

**Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара**

Біляєва В. В., Губін О. І.

**ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА
Частина I**

**Дніпро
2025**

Рецензенти:

доктор техн. наук, професор Габрінець В. О.

канд. техн. наук, доц. Татарко Л. Г.

Б61 Біляєва В. В., Губін О. І. Технічна термодинаміка. Частина I: Навч. посібник.
Д.: Ліра, 2025. 157 с.

У посібнику викладено основні розділи технічної термодинаміки. Розглянуто основні поняття та визначення, рівняння стану, суміші ідеальних газів. Наведено викладення першого та другого законів термодинаміки, висвітлюється поняття теплоємності та основні термодинамічні процеси ідеальних газів.

Видання призначене для студентів спеціальності «Теплоенергетика» та може бути корисним для інженерів і фахівців у сфері енергетики.

*Рекомендовано до друку вченою радою
механіко-математичного факультету Дніпровського
національного університету імені Олеся Гончара
протокол №9 від 15.04.2025 року*

Навчальне видання

Вікторія Віталіївна Біляєва

Олександр Ігорович Губін

**Технічна термодинаміка
Частина I**

Друкується за авторською редакцією.

Підписано до друку __.03.24. Формат 60x84/16. Папір офсетний.

Друк цифровий. Ум. друк. арк. 2.4. Тираж 25 пр.

Зам. № ____

Друкарня ПП «Ліра ЛТД», вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру серія ДК № 6042 від 26.02.2018 р.

© Біляєва В. В., Губін О. І., 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ Й ВИЗНАЧЕННЯ.....	7
1.1. Предмет і метод термодинаміки.....	7
1.2. Основні поняття й визначення.....	9
1.3. Термодинамічні параметри.....	12
1.4. Основні параметри стану.....	14
РОЗДІЛ 2. РІВНЯННЯ СТАНУ. СУМІШІ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ.....	22
2.1. Рівняння стану в диференціальній формі. Термічні коефіцієнти.....	22
2.2. Рівняння стану ідеального газу.....	26
2.3. Розрахунок густини і питомого об'єму ідеального газу.....	31
2.4. Універсальне рівняння стану ідеального газу.....	32
2.5. Суміші ідеальних газів.....	33
2.6. Реальні гази.....	43
РОЗДІЛ 3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ.....	51
3.1. Еквівалентність теплоти і роботи. Дослід Джоуля.....	51
3.2. Закон збереження і перетворення енергії.....	53
3.3. Внутрішня енергія термодинамічної системи.....	54
3.4. Внутрішня енергія ідеального газу.....	58
3.5. Робота і теплота. Аналітичні вирази для роботи і теплоти процесу.....	59
3.6. p - v -діаграма.....	63
3.7. Взаємодія термодинамічної системи з навколишнім середовищем.....	64

3.8. Аналітичний вираз першого закону термодинаміки.....	65
3.9. Формулювання першого закону термодинаміки.....	68
3.10. Ентальпія.....	68
РОЗДІЛ 4. ТЕПЛОЄМНІСТЬ.....	72
4.1. Основні поняття і визначення. Питомі теплоємності газів.....	72
4.2. Теплоємності при постійних об'ємі й тиску.....	74
4.3. Рівняння Майєра.....	77
4.4. Теплоємність ідеального газу.....	79
4.5. Відношення теплоємностей c_p до c_v	80
4.6. Справжня і середня теплоємності.....	82
4.7. Теплоємність газової суміші.....	88
РОЗДІЛ 5. ОСНОВНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ	91
5.1. Метод дослідження.....	91
5.2. Ізохорний процес.....	92
5.3. Ізобарний процес.....	95
5.4. Ізотермічний процес.....	99
5.5. Адіабатний процес.....	102
5.6. Політропний процес.....	107
РОЗДІЛ 6. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ.....	113
6.1. Сутність другого закону термодинаміки.....	113
6.2. Оборотні та необоротні процеси.....	115
6.3. Кругові термодинамічні процеси (цикли).....	118

6.4. Термічний ККД і холодильний коефіцієнт циклів	121
6.5. Прямий цикл Карно	123
6.6. обернений цикл Карно.....	126
6.7. Математичний вираз другого закону термодинаміки	128
6.8. Ентропія	132
6.9. Зміна ентропії в оборотних і необоротних процесах	133
6.10. Об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки ...	135
6.11. Зміна ентропії ідеального газу.....	136
6.12. Ентропія в адіабатних процесах	137
6.13. Ts -діаграма.....	138
6.14. Процеси ідеального газу в Ts -діаграмі	141
6.15. Цикл Карно в Ts -діаграмі	147
6.16. Середньоінтегральна температура	148
6.17. Визначення термічного ККД циклу через середньоінтегральні температури	151
6.18. Методи порівняння термічних ККД оборотних циклів	152
6.19. Узагальнений цикл Карно	154
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК	156

ВСТУП

Технічна термодинаміка є однією з фундаментальних дисциплін у підготовці фахівців теплоенергетичного профілю. Вона вивчає загальні закономірності енергетичних процесів, які відбуваються у різних термодинамічних системах, що є основою для розрахунку та проектування теплоенергетичних установок. Розуміння основних принципів термодинаміки є необхідним для ефективного використання енергетичних ресурсів та розробки новітніх технологій у сфері енергетики.

Навчальний посібник охоплює ключові розділи технічної термодинаміки. У першому розділі розглядаються основні поняття та визначення, що є відправною точкою для подальшого вивчення дисципліни. Другий розділ присвячений рівнянням стану та аналізу сумішей ідеальних газів, що є важливими для розрахунків газових потоків. Третій розділ містить виклад першого закону термодинаміки, який формулює закон збереження енергії та його застосування в енергетичних процесах. Четвертий розділ висвітлює поняття теплоємності, що є необхідним для аналізу енергетичних характеристик речовин. У п'ятому розділі детально розглядаються основні термодинамічні процеси ідеальних газів, що є основою для розрахунків у теплоенергетиці. Нарешті, шостий розділ присвячений другому закону термодинаміки, який визначає напрямок перебігу теплових процесів та встановлює межі ефективності теплових машин.

Матеріал посібника викладено у логічній послідовності, що дозволяє студентам поступово опанувати основні концепції технічної термодинаміки. Теоретичний матеріал подано у стислому та систематизованому вигляді для зручного засвоєння. Видання призначене для студентів спеціальності «Теплоенергетика» та може бути корисним для інженерів і фахівців у сфері енергетики.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ Й ВИЗНАЧЕННЯ

1.1. Предмет і метод термодинаміки

Історично термодинаміка виникла як наука, яка вивчає перехід теплоти в механічну роботу, що викликалося необхідністю дати теоретичні основи роботи теплових машин.

Сучасна термодинаміка – це наука, що займається вивченням законів взаємного перетворення різних видів енергії. Вона розглядає процеси, що відбуваються в природі, з погляду перетворення енергії в цих процесах.

Термодинаміка на відміну від статистичної фізики не базується на якій-небудь моделі будови речовини й взагалі безпосередньо не пов'язана з уявленням про мікроструктуру речовини, а виходить із загальних законів, отриманих експериментально.

В основу термодинаміки покладено три експериментальні закони й рівняння стану: перший закон (перший початок) термодинаміки – закон збереження й перетворення енергії; другий закон (другий початок) термодинаміки вказує напрямок, в якому протікають природні явища; третій закон (третій початок) термодинаміки стверджує, що абсолютний нуль температури недосяжний.

При вивченні явищ природи використовуються різні методи. Наприклад, можна зробити припущення про будову речовини й на цій основі розробити теорію, можна також побудувати теорію, спираючись на фундаментальні експериментальні закони. Останній підхід використовується в термодинаміці.

Термодинаміка описує велике коло явищ, які спостерігаються в природі й техніці. Але вона не пояснює їх механізму й не дає відповіді на питання, чому процес протікає саме так. Причину процесів, що відбуваються,

розкриває молекулярно-кінетична теорія газів, перед якою термодинаміка має свої переваги й недоліки.

Перевага термодинаміки перед молекулярно-кінетичною теорією полягає в тому, що вона не оперує якими-небудь гіпотезами, тому її висновки так само достовірні, як і закони, на яких вона побудована. Термодинаміка дозволяє встановити, в якому напрямку можуть протікати різні процеси в різних системах. Вона розкриває глибокі зв'язки між властивостями речовини.

Сама по собі термодинаміка не дає яких-небудь відомостей про властивості речовини. Але якщо відомі деякі дані про властивості речовини або системи, то за допомогою термодинамічних методів можна одержати цікаві й важливі висновки.

До недоліків термодинаміки відноситься відсутність наочності й неможливість пояснити з її допомогою причини явищ, що відбуваються. Термодинаміка застосовна до систем, для яких справедливі закони, що лежать у її основі.

У термодинаміці для дослідження процесів використовуються два методи:

- 1) метод кругових процесів (або метод циклів);
- 2) метод характеристичних функцій і геометричних побудов.

Перший метод використовується в технічній термодинаміці. Він дозволяє обґрунтувати другий закон термодинаміки, приводить до поняття абсолютної температури й ентропії для ідеального газу, допомагає довести недосяжність абсолютного нуля температур. Метод циклів вимагає чисто штучних побудов і обхідних шляхів при розв'язанні конкретних задач.

Другий метод розроблений Гіббсом і широко використовується в хімічній термодинаміці.

1.2. Основні поняття й визначення

Об'єктом вивчення термодинаміки є різні термодинамічні системи.

Термодинамічна система – це тіло (сукупність тіл), здатне (здатних) обмінюватися з іншими тілами (між собою) енергією й речовиною.

Термодинамічна система має межі, що відокремлюють її від навколишнього середовища. Межі термодинамічної системи можуть бути як реальними (газ у резервуарі, межа поділу фаз), так і умовними у вигляді контрольної поверхні.

Термодинамічна система, між будь-якими частинами якої немає поверхонь поділу, називається *гомогенною*. Прикладом такої системи є газ.

Термодинамічна система, що складається з окремих частин, розмежованих поверхнями поділу, називається *гетерогенною*. Прикладом такої системи є газ і рідина, що знаходяться у закритій посудині. Однорідна частина гетерогенної системи називається *фазою*.

Термодинамічна система може енергетично взаємодіяти з навколишнім середовищем і з іншими системами, а також обмінюватися з ними речовиною. Залежно від умов взаємодії з іншими системами розрізняють ізольовану, закриту, відкриту й адіабатно ізольовану термодинамічні системи.

Термодинамічна система, яка не може обмінюватися енергією й речовиною з іншими системами, називається *ізольованою*. У такій системі окремі частини (підсистеми) можуть взаємодіяти між собою.

Термодинамічна система називається *закритою*, якщо вона не може обмінюватися речовиною з іншими системами. Термодинамічна система може бути закритою, але маса окремих її частин може змінюватися (наприклад, при фазовому переході «рідина – пар»).

Термодинамічні системи, які можуть обмінюватися речовиною з іншими системами, називаються *відкритими*.

Термодинамічна система, яка не може обмінюватися теплотою з іншими системами (навколишнім середовищем), називається *теплоізолюваною* або *адіабатно ізолюваною*.

Сукупність фізичних властивостей системи в даних умовах називають *термодинамічним станом системи*.

Рівноважним станом термодинамічної системи називається такий стан, який характеризується при постійних зовнішніх умовах незмінністю параметрів у часі й відсутністю в системі потоків. Стан термодинамічної системи, при якому в усіх її частинах температура однакова, називають *термічно рівноважним станом*.

Ізолювана термодинамічна система незалежно від свого початкового стану із часом завжди приходить у стан рівноваги. Ніколи мимовільно вийти з нього система не може. (*Нульовий початок термодинаміки, його перший постулат*)

Експеримент показує, що якщо ізолювані системи A і B приведені до зіткнення, то із часом повна ізолювана система $A+B$ (рис. 1.1) перейде в стан теплової рівноваги.

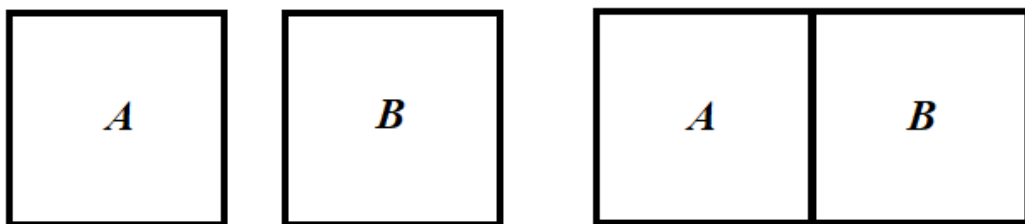


Рисунок 1.1. До поняття теплової рівноваги

У кінцевому стані системи A і B мають однакову температуру. Рівновага системи $A+B$ не порушиться, якщо усунути контакт між системами A і B , а через якийсь час відновити його.

