

Лекция 2

Теплоемкость газов и газовых смесей. 1-й закон термодинамики. Энтальпия. Энтропия.

При реализации термодинамического процесса с подводом определенного количества энергии в виде теплоты dq к единице количества рабочего тела, произойдет изменение его энергетического состояния с повышением температурного состояния dt . Отношение, подведенной теплоты dq на единицу количества вещества (газ, пар и другие) к изменению его температуры dt определяет его удельную тепловую емкость вещества (удельная теплоемкость).

$$c_x = \frac{dq}{dt}$$

Это количество теплоты, которое необходимо подвести к единице количества рабочего тела для повышения его температуры на один градус.

С учетом общего количества рабочего тела и характера протекания процесса, общее количество теплоты подведенной в рассматриваемом термодинамическом процессе будет определяться из зависимости

$$q_{1-2} = c_x \cdot \Delta T = c_x \cdot (T_2 - T_1).$$

Количество вещества (газа, пара) в практике измеряется в массовых единицах – килограммах (кг), в объемных единицах – кубических метрах (m^3) и молях. Соответственно, теплоемкость различают массовую, объемную и мольную.

Тепловая емкость относительно единицы массы 1 кг вещества (газа) определяется как массовая удельная теплоемкость, обозначается как – c_x и измеряется в [$кдж/(кг \cdot град)$].

Тепловая емкость относительно единицы объема 1 m^3 вещества (газа) определяется как объемная удельная теплоемкость, обозначается как – c'_x и измеряется в [$кдж/(m^3 \cdot град)$].

Тепловая емкость относительно единицы киломоля (относительно его молекулярного веса) вещества (газа) определяется как мольная удельная теплоемкость, обозначается как – μc_x и измеряется в [$кдж/(кмоль \cdot град)$]. Между массовой, объемной и мольной теплоемкостями существует взаимосвязь:

$$c_x = \frac{\mu c_x}{\mu} = c'_x \cdot \nu_0 ; ,$$

$$c'_x = \frac{\mu c_x}{22,41} = \frac{c_x}{\nu_0} = c_x \cdot \rho_0 ;$$

$$\mu c_x = c_x \cdot \mu = c'_x \cdot 22,41 .$$

Количество теплоты необходимое для повышения температуры тела на один градус для одного кг, для 1 м³ и одного киломоля зависит также от условий (характера) процесса подвода теплоты.

Исходя из условий протекания термодинамического процесса подвода теплоты, количество теплоты необходимое для повышения температуры вещества на один градус при условиях сохранения постоянного объема (в изохорном процессе) определяется как изохорная тепловая емкость газа, газовой смеси или пара, в том числе:

c_v – массовая изохорная теплоемкость;

c'_v – объемная изохорная теплоемкость;

μc_v – мольная изохорная теплоемкость.

Количество теплоты необходимое для повышения температуры вещества на один градус при условиях сохранения постоянного давления (в изобарном процессе) определяется как изобарная тепловая емкость газа, газовой смеси или пара и в том числе :

c_p – массовая изобарная теплоемкость;

c'_p – объемная изобарная теплоемкость;

μc_p – мольная изобарная теплоемкость.

Взаимосвязь и разница между изобарной и изохорной теплоемкостями состоит в том, что при изобарном нагреве единицы количества вещества потребуется теплота, чтобы нагреть тело на один градус, при этом по условиям процесса давление должно сохраняться постоянным, то есть параллельно будет происходить процесс расширения с увеличением объема. Таким образом, при изобарном процессе, в состав теплоты необходимой для нагрева единицы количества газа (1 кг, 1 м³, 1 кмоль) на один градус, войдет и дополнительное количество теплоты, которое будет затрачено на совершение работы этой единицей вещества против внешних сил с увеличением объема и обеспечения условия сохранения постоянного давления.

При изохорном процессе, объемное состояние сохраняется и количества теплоты необходимой для нагрева единицы количества газа (1 кг, 1 м³, 1 кмоль) потребуется только, чтобы нагреть тело и повысить температуру единицы количества газа (1 кг, 1 м³, 1 кмоль) на один градус.

При изобарном процессе, в состав количества теплоты необходимого для повышения температуры вещества на один градус при условиях сохранения постоянного давления (в изобарном процессе)

$$q_{p=const} = c_p = \Delta u + l .$$

При изохорном процессе, количество теплоты необходимое для повышения температуры вещества на один градус при условиях сохранения постоянного объема (изохорный процесс)

$$q_{v=const} = c_v = \Delta u .$$

Разница составит,

$$c_p - c_v = \Delta u + l - \Delta u = l ,$$

это работа, которая совершается единицей количества вещества при его изобарном нагреве на один градус.

Согласно полученной разности и формулировки – это и есть газовая постоянная рассматриваемого газа, работа, которая совершается единицей количества вещества при его изобарном нагреве на один градус.

$$c_p - c_v = R \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} ,$$

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R = 8314,2 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$$

В практике термодинамических расчетов, отношение изобарной и изохорной теплоемкостей часто используется как показатель адиабатного процесса k

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

Здесь k показатель адиабатности протекающих процессов.

