

Основные положения и определения

Термодинамика – раздел теоретической физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем и способы передачи и превращения различных видов энергии друг в друга в таких системах. Исторически термодинамика возникла в результате изучения процессов взаимопревращения теплоты и работы в тепловых машинах. Этот раздел термодинамики называется технической термодинамикой. Изучением с точки зрения термодинамики процессов, происходящих при химических реакциях, занимается химическая термодинамика.

Классическая термодинамика не интересуется поведением и свойствами отдельных молекул, объектом исследования являются *макроскопические тела*, состоящие из большого числа структурных частиц (молекул, атомов, электронов и т.п.), а также в более общей постановке и поля – электрическое, магнитное, гравитационное.

Оценкой поведения отдельных молекул занимается *молекулярно-кинетическая теория*, основанная на результатах термодинамических исследований. Поведением систем, состоящих из большого числа частиц, занимается *статистическая физика*, использующая методы, основанные на теории вероятности.

Под **термодинамической системой** понимают совокупность тел, которые могут обмениваться между собой и с окружающей средой энергией и массой.

Система имеет определенные границы с окружающей средой, которые могут быть как реальными – газ в резервуаре, граница раздела фаз, – так и чисто условными (виртуальными) в виде контрольной поверхности, на которой могут быть заданы условия взаимодействия с окружающей средой.

Системы могут быть *гомогенными и гетерогенными*. Гомогенная (однородная) обладает постоянными или плавно изменяющимися свойствами во всем объеме системы. Гетерогенная система состоит из частей с различными свойствами или веществ в различных агрегатных состояниях. Гомогенные части гетерогенной системы, отделенные друг от друга реальными границами, называются *фазами*.

Если система не обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты, то она называется *теплоизолированной* или *адиабатной*.

Система, которая не обменивается с окружающей средой массой (веществом), называется *закрытой* (цилиндр с поршнем), а обменивающаяся веществом – *открытой* (вентиляционная шахта, реактивный двигатель, сопло и т. д.).

Если система не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией, то она находится в состоянии термодинамического равновесия и без внешних воздействий из этого состояния выйти не сможет.



Под *термодинамическим процессом* понимают всевозможные изменения состояния системы, происходящие в результате обмена энергией с окружающей средой.

Равновесными называются процессы, когда система в любой момент времени находится в равновесном состоянии. Это идеальные процессы, реальные процессы должны происходить в этих условиях бесконечно медленно. При этом все параметры системы – давление, температура и т. д. – в любой момент времени должны быть одинаковы во всем объеме системы. В *неравновесном* процессе различные части системы имеют неодинаковые температуры, давления и т.д. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*.

Каждое равновесное состояние системы характеризуют определенные физические величины – параметры состояния. Они подразделяются на *интенсивные*, численное значение которых не зависит от размеров системы – температура, давление, и *экстенсивные*, зависящие от размеров системы – масса, энергия, энтальпия, энтропия и т.д.

Рабочее тело и параметры его состояния

Процессы преобразования энергии в различных тепловых машинах осуществляется с помощью вещества, называемого *рабочим телом*. В качестве рабочих тел могут выступать вещества в жидком, газообразном и твердом состояниях. Они являются «посредниками» в процессе обмена энергией между системой и окружающей средой. Так, например, нагреваемый газ расширяется и совершает механическую работу. В результате происходит преобразование тепловой энергии в механическую.

Рабочее тело характеризуют различные параметры состояния – давление, объем, температура, внутренняя энергия, энтальпия, т.д. В качестве основных параметров состояния принимают: удельный объем, абсолютное давление и абсолютную температуру.

Удельным объемом называется объем единицы массы вещества:

$$v = V/m, [\text{м}^3/\text{кг}].$$

Масса единицы объема, т.е. величина обратная удельному объему, называется плотностью:

$$\rho = m/V, [\text{кг}/\text{м}^3].$$

Очевидное соотношение: $\rho v = 1$.

Абсолютным давлением называется давление газа, обусловленное совокупностью ударов беспорядочно движущихся молекул о стенки сосуда, в котором заключен газ, и представляет собой нормальную силу F , действующую на единицу площади A поверхности стенки:



$$P = F/A, [\text{Н/м}^2 = \text{Па}].$$

В системе СИ давление измеряется в паскалях (Па).

Для измерения давления используют приборы: атмосферного – *барометры*, выше атмосферного – *манометры*, ниже атмосферного – *вакуумметры*. Барометр – единственный прибор, измеряющий абсолютное давление атмосферы $p_{\text{атм}}$. Давление, которое регистрирует манометр или вакуумметр, называют избыточным $p_{\text{изб}}$. Оно не является параметром состояния рабочего тела, а лишь показывает, насколько давление в сосуде выше или ниже атмосферного. Действительное давление P в сосуде (абсолютное) является параметром состояния и равно сумме:

$$P = p_{\text{атм}} + p_{\text{изб}}.$$

Давление на шкале вакуумметра обычно указывают со знаком минус.

Величина, характеризующая степень нагретости тела, называется *температурой*. В соответствии с молекулярно-кинетической теорией идеальных газов температура тела связана со среднеквадратичной скоростью движения молекул выражением:

$$kT = \frac{2}{3} \cdot \frac{mw^2}{2},$$

где m – масса молекулы,

$k = 1.38065 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,

T – абсолютная температура.