Якщо є три системи A , B і C , причому кожна із систем A і B перебуває в тепловій рівновазі із системою C , то системи A і B перебувають у тепловій рівновазі між собою (*другий постулат нульового початку термодинаміки*).

Стан термодинамічної системи, при якому значення параметрів у всіх її частинах залишаються незмінними в часі завдяки зовнішньому впливу потоків речовини, енергії, імпульсу, заряду й т.п., називається *стаціонарним*. Якщо значення параметрів змінюються в часі, то стан термодинамічної системи називається *нестационарним*.

Будь-яка зміна в термодинамічній системі, пов'язана зі зміною хоча б одного з її параметрів, називається *термодинамічним процесом*. Наприклад, при збільшенні об'єму відбувається процес розширення системи. Зміна стану термодинамічної системи відбувається під дією зовнішніх впливів. Якщо одна система здійснює роботу над іншою системою за допомогою механічних або електричних сил, то взаємодія називається *механічною*. Взаємодія, яка призводить до зміни енергії й відбувається у формі передачі теплоти за допомогою теплопровідності або теплової радіації, називається *тепловою*. Взаємодія, що призводить до зміни енергії й чинена у формі передачі маси, називається *масообмінною*.

Рівноважним процесом називається термодинамічний процес, що являє собою неперервну послідовність рівноважних станів. У такому процесі фізичні параметри змінюються нескінченно повільно, так що система весь час перебуває в рівноважному стані. При цьому всі частини системи мають однакові температуру й тиск.

Нерівноважним процесом називається термодинамічний процес, що являє собою послідовність станів, серед яких не всі є рівноважними. У нерівноважному процесі різні частини системи мають різні температури, тиски, густини, концентрації.

Якщо термодинамічна система виведена зі стану рівноваги й надана сама собі, то через деякий проміжок часу вона знову прийде в стан рівноваги.

Процес переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний називається *релаксацією*, а час переходу в стан рівноваги – *часом релаксації*.

Квазістатичний процес – це процес, який протікає настільки повільно, що в кожен момент часу встигає встановитися рівновага. У ході квазістатичного процесу система й навколишнє середовище в кожний момент часу перебувають у квазірівноважних станах. У такому процесі всі фізичні параметри змінюються нескінченно повільно, так що система увесь час перебуває в рівноважному стані. Також усі частини системи мають однакові температуру й тиск.

Термодинамічний процес, що протікає при постійній температурі системи, називається *ізотермічним*.

Термодинамічний процес, що тече при постійному тиску в системі, називається *ізобарним*.

Термодинамічний процес, що протікає при постійному об'ємі системи, називається *ізохорним*.

Термодинамічний процес, в якому система не обмінюється теплотою з навколишнім середовищем, називається *адіабатним*.

Перетворення теплоти в механічну роботу або навпаки здійснюється звичайно в термодинамічному процесі за допомогою якого-небудь пружного тіла, називаного *робочим*. Воно може бути у твердому, рідкому або газоподібному агрегатному стані, а також складатися із двох або трьох агрегатних станів. Як робоче тіло використовують водяну пару, суміш газів, що утворюються при згорянні палива, повітря й ін.

1.3. Термодинамічні параметри

Фізичні величини, що характеризують стан термодинамічної системи, називаються *термодинамічними параметрами*. Основними параметрами є температура, тиск і питомий об'єм. До них відносяться також внутрішня енергія, ентальпія, ентропія й ін.

Термодинамічні параметри, значення яких не залежать від розмірів і маси системи, називаються *інтенсивними*. Це тиск, температура, питомий і молярний об'єми, питома й молярна внутрішні енергії, питома й молярна ентальпії, питома й молярна ентропії.

Термодинамічні параметри, пропорційні кількості речовини або масі даної термодинамічної системи, називаються *екстенсивними*. До них відносяться об'єм, маса, внутрішня енергія, ентропія, ентальпія та ін.

Питомі (віднесені до одиниці кількості речовини) екстенсивні параметри набувають сенсу інтенсивних параметрів (наприклад, питомий об'єм, питома теплоємність).

Термодинамічний стан системи визначається сукупністю інтенсивних параметрів.

Рівноважний стан термодинамічної системи визначається сукупністю зовнішніх і внутрішніх параметрів.

Зовнішні параметри характеризують розташування (координати) системи в зовнішніх силових полях і її швидкість. *Внутрішні параметри* характеризують досліджувану систему. Наприклад, для газу, що знаходиться в циліндрі, об'єм – це зовнішній параметр (він залежить від розмірів циліндра), а тиск газу на стінки циліндра – внутрішній. Якщо система переходить зі стану *A* у стан *B*, то в процесі переходу змінюються як зовнішні, так і внутрішні параметри.

Якщо термодинамічна система складається з кількох частин, то значення екстенсивної фізичної величини дорівнює сумі значень таких же величин окремих частин системи, тобто екстенсивні фізичні величини мають властивість адитивності.

Термодинамічну систему, рівноважний стан якої цілком визначається значеннями двох незалежних змінних, називають *простою системою* або *простим тілом* (наприклад, гази, пари, рідини й багато твердих тіл, що перебувають у термодинамічній рівновазі). Будь-який інший параметр

простої системи є однозначною функцією двох заданих параметрів. Питомий об'єм речовини однозначно визначається величиною тиску p і температури T :

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

Тому що всі параметри стану рівнозначні з погляду визначення стану речовини, то температуру й тиск речовини можна однозначно визначити зі співвідношень:

$$T = \varphi(v, p), \quad p = \psi(v, T).$$

Таким чином, будь-які три параметри стану (наприклад, p , v і T) простої системи однозначно пов'язані між собою. Рівняння, що пов'язує між собою ці параметри, називається *рівнянням стану даної речовини*. В загальному випадку воно має вигляд

$$F(p, v, T) = 0.$$

Термодинамічні параметри також поділяють на *термічні* й *калоричні властивості (величини)*.

До термічних властивостей відносяться: тиск, об'єм, температура, а також термічні коефіцієнти – ізотермічний коефіцієнт стискальності, коефіцієнт об'ємного розширення й термічний коефіцієнт тиску.

До калоричних властивостей відносяться: ентропія, внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія, ізобарно-ізотермічний потенціал, теплоємність.

1.4. Основні параметри стану

Для визначення фізичних умов, за яких розглядається тіло, і для однозначного визначення його стану вводять характеристики стану тіла – *параметри стану*. Розглянемо основні з них.

Питомий об'єм речовини – це об'єм, займаний одиницею маси даної речовини. Питомий об'єм v пов'язаний з масою речовини m і її об'ємом V співвідношенням

$$v = \frac{V}{m}. \quad (1.1)$$

Його розмірність $\text{м}^3/\text{кг}$.

Густина речовини ρ – це величина, зворотна до питомого об'єму; вона визначає кількість речовини в одиниці об'єму:

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V}. \quad (1.2)$$

Одиниця густини – $\text{кг}/\text{м}^3$. Густина і питомий об'єм залежать від температури й тиску, тобто від термодинамічного стану речовини. Зазвичай в довідниках наводяться їх значення при нормальних фізичних умовах. За нормальні фізичні умови приймають тиск 101325 Па (1 атм) і температуру $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кількість речовини – це фізична величина, що визначається кількістю структурних елементів (атомів, молекул, іонів, електронів). Її одиницею є моль, який дорівнює кількості речовини системи, що містить стільки ж структурних елементів, скільки міститься атомів у вуглеці-12 масою $0,012 \text{ кг}$.

Молярний об'єм – це величина, що визначається відношенням об'єму речовини до його кількості V :

$$v_\mu = \frac{V}{\nu}. \quad (1.3)$$

Його розмірність $\text{м}^3/\text{моль}$.

Молярною масою речовини називають відношення маси речовини до її кількості:

$$\mu = \frac{m}{\nu}. \quad (1.4)$$

Її розмірність $\text{кг}/\text{моль}$.

Зі співвідношень (1.1) – (1.4) можна записати:

$$v_{\mu} = v \cdot \mu = \frac{\mu}{\rho}. \quad (1.5)$$

Тиск – це фізична величина, чисельно рівна відношенню нормальної складової сили до площі, на яку діє ця сила. Одиницею тиску в SI є Па.

Часто доводиться вимірювати тиск висотою h стовпа якої-небудь рідини (води, ртуті й ін.). При цьому

$$p = \rho gh, \text{ або } h = \frac{p}{\rho g}.$$

де g – прискорення вільного падіння.

Тиск $p_{\text{б}}$, створюваний атмосферним повітрям, називається *барометричним (атмосферним)*.

Абсолютним тиском $p_{\text{а}}$ називається тиск, відлічуваний від нуля (абсолютного вакууму) (рис. 1.2).

Надлишковим (манометричним) тиском $p_{\text{м}}$ називається тиск над атмосферним, тобто надлишковий тиск – це різниця між абсолютним і барометричним тисками ($p_{\text{а}} > p_{\text{б}}$):

$$p_{\text{м}} = p_{\text{а}} - p_{\text{б}}. \quad (1.6)$$

Надлишковий тиск не визначає стану речовини й не є параметром стану, оскільки залежить також від стану навколишнього середовища.

Розрідженням (вакуумом) $p_{\text{р}}$ називається різниця між атмосферним тиском і абсолютним тиском того середовища, де вимірюється тиск ($p_{\text{а}} < p_{\text{б}}$):

$$p_{\text{р}} = p_{\text{б}} - p_{\text{а}}. \quad (1.7)$$

Вакуум показує, наскільки тиск газу менше тиску навколишнього середовища.

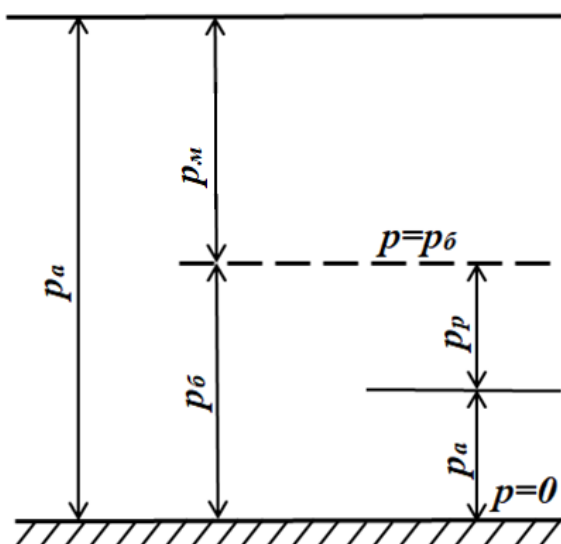


Рисунок 1.2. До вимірювання тиску

Тиск атмосферного повітря вимірюється барометрами, надлишковий тиск – манометрами, а тиск розрідження – вакуумметрами.

У термодинамічних рівняннях завжди використовують значення абсолютного тиску через те, що воно є параметром, який характеризує стан термодинамічної системи.

Молекулярно-кінетична теорія газів дозволяє встановити зв'язок між тиском і кінетичною енергією теплового руху молекул газу. Згідно із цією теорією, яка розглядає ідеальний газ, припускається, що молекули газу рівномірно розподілені в об'ємі й величезна їх кількість знаходиться в хаотичному тепловому русі. Молекули безперервно зтикаються одна з одною й зі стінками посудини, в якій міститься газ. У результаті ударів молекул по стінках створюється тиск газу, нормальний до поверхні стінок і рівномірний у всіх напрямках.

Абсолютний тиск газу визначається за формулою

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{w^2}}{2}, \quad (1.8)$$

де n – концентрація молекул, тобто кількість молекул в одиниці об'єму; m – маса молекули в однорідному газі, для всіх молекул однакова; $w = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w_i^2}$ – середня квадратична швидкість поступального руху молекул; w_i – швидкість i -ї молекули.

Вираз $\frac{mw^2}{2}$ визначає середню кінетичну енергію поступального руху молекул.

З рівняння (1.8) видно, що абсолютний тиск газу чисельно дорівнює двом третинам кінетичної енергії поступального руху молекул, які містяться в одиниці об'єму.

МКТ газів встановлює пряму пропорційність між середньою кінетичною енергією поступального руху молекул і абсолютною температурою

$$\frac{2}{3} \frac{mw^2}{2} = kT, \quad (1.9)$$

де T – абсолютна температура; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана.