Из анализа приведенной зависимости

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} = \frac{\mu c_p}{\mu c_v} = k, \text{ получаем}$$

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v}, \text{ откуда}$$

$$c_v = \frac{R}{k-1}, \text{ и}$$

$$c_p = k \cdot c_v = k \cdot \frac{R}{k-1}.$$

Для газовых смесей теплоемкость определяется с учетом состава смеси по компонентам, по теплоемкости каждого компонента и массовых или объемных долей каждого компонента в составе смеси.

Массовая теплоемкость смеси определится как сумма произведений массовой доли компонента в смеси на массовую теплоемкость компонента

$$c_{pсм} = \sum_1^n g_i \cdot c_{pi} = g_1 \cdot c_{p1} + g_2 \cdot c_{p2} + \dots + g_n \cdot c_{pn}$$

$$c_{vсм} = g_1 \cdot c_{v1} + g_2 \cdot c_{v2} + \dots + g_n \cdot c_{vn} = \sum_1^n g_n \cdot c_{vn}.$$

Объемная теплоемкость смеси определится как сумма произведений объемной доли компонента в смеси на объемную теплоемкость компонента

$$c'_{pсм} = \sum_1^n r_i \cdot c'_{pi} = r_1 \cdot c'_{p1} + r_2 \cdot c'_{p2} + \dots + r_n \cdot c'_{pn}$$

$$c'_{vсм} = r_1 \cdot c'_{v1} + r_2 \cdot c'_{v2} + \dots + r_n \cdot c'_{vn} = \sum_1^n r_n \cdot c'_{vn}.$$

Мольная теплоемкость смеси определится как сумма произведений объемной доли компонента в смеси на мольную теплоемкость компонента

$$\mu c_{pсм} = \sum_1^n r_i \cdot \mu c_{pi} = r_1 \cdot \mu c_{p1} + r_2 \cdot \mu c_{p2} + \dots + r_n \cdot \mu c_{pn}$$

$$\mu c_{vсм} = r_1 \cdot \mu c_{v1} + r_2 \cdot \mu c_{v2} + \dots + r_n \cdot \mu c_{vn} = \sum_1^n r_n \cdot \mu c_{vn} .$$

Для газовых смесей также сохраняются ранее приведенные зависимости соотношений между изобарной и изохорной теплоемкостями газовой смеси.

$$\mu c_{pсм} - \mu c_{mв} = \mu R_{см} = 8314,2 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$$

и

$$c_{pсм} - c_{vсм} = R_{см} .$$

Первый закон термодинамики. Первый закон термодинамики является частным случаем общего закона о сохранении и превращении энергии. В изолированной системе, энергия не появляется и не исчезает и только переходит из одной формы в другую в процессе протекания термодинамических процессов.

Первый закон описывает только распределение подведенной теплоты к рабочему телу.

В термодинамическом процессе подвода теплоты к рабочему телу первоначально происходит лишь повышение температурного состояния с параллельным ускорением скорости перемещения молекул вещества. Таким образом, часть подведенной энергии используется на повышение внутренней энергии. В закрытом сосуде, при повышении скорости перемещения увеличивается сила удара на стенку сосуда и одновременно происходит повышение давления. Появляется внешняя сила больше силы давления окружающей среды. В результате нарушения равновесия под избыточным давлением внутри цилиндра происходит перемещения подвижного поршня с увеличением объема и преодоления сопротивления внешних сил. Это силы сопротивления давления газов внешней среды, механические сопротивления и сила обеспечения перемещения в процессе движения.

Согласно результатам проведенного анализа делаем выводы, определяющие формулировку первого закона термодинамики. Подведенная энергия не исчезает, и в термодинамическом процессе меняет только форму. В рассмотренном случае, энергия, подведенная в форме теплоты, расходуется, первая часть, на повышение температуры и внутренней энергии рабочего тела. Вторая часть использовалась на совершение работы против внешних сил, т. е. перешла в форму механической энергии.

Соответственно получаем аналитическое выражение первого закона термодинамики:

$$\Delta q = \Delta u + l \quad \text{или} \quad q = u_2 - u_1 + l .$$

Энтальпия. Понятие энтальпии введено известным физиком Гиббсом. Физический смысл энтальпии становится понятным при изучении примера термодинамической системы, состоящей из цилиндра заполненного одним килограммом газа.

Открытая часть цилиндра закрыта поршнем. Поршень считаем невесомым. Газ под поршнем находится при нормальных физических условиях, с нагрузкой на поверхность газа массой 1 кг. При подводе определенного количества энергии в форме теплоты происходит повышение температурного состояния газа и давления.