Абсолютная температура измеряется в кельвинах [К] и всегда положительна. Абсолютный нуль – это температура, при которой прекращается тепловое движение молекул, т.е. начало отсчета температуры по шкале Кельвина. Температура по шкале Кельвина связана с температурой по шкале Цельсия соотношением:

$$T = t + 273.15.$$

В шкалах Кельвина и Цельсия различно лишь начало отсчета, а линейные размеры, соответствующие одному градусу, одинаковы. Поэтому разность температур в 1 °С равна 1 К.

В технике для измерения температур используют различные свойства тел: расширение при нагревании в жидкостных термометрах, изменение давления при постоянном объеме в газовых термометрах, изменение электрического сопротивления проводника при нагревании, изменение термоЭДС в цепи термопары и т. д.

Модель идеального газа.

Уравнение состояния идеального газа.

Удельная и универсальная газовые постоянные



Идеальным газом называется газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малые размеры по сравнению с расстоянием между ними (такой газ можно сжать до нулевого объема) и между которыми отсутствуют силы взаимодействия. Опыт показывает, что реальные газы при низком давлении и высокой температуре ведут себя как идеальные. Отличие в поведении реальных и идеальных газов проявляется при высоких давлениях и низких температурах.

Поведение многих технически важных газов и их смесей в условиях работы ряда тепловых машин незначительно отличается от поведения идеальных газов. Поэтому, термодинамические расчеты тепловых машин, в которых рабочим телом является реальный газ, базируются на теории идеального газа.

В равновесном состоянии основные термодинамические параметры системы P, v, T связаны между собой зависимостью, называемой уравнением состояния газа. В общем виде уравнение состояния имеет вид:

$$f(P, v, T) = 0.$$

Таким образом, независимо могут быть заданы только два параметра системы, третий определяется уравнением состояния.

Построение уравнений состояния конкретных систем (реальных газов) есть задача не только термодинамики, но молекулярной и статистической физики. Для каждого вещества характер функциональной связи индивидуален и термодинамические свойства описываются своим уравнением состояния. Даже для газов, свойства которых изучены наиболее полно, вопрос построения уравнения состояния окончательно не решен.

Наиболее простой вид имеет уравнение состояния идеального газа. Это уравнение впервые получено в 1834 г. французским физиком Д. Клапейроном путем объединения газовых законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$Pv = RT, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]. \quad (1)$$

Уравнение записано в размерности Дж/кг и называется *уравнением Клапейрона*. Умножая обе части уравнения на массу газа m , получим уравнение состояния в другой размерности:

$$PV = mRT, [\text{Дж}]. \quad (2)$$

Через R в уравнениях (1) и (2) обозначена так называемая удельная газовая постоянная, отнесенная к массе газа 1 кг. В соответствии с уравнением ее размерность: Дж/кг/К.

Смысл газовой постоянной можно установить, рассматривая процесс расширения газа в процессе при $P = \text{const}$. Пусть газ массой m кг в этом процессе перешел из состояния с параметрами P, v_1, T_1 в новое состояние с параметрами P, v_2, T_2 . Пользуясь уравнением (2), для каждого состояния можно записать:



$$PV_1 = mRT_1,$$

$$PV_2 = mRT_2.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$R = \frac{P(V_2 - V_1)}{m(T_2 - T_1)}.$$

Числитель представляет собой работу m кг газа в изобарном процессе расширения. При условиях, что в процессе участвует газ массой $m = 1$ кг, а изменение температуры при расширении равно $\Delta T = T_2 - T_1 = 1$ К, можно утверждать, что газовая постоянная численно равна работе 1 кг газа в изобарном процессе расширения при изменении температуры газа на 1 К.

Умножая обе части уравнения (1) на молярную массу газа μ , кг/кмоль, получим уравнение состояния, записанное в размерности Дж/кмоль:

$$\mu P v = \mu R T. \quad (3)$$

Обозначим произведение $\mu v = V_\mu$, м³/кмоль. Величина V_μ представляет собой объем 1 киломоля газа и называется мольным (или молярным) объемом.

На основании закона Авогадро киломоль любого газа при одинаковых давлении и температуре занимает один и тот же объем. Следовательно, величина

$$\mu R = R_\mu, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кмоль К}} \right]$$

имеет одинаковое постоянное значение для всех газов. Нормальными физическими условиями считаются:

$$T_0 = 273.15 \text{ К}, P_0 = 101325 \text{ Па}.$$

При этих условиях объем одного киломоля газа равен $V_\mu = 22.4146$ м³. Тогда

$$R_\mu = \frac{101325 \cdot 22.4146}{273.15} = 8314.2 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кмоль К}} \right].$$

Эту величину, впервые введенную в уравнение состояния Д.И. Менделеевым, называют универсальной газовой постоянной. Таким образом:

$$PV_\mu = R_\mu T, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кмоль}} \right], \quad (4)$$



а умножая обе части уравнения (4) на количество киломолей газа

$$\nu = \frac{m}{\mu}, [\text{кмоль}], \quad (5)$$

получаем еще одну форму записи уравнения состояния:

$$PV = \nu R_{\mu} T, [\text{Дж}]. \quad (6)$$

Уравнения (4) и (6) называют уравнениями Клапейрона-Менделеева.