Отже, абсолютна температура є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул і відноситься до всієї маси молекул, що рухаються з різними швидкостями.

З рівнянь (1.8) і (1.9) маємо

$$p = nkT. \quad (1.10)$$

Рівняння (1.10) називають *основним рівнянням кінетичної теорії газів*. З нього видно, що тиск p тим більше, чим вище абсолютна температура T і чим більше молекул в одиниці об'єму.

Температура тіла – це міра його нагрятості. Температура визначає напрямок передачі теплоти. Якщо два тіла A і B мають відповідно температури T_1 і T_2 й $T_1 > T_2$, то теплота переходить від тіла A до тіла B . При

цьому температура тіла A зменшується, а тіла B – збільшується. При рівності температур T_1 і T_2 тіла A і B перебувають у тепловій рівновазі, тому мимовільного переходу теплоти між ними не буде.

З погляду МКТ температура – це міра інтенсивності теплового руху молекул, її чисельна величина однозначно пов'язана з величиною середньої кінетичної енергії молекул речовини. Для ідеального газу ця функціональна залежність визначається з рівняння (1.9):

$$T = \frac{2}{3k} \frac{mw^2}{2}. \quad (1.11)$$

Температура T , що визначена таким чином, називається абсолютною.

Отже, у термодинаміці розглядають температуру як середньостатистичну величину, яка характеризує систему, що складається з дуже великої кількості молекул (часток), які перебувають у хаотичному (тепловому) русі. Тому до одиничних молекул поняття температури не застосовне. З (1.11) видно, що значенню $T = 0$ відповідає $w = 0$, тобто при температурі абсолютного нуля тепловий рух молекул відсутній. Ця гранична мінімальна температура називається *абсолютним нулем* і є початком для відліку температур. Абсолютна температура завжди додатна.

Температура, відлічувана від абсолютного нуля, називається *абсолютною*, а шкала температур називається *шкалою Кельвіна*.

Практично вимірювати кінетичну енергію молекул газу безпосередньо неможливо. Тому для вимірювання температури використовують різні непрямі методи. Температура виміряється за допомогою різних термодинамічних пристроїв (термометрів). В їх основу покладене явище залежності від температури якої-небудь властивості речовини (наприклад, теплового розширення, електричного опору, контактної ЕРС, теплового випромінювання та ін.) і по величині зміни цих властивостей судять про зміну температури.

Використання термометрів засноване на тому, що два дотичні тіла з різними температурами через якийсь час приходять до стану теплової

рівноваги й приймають однакову температуру. З досліду відомо, що якщо тіла A і B перебувають у тепловій рівновазі з тілом C , то тіла A , B і C перебувають у тепловій рівновазі між собою $T_A = T_B = T_C$, тобто вони мають однакову температуру. Цей експериментальний факт називається *нульовим початком термодинаміки*. Нульовий початок термодинаміки визначає умову теплової рівноваги. У всіх систем, які перебувають у тепловій рівновазі одна з одною, температури однакові, а в тих, що не перебувають між собою в тепловій рівновазі, – температури різні.

Таким чином, за допомогою термометра можна порівнювати температуру різних тіл, не приводячи їх у безпосереднє зіткнення між собою.

Чисельний відлік температури здійснюється за шкалою температур. За основну одиницю вимірювання температури приймають градус, що має різну величину в різних температурних шкалах. Шкала температур встановлюється шляхом ділення різниці показань термометра у двох довільно обраних постійних температурних точках, названих реперними або опорними, на деяку кількість рівних частин – градусів.

Через те, що вибір реперних точок і ціни ділення шкали довільний, є ряд різних шкал температури. Температура тіла, вимірювана за одною з таких шкал, залежить від природи тіла, що слугує для вимірювання температури. Ця температура називається емпіричною на відміну від абсолютної температури, до поняття якої приводить МКТ.

Застосовуються різні температурні шкали: Цельсія, Фаренгейта, Реомюра, Ранкіна.

За шкалою Цельсія прийняті наступні реперні точки: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура танення льоду, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску.

В якості реперних точок шкали Фаренгейта прийняті: $0\text{ }^{\circ}\text{F}$ – температура суміші рівних частин льоду, води й хлориду амонію; $212\text{ }^{\circ}\text{F}$ – температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску. У шкалі Фаренгейта температура танення льоду дорівнює $32\text{ }^{\circ}\text{F}$. Різниця температур

кипіння води й танення льоду за шкалою Фаренгейта $180\text{ }^{\circ}F$, а за шкалою Цельсія – $100\text{ }^{\circ}C$. Отже, $1\text{ }^{\circ}F$ відповідає $5/9\text{ }^{\circ}C$, а $1\text{ }^{\circ}C$ – $1,8\text{ }^{\circ}F$.

Шкала Реомюра має наступні реперні точки: $0\text{ }^{\circ}R$ – температура танення льоду, $80\text{ }^{\circ}R$ – температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску.

Шкала Ранкіна – це шкала Фаренгейта, відлічена від абсолютного нуля. В ній температура танення льоду відповідає $491,67\text{ }^{\circ}Ra$, а температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску – $671,67\text{ }^{\circ}Ra$.

Найбільш універсальною шкалою температур є абсолютна термодинамічна шкала температур – шкала Кельвіна. Ця шкала побудована на основі другого закону термодинаміки й не залежить від властивостей речовини, яка використовується для вимірювання температури.

У шкалі Кельвіна використовується єдина експериментальна реперна точка – потрійна точка хімічно чистої води (у термодинамічній рівновазі перебувають три агрегатні стани: лід, рідина й пара). Цьому стану відповідає температура $273,16\text{ K}$ ($0,01\text{ }^{\circ}C$). Другою постійною точкою є абсолютний нуль температур (0 K). Кельвін – це одиниця вимірювання температури за термодинамічною температурною шкалою, яка дорівнює $\frac{1}{273,16}$ частині проміжку від абсолютного нуля температури до температури потрійної точки води.

Співвідношення між температурами за шкалами Кельвіна й Цельсія:

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

Для практичних розрахунків приймають

$$T\text{ K} = t\text{ }^{\circ}C + 273.$$

Одиниця для вимірювання температурних проміжків для обох шкал однакова:

$$\Delta T\text{ K} = \Delta t\text{ }^{\circ}C.$$

РОЗДІЛ 2

РІВНЯННЯ СТАНУ. СУМІШІ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

2.1. Рівняння стану в диференціальній формі. Термічні коефіцієнти

Рівнянням стану називається функціональна залежність між параметрами простої термодинамічної системи: тиском p , питомим об'ємом v і температурою T . У неявній формі рівняння стану має вигляд

$$F(p, v, T) = 0. \quad (2.1)$$

З рівняння (2.1) видно, що будь-який з параметрів стану системи є функцією інших її параметрів:

$$p = p(v, T); \quad v = v(p, T); \quad T = T(p, v). \quad (2.2)$$

Рівняння (2.2) у термодинаміці називають *функціями стану*, *термічними параметрами* або *термічними рівняннями стану*.

Рівняння (2.1) має сенс тільки для рівноважних термодинамічних систем, в яких температура й тиск однакові у всіх точках термодинамічної системи. Рівноважні процеси зміни стану термодинамічної системи можна зображувати графічно.

У системі координат p , v і T залежність (2.1) являє собою поверхню, яку називають *поверхнею стану* або *термодинамічною поверхнею*.

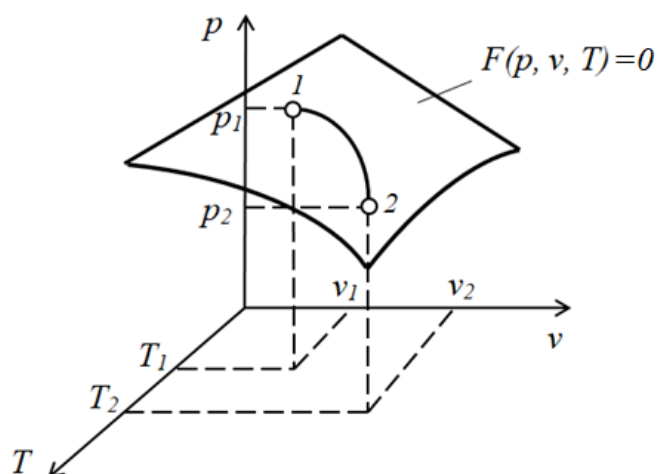


Рисунок 2.1. Термодинамічна поверхня в системі координат p , v і T

Кожному рівноважному стану термодинамічної системи відповідає певна точка на термодинамічній поверхні (рис. 2.1). Лінія 1-2 характеризує зміну параметрів у рівноважному термодинамічному процесі.

Просторова система координат є громіздкою, тому зазвичай використовують плоску систему координат. У термодинаміці широко використовуються діаграми стану речовини з координатами p і v , p і T , T і v та ін. Діаграми стану дозволяють наочно простежити зміну стану даної системи в термодинамічному процесі. Третій параметр можна визначити з рівняння стану. Розглянемо p v -діаграми (рис. 2.2).

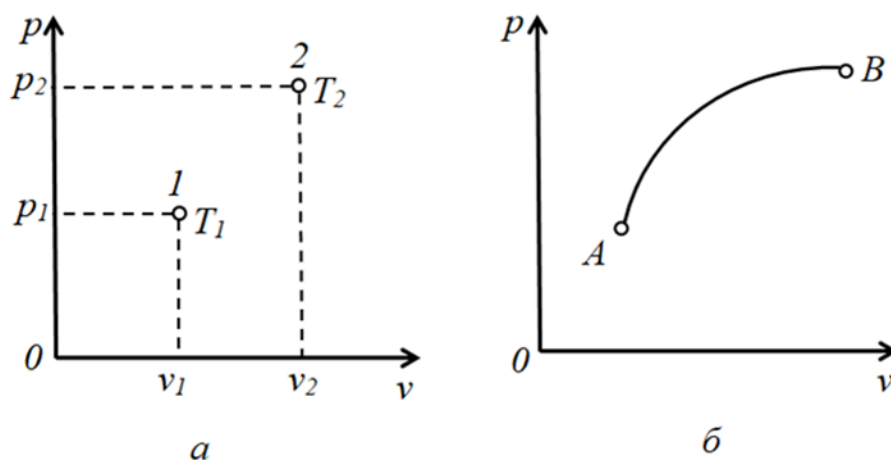


Рисунок 2.2. p v -діаграма:

a – зображення стану; b – термодинамічний процес

На цих діаграмах кожна точка характеризує певний стан. Точка 1 відповідає стану газу з параметрами p_1 , v_1 і T_1 , а точка 2 – з параметрами p_2 , v_2 і T_2 (рис. 2.2, а), рівноважний процес зображується лінією АВ (рис. 2.2, б).

Запишемо рівняння (2.2) у диференціальній формі:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv; \quad (2.3)$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp; \quad (2.4)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv. \quad (2.5)$$

Коефіцієнти перед диференціалами dp , dv і dT називаються *термодинамічними характеристиками робочого тіла*. Із шести часткових похідних у рівняннях (2.3) – (2.5) тільки три мають самостійне значення, а інші три є до них оберненими.

В якості основних обирають похідні $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ і $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, які входять у вирази термічних коефіцієнтів.

Розглянемо рівняння (2.3) при $p = const$, тоді $dp = 0$ й, отже,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv = 0,$$

звідси

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0$$

або

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1. \quad (2.6)$$

Співвідношення (2.6) являє собою *рівняння стану в диференціальній формі*. Воно справедливе при будь-якому конкретному вигляді функціонального зв'язку об'єму, тиску й температури в рівнянні стану.

Рівняння (2.6) дозволяє встановити зв'язок між *термічними коефіцієнтами* α_T , β і γ .

Ізотермічний коефіцієнт стискальності

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (2.7)$$

Він характеризує швидкість зміни об'єму при зміні тиску в умовах постійної температури. Знак мінус вказує на зменшення об'єму з підвищенням тиску й потрібний для того, щоб уникнути від'ємних значень α_T . Для ідеального газу

з використанням рівняння його стану з (2.7) виходить $\alpha_T = \frac{1}{p}$.

Ізобарний коефіцієнт об'ємного розширення

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (2.8)$$

Він характеризує швидкість зміни об'єму при зміні температури в умовах постійного тиску. Для ідеального газу $\beta = \frac{1}{T}$.

Термічний коефіцієнт тиску

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (2.9)$$

Він характеризує швидкість зміни тиску при зміні температури в умовах постійного об'єму. Для ідеального газу $\gamma = \frac{1}{T}$.

