеального газа

В технической термодинамике широко применяют понятие об идеальном газе. Под **идеальным газом** понимают газ, у которого отсутствуют силы взаимодействия между молекулами, а молекулы не имеют объема, т.е. представляют собой материальные точки. Реально такого газа нет, но введение понятия «идеальный газ» позволило составить простые математические зависимости между величинами, характеризующими состояние тела, и на основе законов для идеальных газов создать стройную теорию термодинамических процессов.

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.

Параметры идеального газа связаны между собой **уравнением Клапейрона**:

$$P v = R T. \quad (1.1)$$

Для произвольной массы газа уравнение имеет следующий вид:

$$P V = m R T, \quad (1.2)$$

где V – полный объем, м^3 ;

R – газовая постоянная, $\text{Дж} / (\text{кг К})$.

Рассмотрим физическую суть **газовой постоянной**. Для этого выразим ее из уравнения Клапейрона (1.1):

$$R = P v / T \quad (1.3)$$

или с учетом единиц измерения – $\text{Н м} / (\text{кг К})$.

Таким образом, газовая постоянная численно равна работе, которую выполняет 1 кг газа, если повысить его температуру на 1°C . Газовая постоянная не зависит от параметров газа, а зависит от его химического состава и структуры. Значения для различных газов приведены в справочниках.

Рассмотрим уравнение Клапейрона для 1 кмолья газа:

$$P v_\mu = \mu R T, \quad (1.4)$$

где v_μ - объем 1 кмолья, $\text{м}^3 / \text{кмоль}$;

μ - масса 1кмолья (мольная масса), масса, выраженная в килограммах, численно равная атомной массе.

Уравнение (1.4) носит название **уравнения Менделеева-Клапейрона**.

Для определения мольного объема вспомним **закон Авогадро**: при одинаковых температуре и давлении в равных объемах газа

содержится одно и то же количество молекул или 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем:

$$v_{\mu} = 22.4 \text{ л/моль} = 22.4 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (1.5)$$

Выразим из уравнения (1.4) произведение μR и определим его значение при нормальных условиях:

$$\mu R = 101325 * 22.4 / 273 = 8314 \text{ Дж/(кмоль К)}.$$

При подстановке полученной величины в уравнение (1.4) получим вторую формулировку уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$P v_{\mu} = 8314 T. \quad (1.6)$$

Величину $\mu R = 8314 \text{ Дж/(кмоль К)}$ называют **универсальной газовой постоянной**. Это величина, постоянная для всех газов при нормальных физических условиях, она не зависит от химического состава газа, но в отличие от газовой постоянной зависит от параметров газа.

1.1.3 Смеси идеальных газов

На производстве редко используют отдельные газы, чаще используют смеси газов. Смеси идеальных газов характеризуются тем, что в них каждый газ ведет себя независимо от других газов. Это подтверждается **законом Дальтона** – каждый газ в смеси газов осуществляет парциальное давление. Парциальное давление отдельного газа газовой смеси – это такое давление, которое имел бы этот газ находясь один в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_i, \quad (1.7)$$

т.е. общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений этих газов.

Для характеристики смеси газов используют массовые и объемные доли. **Массовая доля** – отношение массы данного газа (m_i) к общей массе смеси (m):

$$g_i = m_i / m.$$

Объемная доля – отношение объема отдельно взятого газа, входящего в состав смеси, (v_i) к общему объему смеси (v):

$$r_i = v_i / v.$$

Нетрудно заметить, что

$$\sum g_i = 1, \quad \sum r_i = 1.$$

Зависимости между массовыми и объемными долями, полученные на основе закона Авогадро (1.5) и уравнения Менделеева-Клапейрона (1.4), имеют следующий вид:

$$g_i = r_i R_{см} / R_i; \quad r_i = g_i R_i / R_{см}.$$

Парциальное давление каждого газа, составляющего смесь, можно определить, зная объемную долю газа (r_i):

$$P_i = r_i P.$$

Установлено, что смеси идеальных газов полностью подчиняются законам идеальных газов. Их состояние характеризуется уравнением Клапейрона (1.2):

$$P V_{см} = m R_{см} T, \quad (1.8)$$

где $R_{см}$ – газовая постоянная смеси идеальных газов, Дж/ (кг К).

Для определения значения $R_{см}$ запишем уравнение Клапейрона для i – го газа:

$$P_i v_i = m_i R_i T. \quad (1.9)$$

Выразим массу каждого газа через массовую долю газа g_i и общую массу m и подставим в уравнение (1.9):

$$m_i = m g_i; \quad P_i v_i = m g_i R_i T.$$

Для смеси газов получим: