



Термодинамика

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



Литература

1. Луканин В.Н., Шатров М.Г. Теплотехника: Учебник для вузов. – М: Высшая школа, 2011. – 671 с.
2. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – Минск: Высшая школа А, 2010. – 320 с.
3. Белоусов Н.А., Задирей В.Н. Термодинамика и теплопередача (основы теории, типовые задачи, задания и методические указания): учебное пособие. – Ухта: УГТУ, 2008. – 91 с.

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;

Рабочее тело

- Посредник, с помощью которого в тепловых машинах, установках получают работу, теплоту или холод.
- Рабочее тело может состоять из одного или нескольких веществ, быть гомогенным или гетерогенным.
- Рабочие тела в термодинамике – газы и пары.

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** – отсутствует обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- **Закрытые или замкнутые** – отсутствует обмен веществом;
- **Открытые** – присутствует обмен веществом (поток пара или газа в турбинах);
- **Термодинамически изолированные или адиабатная** – отсутствует обмен теплотой.

Состояния рабочего тела

- Стационарное (равновесное) состояние системы – это такое состояние, при котором свойства системы не изменяются с течением времени.
- Неравновесное состояние – ...

Макропараметры

- При взаимодействии с окружающей средой рабочее тело переходит из одного состояния в другое.
- Макропараметры поддаются прямому измерению.
- Физические величины, свойственные конкретному состоянию рабочего тела, подразделяются на *интенсивные* и *экстенсивные*.

- **Интенсивные** – не зависят от количества вещества в системе;

- T, p

- **Экстенсивные** – изменяются пропорционально величине системы;

- V , энергия, масса

- **Удельные** – отнесенные к единице количества вещества (относятся к интенсивным)

- Удельный объем V/m

- Удельная теплота $q = Q/m$

- Удельная работа $l = L/m$

Термодинамические параметры

- Макроскопические физические величины, характеризующие систему в состоянии равновесия, – термодинамические параметры состояния системы.

Основные параметры

- Абсолютное давление – p , Па;
- Абсолютная температура – T , К;
- Удельный объем – $v = V/m$, м³/кг.

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.

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

Идеальный и реальный газ

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

Термическое уравнение состояния идеальных газов

$$p v = R T$$

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

$R_M = 8,31$ (Дж/(моль · К)) – универсальная газовая постоянная.

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

$$p_{\text{см}} v_{\text{см}} = R_{\text{см}} T_{\text{см}}$$

Уравнение состояния реальных газов

- 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.

Законы идеальных газов

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

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i$$

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

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i$$

Состав смеси

□ Массовая доля: $g_i = \frac{m_i}{m}$

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = \sum_{i=1}^n g_i = 1$$

□ Мольная доля: $n_i = \frac{\nu_i}{\nu}$

$$n_1 + n_2 + \dots + n_n = \sum_{i=1}^n n_i = 1$$

□ Объёмная доля: $r_i = \frac{V_i}{V}$

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = \sum_{i=1}^n r_i = 1$$

$$n_i = r_i$$

Соотношения для расчёта смесей идеальных газов

Способ задания смеси	Объёмными (молярными) долями $r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{v_i}{v}$	Массовыми долями $g_i = \frac{m_i}{m}$
Формулы перехода	$g_i = \frac{M_i r_i}{\sum M_i r_i}$	$r_i = \frac{g_i / M_i}{\sum g_i / M_i}$
Молярная масса смеси	$M = \sum M_i r_i$	$M = \frac{R_M}{\sum R_i g_i}$
Газовая постоянная смеси	$R = \frac{R_M}{\sum M_i r_i}$	$R = \sum R_i g_i$
Плотность и удельный объём смеси	$\rho = \sum \rho_i r_i \quad v = \frac{1}{\sum r_i / v_i}$	$\rho = \frac{1}{\sum g_i / \rho_i} \quad v = \sum v_i g_i$
Парциальное давление	$p_i = p r_i$	$p_i = p \frac{R_i g_i}{\sum g_i v_i}$

Теплоёмкость

- Теплоёмкость C – количество теплоты, необходимой для изменения на 1 градус рабочего тела (вещества):

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{Дж/К.}$$

- Различают:
- Удельную теплоёмкость – $c = C/m$, Дж/(кг · К);
- Мольную теплоёмкость – $C_m = C/\nu$, Дж/(моль · К);
- Объемную теплоёмкость – $c' = C/V = c\rho$, Дж/(м³ · К).