Підставляючи вирази для часткових похідних зі співвідношень (2.7) – (2.9) у рівняння (2.6) одержимо

$$\beta = \alpha_T \rho. \quad (2.10)$$

Співвідношення (2.10) при заданому тиску p пов'язує три термічні коефіцієнти α_T, β, γ і дозволяє визначити кожний з них, знаючи два інших. Коефіцієнти α_T і β визначаються експериментально. Термічні коефіцієнти є функціями тиску й температури. Практичне значення термічних коефіцієнтів полягає в тому, що вони використовуються для обчислення тих термодинамічних величин, які важко або неможливо визначити експериментально.

2.2. Рівняння стану ідеального газу

Під *ідеальним газом* у термодинаміці розуміють уявлюваний газ, що складається із пружних молекул, між якими відсутні сили взаємного тяжіння й відштовхування, а об'єм, займаний молекулами, нескінченно малий у порівнянні з об'ємом простору між ними. Таким чином, молекули ідеального газу можна розглядати як матеріальні точки, які не мають об'єму й не взаємодіють одна з одною. Такий газ повністю підпорядковується законам Бойля – Маріотта, Шарля, Гей-Люссака і їх узагальненій формі – рівнянню Клапейрона.

Закони Бойля – Маріотта, Шарля та Гей-Люссака сформульовані в результаті експериментального вивчення процесів у газах при невеликих тисках.

Рівняння Бойля – Маріотта, Гей-Люссака, Шарля та Клапейрона можна одержати також теоретично з основного рівняння кінетичної теорії газів. Множачи його на питомий об'єм v , одержимо

$$pv = nvkT$$

або

$$pv = NkT, \quad (2.11)$$

де $N = nv$ – кількість молекул в одиниці маси.

Перепишемо рівняння (2.11) як

$$\frac{pv}{T} = Nk. \quad (2.12)$$

Так як k і N – константи, то

$$\frac{pv}{T} = const. \quad (2.13)$$

Постійна величина в рівнянні (2.13) не залежить від стану газу, а залежить від властивостей газу і є індивідуальною для кожного газу. Вона віднесена до 1 кг газу, позначається буквою R і називається питомою газовою сталою.

Рівняння (2.13), записане у вигляді

$$pv = RT \quad (2.14)$$

або

$$p = \rho RT$$

називається *термічним рівнянням стану ідеального газу*. Воно однозначно пов'язує між собою параметри газу p , v і T . Рівняння (2.14) вперше отримане Клапейроном і назване його ім'ям. Клапейрон одержав це рівняння з рівнянь Бойля – Маріотта й Гей-Люссака, тому його часто називають об'єднаним законом.

Для довільної кількості ідеального газу рівняння стану має вигляд

$$pV = mRT. \quad (2.15)$$

З рівняння (2.14) можна одержати рівняння Бойля – Маріотта й Шарля.

Закон Бойля – Маріотта встановлює залежність між питомим об'ємом ідеального газу і його тиском при постійній температурі. При $T = const$ з рівняння (2.14) маємо

$$pv = const \quad (2.16)$$

або

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad (2.17)$$

де індекс «1» відноситься до початкового, а індекс «2» – до кінцевого станів газу.

Зі співвідношень (2.16) і (2.17) видно, що при $T = const$ тиск ідеального газу обернено пропорційний його питомому об'єму.

Закон Гей-Люссака встановлює залежність питомого об'єму ідеального газу від його температури при постійному тиску. Нехай $p = const$, тоді з рівняння (2.14) одержимо

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} = const. \quad (2.18)$$

Звідси випливає, що при постійному тиску питомий об'єм ідеального газу змінюється прямо пропорційно зміні його абсолютної температури.

Закон Шарля встановлює залежність тиску ідеального газу від його температури при постійному питомому об'ємі. Розглянемо рівняння (2.14) при $v = const$. Тоді

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = const. \quad (2.19)$$

Тобто, при постійному питомому об'ємі тиск ідеального газу змінюється прямо пропорційно зміні його абсолютної температури.

Фізичний зміст питомої газової сталої. Нехай у циліндрі під поршнем знаходиться 1 кг газу при тиску p і температурі T_1 . Якщо нагріти газ при $p = const$ до температури T_2 , то його об'єм збільшиться від v_1 до v_2 . При цьому поршень підніметься на висоту h (рис. 2.3).

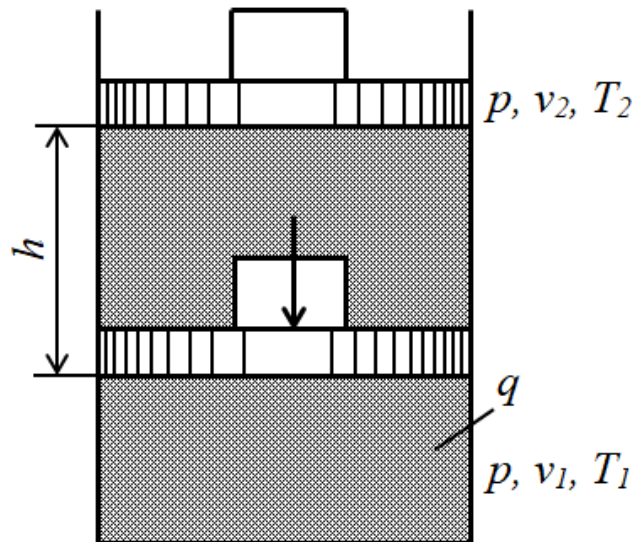


Рисунок 2.3. До встановлення фізичного змісту газової сталюї

Робота, виконана газом,

$$l = pSh, \quad (2.20)$$

де S – площа поршня.

Так як Sh дорівнює збільшенню об'єму $\Delta v = v_2 - v_1$, то

$$l = p(v_2 - v_1). \quad (2.21)$$

Запишемо рівняння для початкового й кінцевого станів газу:

$$pv_1 = RT_1; \quad (2.22)$$

$$pv_2 = RT_2. \quad (2.23)$$

Віднімаючи з рівняння (2.23) рівняння (2.22), отримуємо

$$p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1). \quad (2.24)$$

Звідки з урахуванням формули (2.21) маємо

$$l = R(T_2 - T_1), \quad (2.25)$$

тоді

$$R = \frac{l}{T_2 - T_1}. \quad (2.26)$$

Отже, *питома газова стала* – це робота, виконувана 1 кг газу в процесі при постійному тиску й зміні температури на один градус.

$$\text{Розмірністю газової сталої в SI є } \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

Закон Авогадро: *при однакових фізичних умовах (тиску й температури) у рівних об'ємах різних ідеальних газів міститься однакова кількість молекул.*

Це витікає із МКТ газів. Розглянемо рівні об'єми двох різних ідеальних газів. Нехай у першому об'ємі, заповненому газом 1, знаходиться N_1 молекул цього газу при їх концентрації, рівній n_1 . Аналогічно в другому об'ємі для газу 2 маємо N_2 й n_2 .

Якщо тиск і температура газів ті самі, то з основного рівняння МКТ маємо

$$n_1 kT = n_2 kT,$$

тобто

$$n_1 = n_2. \quad (2.27)$$

Так як об'єми газів однакові, то

$$N_1 = N_2. \quad (2.28)$$

Із закону Авогадро випливає важливий *наслідок*. Так як в рівних об'ємах різних ідеальних газів при однакових фізичних умовах міститься однакова кількість молекул, то там міститься й однакова кількість молів цих газів. Тоді виходить, що при однакових тиску й температурі мольні об'єми всіх ідеальних газів однакові, тобто

$$v_\mu = \text{const} \quad (2.29)$$

або

$$v\mu = const. \quad (2.30)$$

З (2.30) для двох будь-яких ідеальних газів маємо:

$$v_1\mu_1 = v_2\mu_2; \quad (2.31)$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}. \quad (2.32)$$

При нормальних фізичних умовах для всіх ідеальних газів

$$v_{\mu 0} = 22,414 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}. \quad (2.33)$$

За значенням молярного об'єму газу при нормальних фізичних умовах і по його молярній масі можна визначити питомий об'єм і густину газу в цих умовах:

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{22,4}{\mu}. \quad (2.34)$$

2.3. Розрахунок густини і питомого об'єму ідеального газу

Нехай відома густина газу ρ_1 при p_1 і T_1 . Запишемо рівняння стану для цих умов

$$p_1 = \rho_1 RT_1 \quad (2.35)$$

Для будь-яких довільних значень p і T маємо

$$p = \rho RT \quad (2.36)$$

Розділивши рівняння (2.36) на (2.35), дістанемо

$$\frac{p}{p_1} = \frac{\rho T}{\rho_1 T_1}.$$

Звідки

$$\rho = \rho_1 \frac{pT_1}{p_1T}. \quad (2.37)$$

Переходячи в (2.37) до питомих об'ємів, одержимо

$$v = v_1 \frac{p_1T}{pT_1}. \quad (2.38)$$

Рівняння (2.37) і (2.38) дозволяють обчислити значення ρ і v різних газів для будь-яких заданих температур і тисків, якщо відомі значення v_1 і ρ_1 при p_1 і T_1 .

2.4. Універсальне рівняння стану ідеального газу

Рівняння Клапейрона приймає універсальну форму, якщо газову сталу віднести не до 1 кг, а до 1 кмоль газу.

Множачи обидві частини рівняння (2.14) на молярну масу, отримаємо

$$pv\mu = \mu RT \quad (2.39)$$

або

$$pv_\mu = R_0T, \quad (2.40)$$

звідки

$$R_0 = \frac{pv_\mu}{T}, \quad (2.41)$$

Так як за законом Авогадро мольні об'єми всіх ідеальних газів при певних тиску й температурі однакові, то $R_0 = \mu R$ має однакоє постійне значення для всіх газів. Ця величина називається *універсальною газовою сталою*.

Підставляючи в рівняння (2.41) значення p_0 , T_0 і $v_{\mu 0}$, знаходимо

$$R_0 = 8314,47 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

З урахуванням значення R_0 рівняння стану для 1 кмоля ідеального газу має вигляд

$$pv_\mu = 8314,47T. \quad (2.42)$$

Рівняння стану для довільної кількості речовини

$$pV = \nu R_0 T.$$

Рівняння (2.42) є найбільш загальним для ідеальних газів і називається рівнянням Клапейрона – Менделєєва. Воно пов'язує три закони ідеальних газів (Бойля – Маріотта, Гей-Люссака й Авогадро) і включає універсальну газову сталу, що не залежить від природи газу.

Знаючи R_0 , можна визначити питому газову сталу

$$R = \frac{R_0}{\mu}. \quad (2.43)$$

Універсальна газова стала за фізичним змістом є робота розширення 1 кмоля ідеального газу в процесі, що протікає при постійному тиску й зміні температури на 1 градус.

2.5. Суміші ідеальних газів

У термодинаміці доводиться працювати як із чистими газами, так і з газовими сумішами. Прикладами газових сумішей є: атмосферне повітря, що складається з азоту, кисню, водяної пари й одноатомних газів; продукти згоряння палив, що містять вуглекислий газ, азот, водяну пару й ін.; природний газ, що включає метан та інші вуглеводні, вуглекислоту, окис вуглецю й ін.

У термодинаміці вивчають газові суміші, що представляють собою механічну суміш різних газів, між якими відсутні хімічні реакції, тобто газові суміші, що не змінюють свого складу. Кожний газ, що входить у газову

суміш, займає весь об'єм, наданий суміші, та має температуру, рівну температурі суміші.

Тиск p_i i -го компонента газової суміші, який він мав би, займаючи самостійно весь об'єм суміші й маючи температуру суміші, називається *парціальним*.

Нехай кожний газ, що входить у суміш, підпорядковується рівнянню Клапейрона

$$p_i V = m_i R_i T, \quad (2.44)$$

тоді для газової суміші масою m можна записати рівняння стану у вигляді

$$pV = mRT, \quad (2.45)$$

де $R = \frac{R_0}{\mu}$ і μ – відповідно газова стала й молярна маса суміші.

Рівняння стану для 1 кг суміші газів має вигляд

$$pv = RT$$

або

$$p = \rho RT, \quad (2.46)$$

де v і ρ – відповідно питомий об'єм і густина суміші.

Газова стала і середня молярна маса суміші залежать від її складу і для однієї й тієї ж газової суміші приймають різні значення при зміні складу. Тому задачею розрахунку газової суміші є визначення: газової сталої або середньої молярної маси суміші, парціальних тисків компонентів суміші, густини або питомого об'єму суміші.