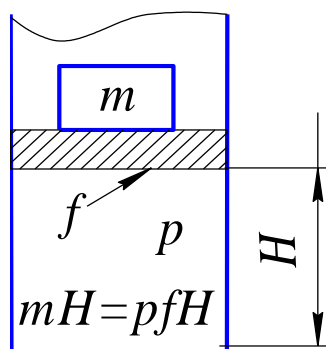


Рисунок 1 – К понятию об Энтальпии

Преодолевая силу нагрузки массой m произойдет расширение газа и груз переместится на определенную высоту H до уравнивания внутренней силы pf и возникшей внешней потенциальной энергией груза mH . Таким образом, потенциальную энергию mH можно выразить как произведение pfH . То есть $mH = pfH$. Произведение pfH выражает объем. и потенциальная энергия $mH = Pv$. Следовательно, полное энергетическое содержание рассмотренной термодинамической системы будет составлять: внутренняя энергия u плюс потенциальная энергия $mH = Pv$.

Общее энергетическое состояние термодинамической системы обозначим через i и запишем

$$i = u + pv.$$

Это и есть энтальпия рассмотренной термодинамической системы.

Закключение: энтальпия выражает энергетический потенциал расширенной термодинамической системы. Это общая энергия E рассматриваемой расширенной термодинамической системы.

$$E = i = u + Pv$$

Энтропия рабочего тела. Рассматривая уравнение первого закона термодинамики в дифференциальной форме $dg = du + pdv$, устанавливаем, что выражение dg не является функцией или параметром состояния и определяет лишь определенное количество подведенной или отведенной теплоты. То есть уравнение $dg = du + pdv$ не является полным дифференциалом.

Для решения задачи, используем математический прием и выполним некоторые преобразования с этим уравнением. Разделим правую и левую стороны уравнения на общий параметр температурного состояния T , в результате получим

$$\frac{dg}{T} = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v}$$

Выражение $\frac{dg}{T}$ обозначили значком dS и назвали *Энтропией*.

$$dS = \frac{dg}{T}$$

Дальнейший анализ уравнения показал, что это уравнение является полным дифференциалом, а параметр dS является функцией состояния с учетом изменения переменных T и v .

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v}$$

Простейший анализ уравнения $dg = T \cdot dS$ однозначно показывает, что dg и dS имеют одинаковые знаки. Температура T , не может иметь отрицательного знака. Следовательно, при подводе теплоты и положительном ее значении энтропия возрастает, при отводе теплоты, теплота отрицательная и энтропия уменьшается.

При отсутствии процесса подвода или отвода теплоты $dg = 0$, изменение энтропии не происходит и ее значение также равно нулю, $dS = 0$. Изменения энтропии не зависит от пути процесса и определяется только основными параметрами начального и конечного состояния.

$$\Delta S = f(T, v); \Delta S = f(T, p); \Delta S = f(p, v);$$

Ниже приведены зависимости для определения изменения энтропии для выделенных процессов, например в функции от изменения параметров температуры – T и объема – v .

Из основного выражения для определения изменения энтропии

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dv}{v} ,$$

проинтегрируем приведенную зависимость

$$\int_1^2 dS = c_v \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} + R \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V} ,$$

получим

$$S_2 - S_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Для определения изменения энтропии как функции от T и p , необходимо из исходного уравнения исключить $\frac{dv}{v}$.

Продифференцируем общее уравнение состояния $pv = RT$,

$pdv + vdp = RdT$. Газовую постоянную R выразим, как $R = \frac{pv}{T}$ и каждый член уравнения разделим на pv ,

$$\frac{pdv}{pv} + \frac{vdp}{pv} = \frac{pv \cdot dT}{T \cdot pv} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

Преобразуем и получим

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} .$$

Подставляем это значение в исходное выражение

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dp}{p} = c_p \cdot \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} .$$

После интегрирования последнего выражения получим

$$S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

При определении энтропии как функции от P и V , необходимо из исходного уравнения исключить $\frac{dT}{T}$.

Для этого повторим ту же процедуру дифференцирования общего уравнения состояния $pv = RT$,

$$pdv + vdp = RdT .$$

Газовую постоянную R выразим, как $R = \frac{pv}{T}$ и каждый член уравнения разделим на pv , получим

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} - \frac{dv}{v} .$$

Подставляем это значение в исходное выражение

$$dS = c_v \cdot \frac{dp}{p} - c_v \cdot \frac{dv}{v} + R \cdot \frac{dv}{v} = c_p \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dp}{p} .$$

После интегрирования последнего выражения получим

$$S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

Энтропия является однозначной функцией состояния газа. Изменение энтропии газа не зависит от пути термодинамического процесса и определяется только конечными параметрами состояния газа. Значения изменения энтропии могут быть как положительными, в процессе при подводе теплоты, так и отрицательными, при отводе теплоты. Изменение энтропии широко используется для представления термодинамических процессов и циклов тепловых установок в графическом формате. В адиабатном процессе, где $dQ = 0$, изменение энтропии равно нулю, $dS = 0$.