Теплоёмкость

- Теплоёмкость газов величина переменная, зависит от температуры:
 - ✓ истинная;
 - ✓ средняя.
- Теплоёмкость газов зависит от протекания процесса:
 - ✓ изохорная;
 - ✓ изобарная.

Теплоёмкость

изохорная

- C_v – удельная изохорная теплоёмкость
- C'_v – объёмная изохорная теплоёмкость
- μC_v – мольная (молярная) изохорная теплоёмкость

изобарная

- C_p – удельная изобарная теплоёмкость
- C'_p – объёмная изобарная теплоёмкость
- μC_p – мольная (молярная) изобарная теплоёмкость

$$c_p - c_v = R$$

$$\mu c_p - \mu c_v = R_\mu = 8,31 \text{ (Дж/моль К)}$$

$$C_v = \mu c_v = \frac{i}{2} R_\mu$$

$$C_p = \mu c_p = \frac{i+2}{2} R_\mu$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

Теплоёмкость

Массовая (удельная) теплоёмкость $c = \frac{\mu \tilde{h}}{\mu}$

Объёмная теплоёмкость $c' = \frac{\mu \tilde{h}}{22,4}$

Связь объёмной и массовой теплоёмкостей $c' = \tilde{h} \rho_{\text{H}}$

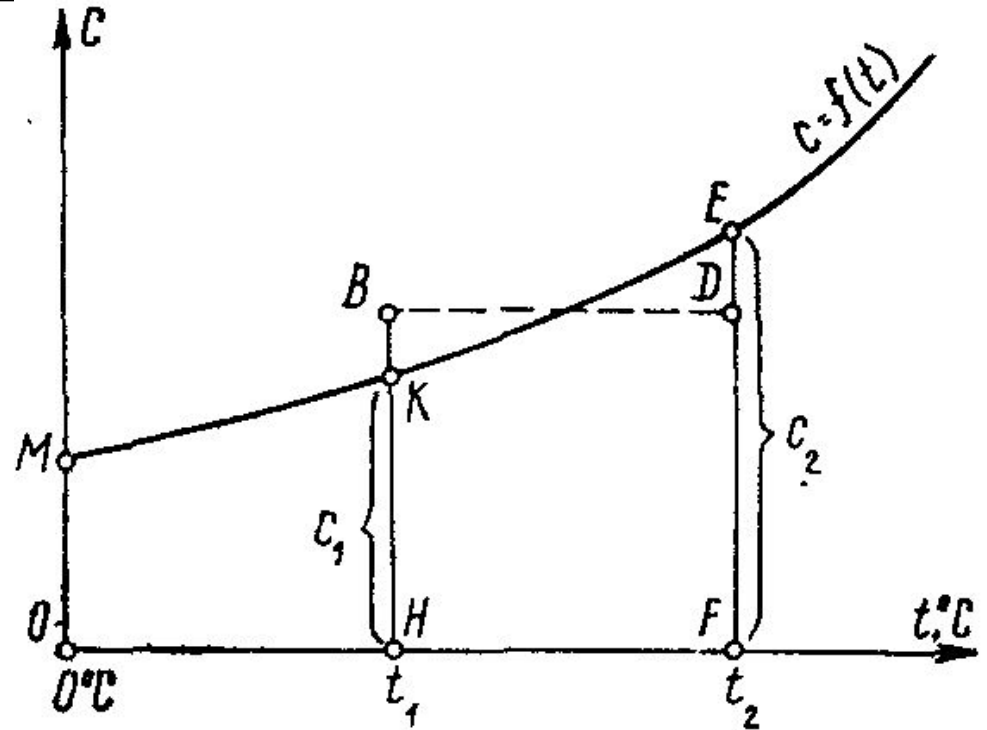
Теплоёмкость

Средняя теплоёмкость

$$c_m = \frac{q}{t_2 - t_1}$$

Истинная теплоёмкость

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



Теплоёмкость

Приближенные значения молярных теплоемкостей при постоянном объеме и постоянном давлении ($c = \text{const}$)