Закон Дальтона: при постійній температурі повний тиск суміші кількох газів дорівнює сумі їх парціальних тисків

$$p = \sum_{i=1}^N p_i, \quad (2.47)$$

де N – кількість компонентів газової суміші.

Рівняння Дальтона можна одержати теоретично із МКТ газів. Нехай в 1 м^3 суміші міститься n_1, n_2, \dots, n_N молекул різних газів при однаковій температурі у всій її масі. Тоді парціальні тиски компонентів суміші

$$p_i = n_i kT,$$

а тиск суміші газів

$$p = nkT, \quad (2.48)$$

де n – загальна кількість молекул в 1 м^3 суміші газів. Враховуючи, що

$$n = \sum_{i=1}^N n_i, \text{ з (2.48) отримаємо}$$

$$p = kT \sum_{i=1}^N n_i = \sum_{i=1}^N n_i kT = \sum_{i=1}^N p_i. \quad (2.49)$$

Закон Дальтона справедливий для ідеальних газів. Чим вище тиск суміші, тобто чим далі вона від ідеального газу, тим більші відхилення від закону Дальтона спостерігаються в поведінці газової суміші.

Способи задання суміші газів. Газова суміш може бути задана масовими, об'ємними та мольними частками.

Газова суміш, задана масовим складом, характеризується масовими частками. Масовою часткою називається відношення маси i -го газу до загальної маси суміші:

$$g_i = \frac{m_i}{m}. \quad (2.50)$$

Маса газової суміші дорівнює сумі мас усіх вхідних в неї газів:

$$m = \sum_{i=1}^N m_i, \quad (2.51)$$

Визначимо суму масових часток компонентів суміші:

$$\sum_{i=1}^N g_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{m} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N m_i = 1, \quad (2.52)$$

тобто сума масових часток газів, що входять у газову суміш, дорівнює 1.

Газова суміш, задана об'ємним складом, характеризується об'ємними частками. Об'ємна частка кожного газу виражається відношенням

$$r_i = \frac{V_i}{V}. \quad (2.53)$$

де – V_i парціальний (приведений) об'єм i -го газу; V – об'єм суміші газів.

Парціальним об'ємом i -го компонента газової суміші називають об'єм, який займав би цей газ при температурі й тиску суміші.

Парціальний об'єм кожного газу визначається за законом Бойля – Маріотта. При постійній температурі

$$pV_i = p_iV. \quad (2.54)$$

Звідки

$$V_i = \frac{p_iV}{p}. \quad (2.55)$$

Додавши парціальні об'єми всіх компонентів суміші, одержимо

$$\sum_{i=1}^N V_i = \sum_{i=1}^N \frac{p_iV}{p} = \frac{V}{p} \sum_{i=1}^N p_i = V, \quad (2.56)$$

тобто сума парціальних об'ємів газів, що складають суміш, дорівнює об'єму суміші (*закон Амага*).

Сума об'ємних часток компонентів суміші дорівнює 1:

$$\sum_{i=1}^N r_i = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N V_i = 1. \quad (2.57)$$

Газова суміш, задана мольним складом, характеризується мольними частками. Мольною часткою називається відношення кількості молей i -го газу до загальної кількості молів газової суміші:

$$y_i = \frac{V_i}{V}. \quad (2.58)$$

Сума молів усіх компонентів газової суміші дорівнює загальній кількості молів суміші:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i = \nu. \quad (2.59)$$

Сума мольних часток компонентів суміші дорівнює 1:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N \frac{\nu_i}{\nu} = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \nu_i = 1. \quad (2.60)$$

Зв'язки між різними складами. Отримаємо співвідношення між мольними та масовими частками компонентів суміші. Виразимо маси компонентів через кількість їх молів

$$m_i = \mu_i \nu_i. \quad (2.61)$$

Аналогічну формулу запишемо для маси суміші

$$m = \mu \nu. \quad (2.62)$$

Розділивши (2.61) на (2.62), одержимо

$$\frac{m_i}{m} = \frac{\mu_i \nu_i}{\mu \nu},$$

звідки, з урахуванням (2.50) і (2.58), маємо

$$g_i = \frac{\mu_i}{\mu} y_i. \quad (2.63)$$

Отримаємо вираз молярної маси суміші через молярні частки компонентів. Додаючи рівняння (2.61) для всіх газів суміші, маємо

$$\sum_{i=1}^N m_i = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i. \quad (2.64)$$

Тоді, з урахуванням (2.51) і (2.62), рівняння (2.64) запишемо у вигляді

$$\mu V = \sum_{i=1}^N \mu_i v_i. \quad (2.65)$$

Розділивши обидві частини (2.65) на V , одержимо

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i \frac{v_i}{V} = \sum_{i=1}^N \mu_i y_i. \quad (2.66)$$

Покажемо, що задання суміші мольними частками рівнозначно її заданню об'ємними частками. Так як за законом Авогадро при однакових тиску й температурі мольні об'єми газів однакові, то можна записати:

для i -го газу

$$V_i = v_\mu v_i; \quad (2.67)$$

для всієї газової суміші

$$V = v_\mu V. \quad (2.68)$$

Розділивши рівняння (2.67) на рівняння (2.68), отримаємо

$$\frac{V_i}{V} = \frac{v_i}{v} \quad (2.69)$$

або

$$r_i = y_i, \quad (2.70)$$

тобто об'ємний склад суміші однаковий з мольним складом.

Одержимо співвідношення між масовими й об'ємними частками. З урахуванням рівності (2.70), вираз (2.63) перепишемо у вигляді

$$g_i = \frac{\mu_i}{\mu} r_i. \quad (2.71)$$

На основі закону Авогадро можна записати:

$$\frac{\mu_i}{\mu} = \frac{R}{R_i} = \frac{v}{v_i} = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (2.72)$$

Зі співвідношень (2.71) і (2.72) одержуємо:

$$g_i = \frac{R}{R_i} r_i = \frac{v}{v_i} r_i = \frac{\rho_i}{\rho} r_i; \quad (2.73)$$

$$r_i = \frac{\mu}{\mu_i} g_i = \frac{R_i}{R} g_i = \frac{v_i}{v} g_i = \frac{\rho}{\rho_i} g_i.$$

Газова стала суміші. Нехай газова суміш задана масовим складом. Додамо рівняння Клапейрона (2.44) для всіх компонентів суміші

$$V \sum_{i=1}^N p_i = T \sum_{i=1}^N m_i R_i. \quad (2.74)$$

З урахуванням закону Дальтона рівняння (2.74) запишемо як

$$pV = T \sum_{i=1}^N m_i R_i. \quad (2.75)$$

Порівнюючи рівняння (2.45) і (2.75), отримаємо

$$mR = \sum_{i=1}^N m_i R_i$$

або

$$R = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{m} R_i = \sum_{i=1}^N g_i R_i. \quad (2.76)$$

Звідси видно, що газова стала суміші залежить від газових сталих окремих газів і масового складу суміші.

Газова стала суміші газів дорівнює сумі добутків масових часток компонентів на їх газові сталі.

Підставляючи у вираз (2.76) $R_i = \frac{R_0}{\mu_i}$, знаходимо

$$R = R_0 \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\mu_i}. \quad (2.77)$$

Якщо суміш задана об'ємним складом, то підсумовуючи вирази для масових часток (2.73) за всіма компонентами суміші, одержимо

$$R \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{R_i} = 1.$$

Звідси

$$R = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{r_i}{R_i}}. \quad (2.78)$$

Середня молярна маса суміші. Нехай газова суміш задана масовим складом. Тоді, підставляючи у формулу $\mu = \frac{R_0}{R}$ вираз (2.77), маємо

$$\mu = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\mu_i}}. \quad (2.79)$$

Якщо газова суміш задана об'ємним складом, то, переписуючи формулу (2.66) з урахуванням рівності (2.70), отримаємо

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i r_i. \quad (2.80)$$

Середня молярна маса газової суміші дорівнює сумі добутків об'ємних часток компонентів на їх молярні маси.

Підставляючи у вираз (2.80) $\mu_i = \frac{R_0}{R_i}$, знаходимо

$$\mu = R_0 \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{R_i}. \quad (2.81)$$

Густина газової суміші. За визначенням вона дорівнює відношенню маси суміші до займаного об'єму:

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (2.82)$$

Якщо відомі густини компонентів газової суміші ρ_i , то масу i -го газу можна визначити за формулою

$$m_i = \rho_i V_i. \quad (2.83)$$

Тоді сумарна маса суміші газів

$$m = \sum_{i=1}^N m_i = \sum_{i=1}^N \rho_i V_i. \quad (2.84)$$

Підставляючи вираз (2.84) у формулу (2.82), одержуємо

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \frac{V_i}{V} = \sum_{i=1}^N \rho_i r_i. \quad (2.85)$$

Звідси видно, що густина газової суміші дорівнює сумі добутків об'ємних часток складових газів та їх густин.

З урахуванням закону Амага формулу (2.82) можна записати у вигляді

$$\rho = \frac{m}{\sum_{i=1}^N V_i}.$$

Підставивши сюди V_i з рівняння (2.83), отримаємо

$$\rho = \frac{m}{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\rho_i}}. \quad (2.86)$$

Формула (2.86) дозволяє визначити густину газової суміші, якщо відомі масові частки компонентів суміші та їх густини.

Питомий об'єм газової суміші. Питомий об'єм і густина газу пов'язані залежністю

$$v = \frac{1}{\rho}.$$

Якщо газова суміш задана об'ємним складом, то її питомий об'єм

$$v = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \rho_i r_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{r_i}{v_i}}. \quad (2.87)$$

Питомий об'єм газової суміші, заданої масовими частками компонентів,

$$v = \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\rho_i} = \sum_{i=1}^N v_i g_i. \quad (2.88)$$

Формули (2.87) і (2.88) дають можливість обчислити питомий об'єм газової суміші, якщо відомі об'ємні або масові частки компонентів суміші, а також їх густини (питомі об'єми).

Парціальні тиски. Для суміші, заданої об'ємним складом, з рівняння (2.54) маємо

$$p_i = p \frac{V_i}{V} = p r_i. \quad (2.89)$$

Тобто, парціальний тиск i -го компонента дорівнює добутку загального тиску газової суміші на його об'ємну частку.

Для суміші, заданої масовим складом, розділимо рівняння (2.44) на рівняння (2.45):

$$\frac{p_i}{p} = \frac{m_i}{m} \frac{R_i}{R}.$$

Звідки

$$p_i = p g_i \frac{R_i}{R} = p g_i \frac{\mu}{\mu_i}. \quad (2.90)$$

Звідси видно, що якщо заданий масовий склад, то для розрахунку парціальних тисків необхідно знати газову сталу суміші або її середню молярну масу.

2.6. Реальні гази

Рівняння стану ідеального газу було отримане в припущенні, що молекули є пружними кульками, рух яких підпорядковується законам Ньютона, між ними відсутні сили взаємодії, а об'єм, займаний молекулами, незначний у порівнянні з об'ємом газу. Але в природі ідеальних газів не існує. Гази, застосовувані в техніці, – це реальні гази. Вони складаються з молекул скінченного об'єму, які зв'язані між собою силами взаємодії. Залежно від умов реальні гази можуть переходити в рідкий або твердий стан. Сили взаємодії дуже великі у твердих і рідких тіл та достатньо великі у газів, близьких до переходу з газоподібного в рідкий стан.

Відмінність властивостей реального газу від ідеального збільшується зі зниженням температури й підвищенням тиску. Для характеристики відмінності термічних властивостей реального газу від властивостей ідеального газу застосовують *коефіцієнт стискальності*

$$z = \frac{pv}{RT}. \quad (2.91)$$

При будь-яких тисках і температурах коефіцієнт стискальності ідеального газу дорівнює 1. Для реальних газів коефіцієнт стискальності z може приймати значення більше й менше одиниці залежно від тиску, температури й фізичних властивостей газу. Відмінність властивостей реальних газів від ідеального особливо помітна при розгляді залежності z від p при $T = const$.

У техніці часто доводиться мати справу з різними технологічними процесами, в яких робочим тілом є реальні гази, але умови їх протікання такі, що дозволяють застосувати для розрахунку параметрів системи рівняння стану ідеального газу. Аналіз розрахункових і дослідних даних показує, що рівняння Клапейрона – Менделєєва досить добре описує поведінку реальних газів при високих температурах і низьких тисках, причому, чим вище температура, тим для більшого діапазону тисків справедливе це рівняння.

Часто рівняння стану ідеального газу застосовується при розрахунках параметрів робочих тіл реактивних двигунів, газотурбінних установок, поршневих двигунів внутрішнього згорання. Робочі тіла в цих двигунах мають тиск $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$ Па і температуру 1500 – 4000 К.

Основні вимоги, яким повинне задовольняти рівняння стану реальних газів:

1. При його виведенні необхідно відкинути припущення про невзаємодію окремих молекул, що представляють собою кульки, які не мають власного об'єму.

2. Рівняння стану реального газу повинне описувати дослідні вихідні дані для p, v, T ; у граничному випадку при $p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty$ переходити в рівняння стану ідеального газу; задовольняти критичним умовам; достовірно описувати експериментальні дані за калоричними властивостями (ентальпією, теплоємністю); відображати всі характерні закономірності й особливості термодинамічної поведінки речовин.

Рівняння стану, що не задовольняють цим вимогам, є малоефективними для комплексного опису всіх властивостей реальних газів. Рівняння стану реальних газів можна одержати або теоретично на основі уявлень про структуру газу, або шляхом обробки експериментальних залежностей між p, v, T .

Існує більше 150 рівнянь стану реальних газів. Але жодне з них не є достатньо загальним і точним. Більшість із цих рівнянь описує тільки експериментальні дані, прийняті за основу при їх складанні, і не допускає екстраполяції за межі області експерименту.

Багато емпіричних рівнянь стану навіть у межах області їх застосовності незадовільно описують калоричні властивості реального газу, пов'язані з термічними параметрами диференціальними співвідношеннями.

Найбільш простим з рівнянь стану і таким, що якісно правильно описує основні закономірності поведження реальних газів навіть при переході їх у рідкий стан, є *рівняння Ван дер Ваальса*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (2.92)$$

де a і b – постійні величини, що залежать від природи газу. При $a = b = 0$ рівняння (2.92) переходить у рівняння стану ідеального газу. Рівняння (2.92) отримане на основі кінетичної теорії газів, враховуючи об'єм самих молекул і сили взаємодії між ними. Стала b враховує зменшення об'єму, в якому рухаються молекули реального газу, і є мінімальним об'ємом, до якого можна стиснути 1 кг газу (нестисливий об'єм). Різниця $v - b$ являє собою вільний об'єм, в якому можуть рухатися молекули газу. Відношення $\frac{a}{v^2}$ – це додатковий тиск, обумовлений силами взаємодії між молекулами реальних газів. Сили взаємодії діють у тому ж напрямку, що й зовнішній тиск. Ці сили залежать від відстані між молекулами, а отже, від кількості молекул, що знаходяться в одиниці об'єму, тобто від густини газу. Величина $\frac{a}{v^2}$ називається внутрішнім тиском. Для рідин внутрішній тиск має дуже великі значення, а для газів він невеликий і залежить від тиску та температури газу. Тому зовнішній тиск, під яким перебуває рідина, практично не здійснює впливу на її об'єм. Через малість $\frac{a}{v^2}$ для газів зовнішній тиск легко змінює їх об'єм.

Критична точка, позначувана на діаграмах K , характеризує критичний стан речовини. Параметри речовини в цьому стані називаються критичними й позначаються $p_{кр}$, $v_{кр}$ і $T_{кр}$. Критична точка є верхньою межею двофазної області, де можливе рівноважне співіснування рідини і пари. У точці K властивості обох фаз стають тотожними.

Критична температура – це максимальна можлива температура рідини і її насиченої пари. При температурах вище критичної можливе існування тільки перегрітої пари. Поняття критичної температури було введене Д. І. Менделєєвим. Досліджуючи залежність поверхневого натягу рідини від температури, він установив, що існує така температура, при якій для даної рідини поверхневий натяг стає рівним нулю, зникає меніск рідини та відмінність між рідиною і її насиченою парою. Стисненням газ можна перевести в рідкий стан тільки в тому випадку, якщо його температура стане нижче критичної, тобто спочатку необхідно охолодити газ до температури $T < T_{кр}$.

Критичні параметри визначаються з наступних умов:

1. Ізобара, що проходить через точку K , збігається з дотичною до ізотерми в цій точці. При цьому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (2.93)$$

2. Так як точка K є точкою перегину ізотерми, то

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = 0. \quad (2.94)$$

Запишемо рівняння (2.92) як

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.95)$$

і знайдемо похідні:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}; \quad (2.96)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}. \quad (2.97)$$

Підставляючи отримані вирази (2.96), (2.97) для похідних у рівняння (2.93), (2.94), одержимо:

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{(v_{\text{кр}} - b)^2} = \frac{2a}{v_{\text{кр}}^3}; \quad (2.98)$$

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{(v_{\text{кр}} - b)^2} = \frac{3a}{v_{\text{кр}}^4}(v_{\text{кр}} - b). \quad (2.99)$$

Дорівнюючи праві частини рівнянь (2.98) і (2.99), маємо

$$3(v_{\text{кр}} - b) = 2v_{\text{кр}}, \quad (2.100)$$

звідки

$$v_{\text{кр}} = 3b. \quad (2.101)$$

Підставляючи в рівняння (2.98) отриманий вираз для $v_{\text{кр}}$, знаходимо критичну температуру

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}. \quad (2.102)$$

Використовуючи вирази для $v_{\text{кр}}$ і $T_{\text{кр}}$, з рівняння (2.95) знаходимо критичний тиск

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.103)$$

Зі співвідношень (2.102) та (2.103) можна виразити сталі a і b через критичні параметри:

$$a = \frac{27R^2T_{\text{кр}}^2}{64p_{\text{кр}}}; \quad (2.104)$$

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}}. \quad (2.105)$$

Співвідношення (2.104), (2.105) мають важливе практичне значення тому що дають можливість, використовуючи експериментальні величини $p_{кр}$ і $T_{кр}$, розрахувати сталі a і b та записати наближене рівняння стану реального газу.

Зі співвідношень (2.101), (2.102) і (2.103) також можна одержати

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_{кр} v_{кр}}{T_{кр}}, \quad (2.106)$$

Звідки критичний коефіцієнт стискальності

$$z_{кр} = \frac{p_{кр} v_{кр}}{RT_{кр}} = \frac{3}{8}. \quad (2.107)$$

Як видно, величина $z_{кр}$ постійна і не залежить ні від значень критичних параметрів, ні від величин сталих a і b . Значення (2.106), отримане на основі рівняння Ван дер Ваальса, суттєво відрізняється від експериментальних значень. Таким чином, у критичній точці спостерігається відхилення від рівняння Ван дер Ваальса, яке, все-таки, в цих умовах є більш точним, ніж рівняння стану ідеального газу.

Критичні стани є фізично подібними для всіх речовин. Тому параметри речовини в критичному стані $p_{кр}$, $v_{кр}$, $T_{кр}$ приймаються за основу порівняння термодинамічних властивостей газів і рідин. Параметри речовини, віднесені до відповідних параметрів критичного стану, називаються *приведеними*:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}} \text{ – приведений тиск; } \tau = \frac{T}{T_{кр}} \text{ – приведена температура; } \varphi = \frac{v}{v_{кр}} \text{ –}$$

приведений питомий об'єм.

Приведені параметри дозволяють записати рівняння стану реальних газів у вигляді $f(\pi, \varphi, \tau) = 0$. Це рівняння називається *приведеним рівнянням стану реального газу*.

Параметри π , φ і τ для всіх речовин у критичній точці мають одне й те саме значення, що дорівнює одиниці.

Стани кількох речовин, в яких вони мають однакові приведені параметри π , φ і τ , називаються *відповідними станами*. Так як у критичних точках всі приведені параметри дорівнюють одиниці, то критичні стани всіх речовин є відповідними.

Закон відповідних станів: якщо кілька речовин, що задовольняють одному й тому самому приведеному рівнянню стану, мають які-небудь два однакові приведені параметри, то і третій приведений параметр у них буде однаковий.

Запишемо *приведене рівняння Ван дер Ваальса*. Для цього підставимо у рівняння (2.92) замість p , v , T відповідно $\pi p_{\text{кр}}$, $\varphi v_{\text{кр}}$, $\tau T_{\text{кр}}$ і замість a , b , R – вирази (2.104) – (2.106). Тоді одержимо

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (2.108)$$

У рівнянні (2.108) містяться тільки безрозмірні параметри π , φ , τ і числові коефіцієнти, тобто воно не має ніяких величин, що залежать від індивідуальних властивостей речовини. Його можна застосовувати для будь-якої речовини, стан якої підпорядковується рівнянню Ван дер Ваальса.

Речовини, що підпорядковуються закону відповідних станів і задовольняють одному й тому самому приведеному рівнянню стану, називаються *термодинамічно подібними*. Термодинамічна подоба дозволяє судити про властивості однієї речовини, якщо відомі властивості іншої.

Для термодинамічно подібних речовин можна побудувати єдину $z\pi$ -діаграму. Така діаграма будується за експериментальними даними. Побудувавши $z\pi$ -діаграму для однієї з добре вивчених речовин, можна визначити невідомі властивості іншої термодинамічно подібної до неї речовини, навіть не знаючи конкретного вигляду приведеного рівняння

стану. Наприклад, визначення питомого об'єму маловивченої речовини при температурі T і тиску p здійснюється в такий спосіб. За критичними параметрами речовини розраховують значення приведених параметрів π і τ . Потім за $z\pi$ -діаграмою визначається коефіцієнт стискальності z . Значення питомого об'єму розраховують за формулою

$$v = z \cdot \frac{RT}{p}.$$

Для багатьох речовин закон відповідних станів виконується наближено. Тому точність розрахунків, заснованих на термодинамічній подібності речовин зазвичай не перевищує 10 – 15%.

РОЗДІЛ 3

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

3.1. Еквівалентність теплоти і роботи. Дослід Джоуля

Перший закон термодинаміки, що встановлює принцип еквівалентності теплоти і роботи, є окремим випадком загального закону збереження та перетворення енергії застосовно до теплових процесів, які протікають у термодинамічних системах. Згідно із цим законом, в ізольованій термодинамічній системі сума всіх видів енергії постійна. При цьому теплота і робота, взаємно перетворюючись, увесь час знаходяться між собою в одному й тому самому кількісному співвідношенні. Експериментально це було показано Джоулем на установці, принципова схема якої наведена на рис. 3.1.

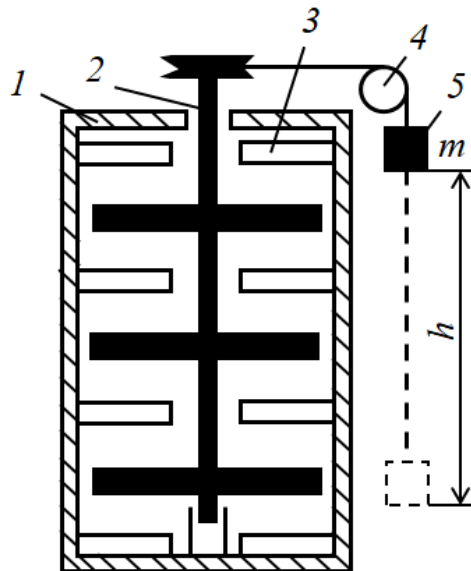


Рисунок 3.1. Принципова схема установки Джоуля

Установка складалася з теплоізолюваної мідної посудини 1, мішалки 2, блоку 4 і вантажу 5 масою m , зв'язаного з мішалкою тросом, перекинутим через блок 4. На мішалці й внутрішніх стінках посудини були закріплені лопатки 3. Посудина заповнювалася водою, маса якої була заздалегідь відомою. Вантаж використовувався для приводу обертання мішалки. При цьому, опускаючись на висоту h , він виконував роботу $L = mgh$, що дорівнює зменшенню потенційної енергії вантажу.

Температура води в посудині вимірювалася термометром. Теплота Q , що виділялася в посудині з водою, визначалася за підвищенням температури води.

У результаті великої кількості дослідів Джоулем була отримана залежність

$$Q = AL, \quad (3.1)$$

в якій коефіцієнт пропорційності A має одне й те саме значення. Джоуль встановив, що він не залежить від способу отримання теплоти, виду роботи й температури тіла.

Так було показано, що кількість отриманої теплоти еквівалентна витраченій роботі. Це співвідношення справедливе й при здійсненні роботи за рахунок витрати теплоти. Коефіцієнт пропорційності A в рівнянні (3.1) називається *тепловим еквівалентом роботи*. Його величина розмірна і залежить від одиниць вимірювання теплоти та роботи. Обчислене Джоулем

значення склало $A = 0,002345 \frac{\text{ккал}}{\text{кгс} \cdot \text{м}}$.