Газы	Теплоемкость в кДж/(кмоль·К)	
	μc_v	μc_p
Одноатомные	12,56	20,93
Двухатомные	20,93	29,31
Трех- и многоатомные	29,31	37,68

IX. ТЕПЛОЕМКОСТЬ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Тем- пера- тура	Мольная теплоемкость в кДж/(кмоль·К)				Массовая теплоемкость в кДж/(кг·К)		Объемная теплоемкость в кДж/(м³·К)	
	$\mu_{ср}$	$\mu_{сv}$	$\mu_{срт}$	$\mu_{свт}$	$c_{рт}$	$c_{вт}$	$c'_{рт}$	$c'_{вт}$
t в °С								
0	35,860	27,545	35,860	27,545	0,8148	0,6259	1,5998	1,2288
100	40,206	31,891	38,112	29,797	0,8658	0,6770	1,7003	1,3293
200	43,689	35,374	40,059	31,744	0,9102	0,7214	1,7373	1,4164
300	46,515	38,200	41,755	33,440	0,9487	0,7599	1,8627	1,4918
400	48,860	40,515	43,250	34,935	0,9826	0,7938	1,9297	1,5587
500	50,815	42,500	44,573	36,258	1,0128	0,8240	1,9887	1,6178
600	52,452	44,137	45,753	37,438	1,0396	0,8508	2,0411	1,6701
700	53,826	45,511	46,813	38,498	1,0639	0,8746	2,0884	1,7174
800	54,977	46,662	47,763	39,448	1,0852	0,8964	2,1311	1,7601
900	55,952	47,637	48,617	40,302	1,1045	0,9157	2,1692	1,7982
1000	56,773	48,458	49,392	41,077	1,1225	0,9332	2,2035	1,8326
1100	57,472	49,157	50,099	41,784	1,1384	0,9496	2,2349	1,8640
1200	58,071	49,756	50,740	42,425	1,1530	0,9638	2,2638	1,8929
1300	58,586	50,271	51,322	43,007	1,1660	0,9772	2,2898	1,9188
1400	59,030	50,715	51,858	43,543	1,1782	0,9893	2,3136	1,9427
1500	59,411	51,096	52,348	44,033	1,1895	1,0006	2,3354	1,9644
1600	59,737	51,422	52,800	44,485	1,1995	1,0107	2,3555	1,9845
1700	60,022	51,707	53,218	44,903	1,2091	1,0203	2,3743	2,0034
1800	60,269	51,954	53,604	45,289	1,2179	1,0291	2,3915	2,0205
1900	60,478	52,163	53,959	45,644	1,2259	1,0371	2,4074	2,0365
2000	60,654	52,339	54,290	45,975	1,2334	1,0446	2,4221	2,0511
2100	60,801	52,486	54,596	46,281	1,2405	1,0517	2,4359	2,0649
2200	60,918	52,603	54,881	46,566	1,2468	1,0580	2,4484	2,0775
2300	61,006	52,691	55,144	46,829	1,2531	1,0639	2,4602	2,0892
2400	61,060	52,745	55,391	47,076	1,2586	1,0697	2,4710	2,1001
2500	61,085	52,770	55,617	47,302	1,2636	1,0748	2,4811	2,1101

уры, причём эта
лица приведены
нических расчётах
ей, а также средних
но из этих таблиц,
е.



Нелинейную зависимость истинной теплоёмкости от температуры представляют обычно уравнением вида