Також Джоуль обчислив значення *механічного еквівалента теплоти*

$$J = 427 \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{ккал}}. \text{ Очевидно, що } J = \frac{1}{A}.$$

Пізніше значення коефіцієнтів A і J уточнювалися й зараз найбільш

точним вважається $J = 426,935 \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{ккал}}$.

Для вимірювання кількості теплоти і роботи найбільш широко застосовуються Дж та міжнародна калорія (1 кал = 4,1868 Дж), а також кратні й частинні їх величини.

У техніці широкого розповсюдження набула одиниця вимірювання роботи кіловат-година, що дорівнює 3600 кДж.

Якщо робота і теплота вимірюються в одних і тих самих одиницях, то тепловий еквівалент роботи дорівнює 1 і

$$Q = L. \quad (3.2)$$

3.2. Закон збереження і перетворення енергії

Закон збереження і перетворення енергії – це фундаментальний закон природи, що носить загальний характер. Він стверджує: енергія не зникає й не виникає знову, а лише переходить із одного виду в інший у різних фізичних і хімічних процесах. Це означає, що для будь-якої ізольованої термодинамічної системи, що не обмінюється з навколишнім середовищем ні теплотою, ні роботою, ні речовиною, кількість енергії, яка міститься в ній, зберігається постійною.

Принцип перетворення механічної енергії в теплоту відомий дуже давно. Але зворотне перетворення було здійснене тільки у XVIII столітті. При цьому не існувало ніяких теоретичних розрахунків і обґрунтувань.

В 1842 – 1850 роках дослідженнями Джоуля, Майєра та інших вчених була встановлена еквівалентність теплоти і роботи.

В 1843 – 1844 роках Джоуль і Ленц незалежно один від одного встановили співвідношення між електричною енергією й теплотою (закон Джоуля – Ленца), довівши еквівалентність електричної роботи і теплоти.

В 1847 р. Гельмгольц у роботі «Про збереження сили» дав наукове обґрунтування закону збереження енергії, а в 1850 р. Клаузіус опублікував роботу «Про русійну силу теплоти», в якій він обґрунтував цей закон математично.

Закон збереження був розповсюджений на інші види енергії й став називатися законом збереження і перетворення енергії.

Відомі різні види енергії: теплового руху мікрочастинок, що складають робоче тіло термодинамічної системи; кінетична самого тіла як єдиного цілого; гравітаційного, електричного і магнітного полів; електромагнітного випромінювання; внутрішньоядерна та ін. Закон збереження і перетворення енергії встановлює однозначний зв'язок між усіма видами енергії в процесі їх взаємоперетворення.

3.3. Внутрішня енергія термодинамічної системи

Будь-яка термодинамічна система має певний запас енергії. В загальному випадку повний запас енергії системи можна представити у вигляді суми

$$E = E_k + E_{\text{п}} + U, \quad (3.3)$$

де E_k – кінетична енергія руху системи; $E_{\text{п}}$ – потенційна енергія робочого тіла системи; U – внутрішня енергія.

Величини E_k і $E_{\text{п}}$ визначаються за законами механіки. Кінетична енергія руху системи відносно навколишнього середовища

$$E_k = \frac{mw^2}{2},$$

де m – маса системи, w – швидкість руху системи.

Зовнішня потенційна енергія робочого тіла системи, обумовлена гравітаційним полем Землі,

$$E_{\text{п}} = mgh,$$

де h – висота тіла над нульовим рівнем; g – прискорення вільного падіння.

Внутрішня енергія U – це енергія, що міститься в системі й залежить тільки від її власного стану.

У термодинаміці розглядаються системи, для яких зовнішню енергію, обумовлену рухом системи як цілого, можна не враховувати. Припускається, що система має настільки повільний рух, що її зовнішньою кінетичною енергією можна знехтувати, тобто $E_k = 0$. Якщо також припустити, що відсутнє зовнішнє поле сил ($E_n = 0$), то повна енергія системи $E = U$. Цей випадок здебільшого й розглядається в термодинаміці.

Внутрішня енергія системи є сума всіх видів енергії руху і взаємодії частинок, що складають систему:

$$U = U_k + U_n + U_0, \quad (3.4)$$

де U_k – внутрішня кінетична енергія теплового руху молекул; U_n – внутрішня потенційна енергія взаємодії молекул; U_0 – нульова енергія (внутрішня енергія при температурі абсолютного нуля).

Повна внутрішня енергія термодинамічної системи складається не тільки з енергії утворюючих систему молекул. Вона включає також внутрішньомолекулярну й внутрішньоатомну енергії, обумовлені взаємодією атомів і електронів один з одним та з ядрами атомів. При температурі абсолютного нуля ці складові внутрішньої енергії на відміну від енергії теплового руху молекул не дорівнюють нулю. Тому $U_0 \neq 0$.

У термодинаміці розглядаються не абсолютні значення внутрішньої енергії, а її відносні зміни, що відбуваються в різних процесах. Тому U_0 можна розглядати як нульовий рівень, від якого відлічуються всі зміни енергії, і умовно вважати $U_0 = 0$. Тоді

$$U = U_k + U_n. \quad (3.5)$$

Внутрішня потенційна енергія взаємодії молекул залежить від відстані між молекулами та від їх взаємного розташування. Молекули на деякій відстані притягаються одна до одної, а при сильному зближенні –

відштовхуються. Тому значення внутрішньої потенційної енергії $U_{\text{п}}$ залежить від об'єму, який займає газ.

Кінетична енергія теплового руху молекул

$$U_{\text{к}} = U_{\text{к.п.}} + U_{\text{к.о.}} + U_{\text{к.к.}}, \quad (3.6)$$

де $U_{\text{к.п.}}$ – кінетична енергія поступального руху молекул; $U_{\text{к.о.}}$ – кінетична енергія обертального руху молекул; $U_{\text{к.к.}}$ – кінетична енергія коливального руху атомів молекули відносно один одного.

Інтенсивність кожного виду руху молекул залежить від температури газу. При підвищенні температури, тобто при нагріванні системи, кінетична енергія теплового руху молекул збільшується внаслідок збільшення швидкості їх руху.

Отже, у загальному випадку

$$U = f(V, T).$$

В ідеальному газі сили взаємодії між молекулами відсутні й $U_{\text{п}} = 0$. Тому внутрішня енергія ідеального газу дорівнює кінетичній енергії руху молекул і визначається тільки температурою:

$$U = f(T).$$

Внутрішня енергія є адитивним (екстенсивним) параметром, бо її величина залежить від маси системи. Внутрішня енергія складної системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її окремих складових:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i. \quad (3.7)$$

У термодинаміці внутрішня енергія маси в 1 кг і внутрішня енергія довільної маси позначаються відповідно u і U .

Покажемо, що внутрішня енергія є параметром стану і являє собою однозначну функцію стану системи.

Нехай одному й тому самому стану системи відповідають два різні значення енергії u_1 і u_2 . Тоді частину енергії $\Delta u = u_2 - u_1$ можна відняти від системи і ніяких змін у стані системи не відбудеться. У цьому випадку маємо джерело енергії, яке дозволяє побудувати вічний двигун першого роду, а це суперечить закону збереження і перетворення енергії. Тому зроблене припущення неправильне. Одному й тому самому стану системи не можуть відповідати різні значення внутрішньої енергії, тобто вона є його однозначною функцією. Зміна внутрішньої енергії термодинамічної системи не залежить від характеру процесу й цілком визначається її початковим і кінцевим станами.

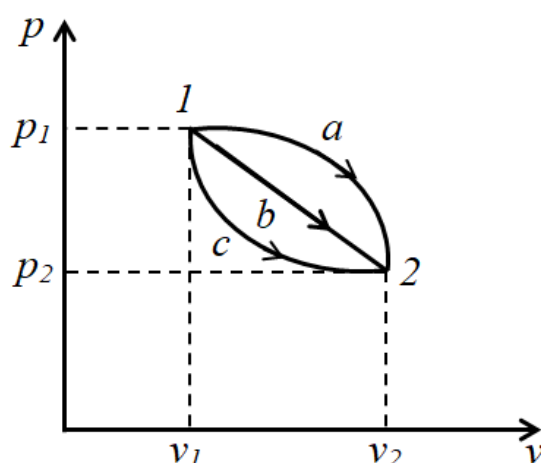


Рисунок 3.2. Різні термодинамічні процеси між станами 1 і 2

У всіх термодинамічних процесах 1-*a*-2, 1-*b*-2, 1-*c*-2 (рис. 3.2) зміна внутрішньої енергії буде однаковою.

Для кругового процесу, в якому початковий і кінцевий стани співпадають, зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю:

$$\oint du = 0. \quad (3.8)$$

Якщо криволінійний інтеграл уздовж будь-якої замкнутої кривої дорівнює нулю, то підінтегральний вираз являє собою повний диференціал деякої функції. Отже, нескінченно малий приріст внутрішньої енергії du є повним диференціалом. Для простої термодинамічної системи вирази для du мають вигляд:

$$du(p, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p dv; \quad (3.9)$$

$$du(p, T) = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p dT; \quad (3.10)$$

$$du(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (3.11)$$

3.4. Внутрішня енергія ідеального газу

МКТ дозволяє встановити вигляд функції внутрішньої енергії ідеального газу. Середня кінетична енергія поступального руху молекул і абсолютна температура пов'язані залежністю

$$\frac{mw^2}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (3.12)$$

Внутрішня енергія одного моля ідеального газу дорівнює кінетичній енергії всіх його молекул:

$$U_\mu = N_A \frac{mw^2}{2},$$

а з урахуванням (3.12)

$$U_\mu = \frac{3}{2}N_A kT. \quad (3.13)$$

Так як $N_A k = R_0$, то

$$U_{\mu} = \frac{3}{2} R_0 T$$

або після підстановки значення $R_0 = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ маємо

$$U_{\mu} = 12,5T \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3.14)$$

Вираз (3.14) справедливий тільки для одноатомного газу, молекули якого розглядаються як матеріальні точки.

3.5. Робота і теплота. Аналітичні вирази для роботи і теплоти процесу

Передача енергії між термодинамічними системами здійснюється двома способами.

Перший спосіб полягає в передачі енергії у формі роботи. При цьому способі робоче тіло або його частина повинні або змінити свій об'єм, або переміститися у просторі під дією зовнішніх сил. Найбільш загальним видом роботи є механічна робота, пов'язана з переміщенням тіла. Також є багато видів немеханічної роботи, до яких відносяться, наприклад, магнітна й електрична.

При другому способі енергія передається у формі теплоти. Процес передачі енергії називається теплообміном. Теплота може передаватися від одного (більш нагрітого) тіла до іншого (менш нагрітого) тіла безпосереднім контактом між ними або променистим переносом енергії.

Робота L і теплота Q мають розмірність енергії. Але вони не є ні енергією, ні жодним з її видів. Робота і теплота – це різні форми передачі енергії від одного тіла до іншого. Вони мають сенс тільки в термодинамічному процесі, що протікає. Тому не можна говорити про запас роботи і теплоти в робочому тілі, а можна стверджувати, що до нього підведено або від нього відведено певну теплоту або певну роботу.

Відмінність між теплотою і роботою в тому, що вони є двома принципово різними способами передачі енергії від одного тіла до іншого. У загальному випадку обидва ці способи передачі енергії можуть реалізовуватися одночасно.

Робота при зміні об'єму газоподібного або рідкого робочого тіла.

З різних видів роботи найбільше значення в технічній термодинаміці має *робота деформації*, тобто робота, пов'язана зі зміною об'єму робочого тіла.

Елементарна робота дорівнює добутку сили на нескінченно мале переміщення точки в напрямку цієї сили

$$dL = Fdx, \quad (3.15)$$

де F – узагальнена сила, x – узагальнена координата.

Залежно від характеру процесу вирази для dL різні.

Розглянемо роботу системи, здійснювану при зміні об'єму робочого тіла. Нехай газ або рідина знаходиться в оболонці об'ємом V , яка в кожній точці поверхні S стискається тиском p (рис. 3.3).