$$c = a + bt + dt^2$$

Средняя теплоёмкость при нелинейной зависимости

$$(c_m)_{t_1}^{t_2} = \frac{c_{m_2} t_2 - c_{m_1} t_1}{t_2 - t_1}$$

Линейная зависимость истинной теплоёмкости от температуры имеет вида

$$c = a + bt$$

Средняя теплоёмкость при изменении температуры от t_1 до t_2

$$c_m = a + \frac{b}{2}(t_1 + t_2)$$

Средняя теплоёмкость при изменении температуры от 0°C до t

$$c_m = a + \frac{b}{2}t$$

4. Интерполяционные формулы
для истинных и средних молярных теплоемкостей газов

Газ	Молярная теплоемкость при $p = \text{const}$ в кДж/(кмоль·К)	
	истинная	средняя
В пределах 0—1000° С		
O ₂	$\mu_{ср} = 29,5802 + 0,0069706t$	$\mu_{срт} = 29,2080 + 0,0040717t$
N ₂	$\mu_{ср} = 28,5372 + 0,0053905t$	$\mu_{срт} = 28,7340 + 0,0023488t$
CO	$\mu_{ср} = 28,7395 + 0,0058862t$	$\mu_{срт} = 28,8563 + 0,0026808t$
Воздух	$\mu_{ср} = 28,7558 + 0,0057208t$	$\mu_{срт} = 28,8270 + 0,0027080t$
H ₂ O	$\mu_{ср} = 32,8367 + 0,0116611t$	$\mu_{срт} = 33,1494 + 0,0052749t$
SO ₂	$\mu_{ср} = 42,8728 + 0,0132043t$	$\mu_{срт} = 40,4386 + 0,0099562t$
В пределах 0—1500° С		
H ₂	$\mu_{ср} = 28,3446 + 0,0031518t$	$\mu_{срт} = 28,7210 + 0,0012008t$
CO ₂	$\mu_{ср} = 41,3597 + 0,0144985t$	$\mu_{срт} = 38,3955 + 0,0105838t$
В пределах 1000—2700° С		
O ₂	$\mu_{ср} = 33,8603 + 0,021951t$	$\mu_{срт} = 31,5731 + 0,0017572t$
N ₂	$\mu_{ср} = 32,7466 + 0,0016517t$	$\mu_{срт} = 29,7815 + 0,0016835t$
CO	$\mu_{ср} = 33,6991 + 0,0013406t$	$\mu_{срт} = 30,4242 + 0,0015579t$
Воздух	$\mu_{ср} = 32,9564 + 0,0017806t$	$\mu_{срт} = 30,1533 + 0,0016973t$
H ₂ O	$\mu_{ср} = 40,2393 + 0,0059854t$	$\mu_{срт} = 34,5118 + 0,0045979t$
В пределах 1500—3000° С		
H ₂	$\mu_{ср} = 31,0079 + 0,0020243t$	$\mu_{срт} = 28,6344 + 0,0014821t$
CO ₂	$\mu_{ср} = 56,8768 + 0,0021738t$	$\mu_{срт} = 48,4534 + 0,0030032t$

5. Интерполяционные формулы
для средних массовых и объемных теплоемкостей газов

Газ	Теплоемкость в кДж/(кг·К)	
	массовая	объемная
В пределах 0—1000° С		
O ₂	$c_{pm} = 0,9127 + 0,00012724t$	$c'_{pm} = 1,3046 + 0,00018183t$
	$c_{vm} = 0,6527 + 0,00012724t$	$c'_{vm} = 0,9337 + 0,00018183t$
N ₂	$c_{pm} = 1,0258 + 0,00008382t$	$c'_{pm} = 1,2833 + 0,00010492t$
	$c_{vm} = 0,7289 + 0,00008382t$	$c'_{vm} = 0,9123 + 0,00010492t$
CO	$c_{pm} = 1,0304 + 0,00009575t$	$c_{pm} = 1,2883 + 0,00011966t$
	$c_{vm} = 0,7335 + 0,00009575t$	$c_{vm} = 0,9173 + 0,00011966t$
Воздух	$c_{pm} = 0,9952 + 0,00009349t$	$c_{pm} = 1,2870 + 0,00012091t$
	$c_{vm} = 0,7084 + 0,00009349t$	$c_{vm} = 0,9161 + 0,00012091t$
H ₂ O	$c_{pm} = 1,8401 + 0,00029278t$	$c_{pm} = 1,4800 + 0,00023551t$
	$c_{vm} = 1,3783 + 0,00029278t$	$c_{vm} = 1,1091 + 0,00023551t$
SO ₂	$c_{pm} = 0,6314 + 0,00015541t$	$c_{pm} = 1,8472 + 0,00004547t$
	$c_{vm} = 0,5016 + 0,00015541t$	$c_{vm} = 1,4763 + 0,00004547t$
В пределах 0—1500° С		
H ₂	$c_{pm} = 14,2494 + 0,00059574t$	$c_{pm} = 1,2803 + 0,00005355t$
	$c_{vm} = 10,1241 + 0,00059574t$	$c_{vm} = 0,9094 + 0,00005355t$
CO ₂	$c_{pm} = 0,8725 + 0,00024053t$	$c_{pm} = 1,7250 + 0,00004756t$
	$c_{vm} = 0,6837 + 0,00024053t$	$c_{vm} = 1,3540 + 0,00004756t$

Теплоёмкость газовой смеси

Массовая теплоёмкость

$$c_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n g_i c_i$$

Объёмная теплоёмкость

$$c'_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i c'_i$$

Мольная теплоёмкость

$$\mu c_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i c_i = \sum_{i=1}^n r_i (\mu c)_i$$

Теплота и работа

- Теплота и работа представляют две формы передачи энергии от одного тела к другому. Общее:
 - Необходимо два тела;
 - Пополняется запас энергии.
- Мерой энергии, передаваемой этими двумя формами передачи энергии от одного тела к другому, является количество теплоты и работы.

Различия

Работа

- Макроскопический процесс;
- Пополняет запас любого вида энергии;

$$dl = p dv$$

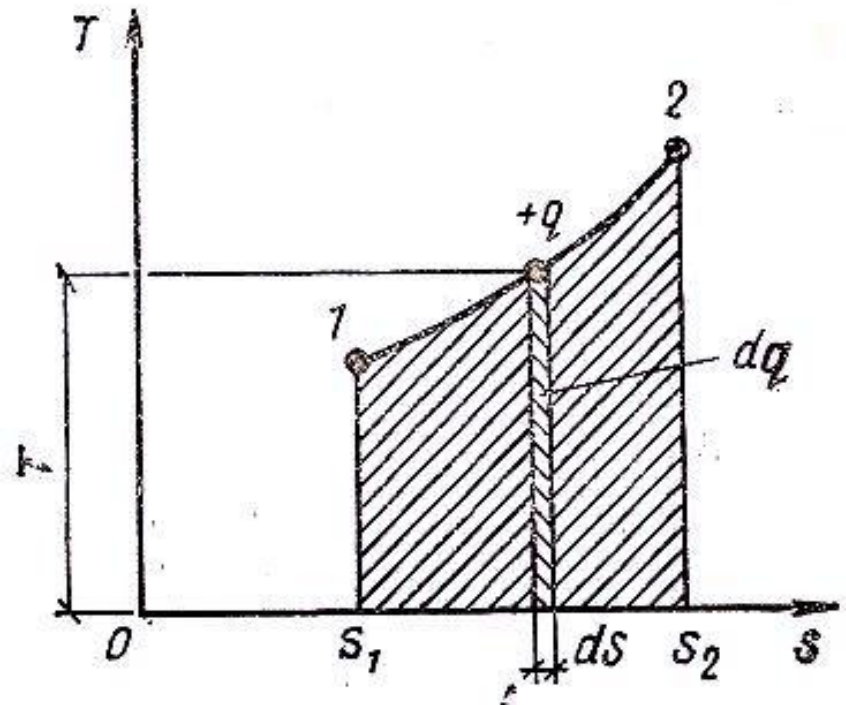
Теплота

- Совокупность микроскопических процессов;
- Пополняет только внутреннюю энергию;

$$dq = T ds$$

T-S диаграмма

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



Эквивалентность теплоты и работы

- Эквивалентность теплоты и работы численно установлена Ю.Майером и У.Томсоном:

$$1 \text{ ккал} = 4,18 \text{ кДж}$$

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:

$$du = c_v dT$$

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1)$$

$$u_M = \sum_{i=1}^n r_i u_{M_i}$$

$$u = \sum_{i=1}^n g_i u_i$$

Энтальпия

□ Тепловая функция: $H = U + pV$

□ Удельная энтальпия: $h = u + pv$

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

$$dh = du + pdv = c_v dT + R dT = c_p dT$$

□ При постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе. Поэтому энтальпию называют теплосодержанием.

□ Изменение энтальпии определяется только начальным и конечным состоянием газа и не зависит от характера процесса.

$$h_M = \sum_{k=1}^n r_k h_{M_k}$$

$$h = \sum_{k=1}^n g_k h_k$$

Энтропия

- Удельная энтропия:

$$ds = \frac{dq}{T}$$

- Энтропия – параметр, изменяющийся от количества переданной теплоты.

$$ds = c \frac{dT}{T} \quad \Delta s = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

- Энтропию нельзя измерить, только рассчитать.