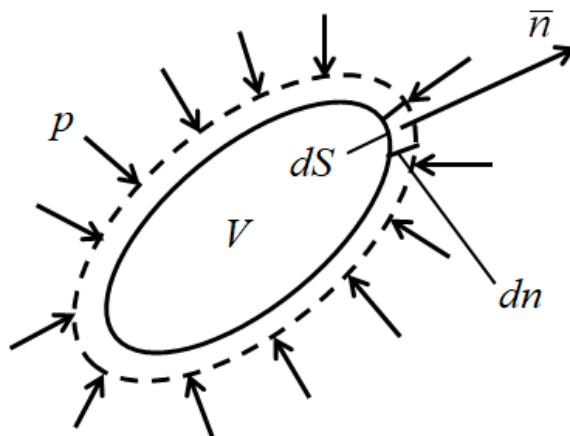


Рисунок 3.3. До визначення роботи зміни об'єму робочого тіла

Виділимо на поверхні оболонки елемент dS . На цей елемент діє зовнішня сила $p dS$. При нескінченно малому стисканні оболонки елемент поверхні зміститься на відстань dn по нормалі \bar{n} до елемента. Тоді, згідно з

виразом (3.15), робота з переміщення елемента dS дорівнює $pdSdn$, а сумарна робота з переміщення поверхні

$$dL = \int_S pdndS = p \int_S dndS. \quad (3.16)$$

У виразі (3.16) добуток $dndS$ являє собою зміну об'єму оболонки у зв'язку з переміщенням елемента dS , а $\int_S dndS$ – загальну елементарну зміну

об'єму оболонки, тобто

$$\int_S dndS = dV.$$

Тоді вираз для елементарної роботи при нескінченно малій зміні об'єму робочого тіла можна переписати як

$$dL = pdV. \quad (3.17)$$

Тут p – узагальнена сила (потенціал), різниця якої у середовища і системи спричиняє процес, а V – узагальнена координата, тобто величина, що змінюється під впливом цієї сили. Таким чином, робота сил тиску в елементарному процесі дорівнює добутку узагальненої сили на диференціал узагальненої координати.

Розділивши dL на масу m , отримаємо вираз для елементарної питомої роботи

$$dl = \frac{dL}{m} = p \frac{dV}{m} = pd\left(\frac{V}{m}\right) = pdv. \quad (3.18)$$

Роботу газу при скінченній зміні об'єму можна отримати, якщо проінтегрувати рівняння (3.17), (3.18):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} pdV; \quad l = \int_{v_1}^{v_2} pdv. \quad (3.19)$$

Робота сил зовнішнього тиску по зменшенню об'єму системи називається *роботою стиснення*. Вона здійснюється навколишнім середовищем над системою.

Робота проти сил зовнішнього тиску, пов'язана зі збільшенням об'єму системи, називається *роботою розширення*. Вона виконується системою над навколишнім середовищем.

Так як завжди $p > 0$, то dl і dv мають однакові знаки. Якщо $dv > 0$, то і $dl > 0$, тобто при розширенні робота системи додатна, при цьому система сама виконує роботу. Якщо ж $dv < 0$, то і $dl < 0$, тобто при стисненні робота системи від'ємна, тоді на стиснення системи витрачається робота ззовні.

У формулі (3.19) тиск і питомий об'єм величини змінні, тому інтегрування, а отже, і визначення роботи можливе тільки тоді, коли відома функціональна залежність між p і v . Так як dl пропорційне збільшенню об'єму, то в якості робочих тіл для перетворення теплової енергії в механічну треба використовувати ті, що допускають значне збільшення об'єму. Такі властивості мають гази і пари.

Теплота, підведена до тіла в процесі зміни його стану. Передача енергії у формі теплоти при взаємодії між системою і навколишнім середовищем відбувається за наявності різниці температур. Кількість теплової енергії, яка передається від одного тіла до іншого, називається *кількістю теплоти* або просто *теплотою*.

Елементарну кількість теплоти dQ , підведену до термодинамічної системи при зміні її температури на dT , можна визначити з виразу

$$dQ = mcdT, \quad (3.20)$$

де m – маса робочого тіла; c – коефіцієнт пропорційності, називаний теплоємністю.

Віднісши теплоту до одиниці маси робочого тіла, одержимо

$$dq = \frac{dQ}{m} = cdT, \quad (3.21)$$

Повна теплота процесу визначається інтегруванням рівнянь (3.20) і (3.21):

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} cdT; \quad q = \int_{T_1}^{T_2} cdT. \quad (3.22)$$

При цьому потрібно знати функціональну залежність $c = f(T)$. Теплота, підведена до системи, вважається додатною, а відведена – від'ємною.

3.6. p - v -діаграма

У дослідженні термодинамічних процесів широкого застосування одержала двохосьова система координат p v (рис. 3.4).

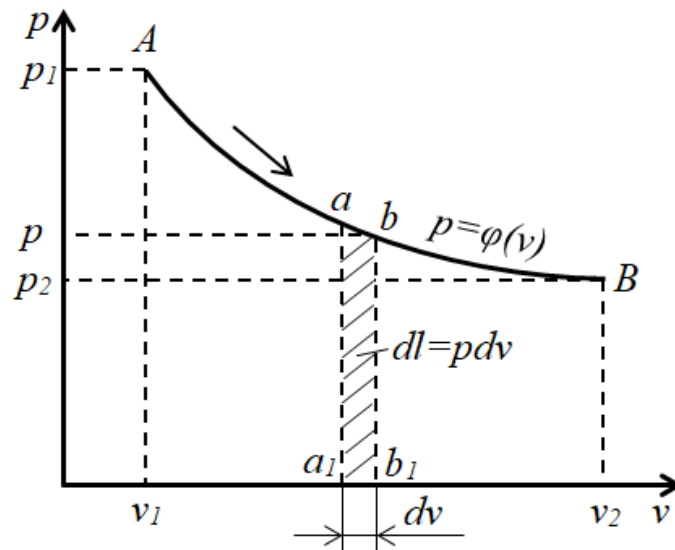


Рисунок 3.4. p - v -діаграма термодинамічного процесу

По осі абсцис відкладаються питомі об'єми v , а по осі ординат – тиски p . Рівноважний стан термодинамічної системи в p v -діаграмі зображується точкою, наприклад точкою A . Крива AB показує зміну стану системи при переході її з початкового стану A у кінцевий стан B .

Елементарна робота $dl = pdv$ графічно зображується площею a_1abb_1 , а робота l по зміні об'єму від v_1 до v_2 – площею v_1ABv_2 під кривою AB . Так як площа під кривою термодинамічного процесу дорівнює абсолютній величині виконуваної системою в цьому процесі роботи, то p - v -діаграма називається робочою.

З рис. 3.4 видно, що величина роботи розширення залежить не тільки від початкового та кінцевого станів системи, але й від характеру процесу переходу робочого тіла зі стану 1 у стан 2, тобто від вигляду функції $p = f(v)$. Процеси 1- a -2, 1- b -2, 1- c -2 мають однакові початкові та кінцеві параметри, але різні площі, що зображують роботу. Так як пл. $v_11a2v_2 >$ пл. $v_11b2v_2 >$ пл. v_11c2v_2 , то $l_{1-a-2} > l_{1-b-2} > l_{1-c-2}$.

Отже, робота l є функцією процесу, тобто функцією, що залежить від шляху, за яким відбувається зміна стану робочого тіла при його переході з початкового стану в кінцевий.

3.7. Взаємодія термодинамічної системи з навколишнім середовищем

При взаємодії термодинамічної системи з іншими системами (навколишнім середовищем) відбувається обмін енергією та речовиною. Характер взаємодії залежить від типу термодинамічної системи. Якщо з навколишнім середовищем взаємодіє замкнута система, то обмін масою відсутній, і вони обмінюються тільки енергією. Результатом є зміна внутрішньої енергії системи

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Якщо обмін енергією між термодинамічною системою й навколишнім середовищем відбувається одночасно за допомогою теплоти та механічної роботи, то, згідно із законом збереження і перетворення енергії,

$$\Delta U = Q - L.$$

Якщо замкнута термодинамічна система має постійний об'єм, наприклад знаходиться у жорсткій оболонці, то в неї немає механічної взаємодії з навколишнім середовищем і вона може обмінюватися енергією тільки за допомогою теплоти. При цьому кількість теплоти Q , отримана з навколишнього середовища, йде на збільшення внутрішньої енергії системи:

$$\Delta U = Q.$$

При взаємодії адіабатно ізольованої термодинамічної системи з навколишнім середовищем теплообмін між ними відсутній. Така система є деформаційною. Її енергія змінюється за рахунок механічної роботи зі збільшення або зменшення об'єму. При розширенні системи виконується додатна робота, в результаті чого її внутрішня енергія зменшується. При стисненні робота зовнішніх сил йде на збільшення внутрішньої енергії системи. Тобто, для цього випадку маємо

$$\Delta U = -L.$$

Для ізольованої термодинамічної системи характерна наявність межі поділу, яка виключає як масообмін, так і обмін енергією з навколишнім середовищем. У цьому випадку $Q = L = 0$ й із закону збереження і перетворення енергії випливає, що внутрішня енергія ізольованої термодинамічної системи є величина постійна $U = const$.

3.8. Аналітичний вираз першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки є математичним виразом кількісної сторони закону збереження і перетворення енергії у застосуванні до термодинамічних систем. Нехай до термодинамічної системи підведена з навколишнього середовища кількість теплоти Q , яка витрачається на зміну

внутрішньої енергії ΔU та здійснення всіх видів роботи L . Тоді рівняння балансу енергії:

$$Q = \Delta U + L. \quad (3.23)$$

Якщо витрачається нескінченно мала кількість теплоти, виконується нескінченно мала робота та нескінченно мало змінюється внутрішня енергії, то рівняння (3.23) можна записати у вигляді

$$dQ = dU + dL. \quad (3.24)$$

У термодинаміці виділяють роботу, здійснювану при зміні об'єму, і роботу, яка не залежить від зміни об'єму (роботу немеханічного характеру). З урахуванням цього рівняння (3.24) можна переписати як

$$dQ = dU + pdV + \sum_{i=1}^n F_i dx_i, \quad (3.25)$$

де $\sum_{i=1}^n F_i dx_i$ – сума всіх робіт немеханічного характеру, які виконує термодинамічна система; F_i – i -а узагальнена сила; x_i – i -а узагальнена координата.

Для випадку, коли роботи немеханічного характеру відсутні, маємо

$$dQ = dU + pdV. \quad (3.26)$$

Для 1 кг робочого тіла рівняння (26) записується у вигляді

$$dq = du + pdv \quad (3.27)$$

або

$$dq = du + dl. \quad (3.28)$$

Рівняння (3.23) – (3.28) є математичним виразом першого закону термодинаміки.

Рівняння (3.28) можна представити у вигляді схеми енергобалансу в термодинамічному процесі (рис. 3.5).

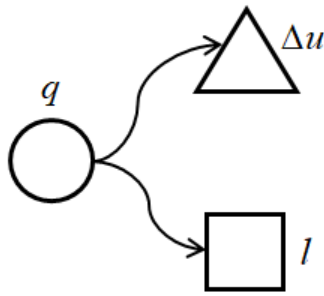


Рисунок 3.5. Схема енергобалансу в термодинамічному процесі

Для кругового процесу вираз першого закону термодинаміки в інтегральній формі запишеться як

$$\oint dQ = \oint dU + \oint dL. \quad (3.29)$$

Так як у круговому процесі зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю, то вся кількість теплоти, підведена до термодинамічної системи або відведена від неї в такому процесі, витрачається на здійснення зовнішньої роботи

$$\oint dQ = \oint dL, \quad (3.30)$$

тобто в круговому термодинамічному процесі теплота і робота взаємоперетворюються в еквівалентних кількостях. Якби виявилось, що $\oint dQ < \oint dL$, то можна було б здійснити вічний двигун першого роду – двигун, який виконував би роботу без витрати енергії. Перший закон термодинаміки, вказуючи на еквівалентність між теплотою і роботою, говорить про неможливість створення такої машини.

Так як робота зі зміни об'єму є функцією термодинамічного процесу, то зі співвідношення (3.30) випливає, що і теплота є функцією процесу, а не функцією стану системи. Тому в рівнянні (3.24) dQ і dL не є повними

диференціалами. Для елементарних теплоти і роботи часто використовують спеціальні позначення δQ і δL .

3.9. Формулювання першого закону термодинаміки

1. Енергія не виникає й не знищується. Це формулювання безпосередньо випливає із закону збереження і перетворення енергії, який стверджує, що енергія не може виникнути з нічого або перетворитися на ніщо.

2. Вічний двигун першого роду неможливий.

3. Енергія ізольованої системи є величина постійна.

4. Усі види енергії можуть взаємно перетворюватися в строго рівних між собою кількостях.

5. Зміна внутрішньої енергії системи у нескінченно малому процесі є повним диференціалом. Це формулювання підкреслює властивість внутрішньої енергії як функції стану термодинамічної системи.

6. Теплота і механічна робота – це форми передачі енергії від одних тіл до інших, тобто відносяться до процесів.

3.10. Ентальпія

Якщо в рівняння (3.26) підставити $pdV = d(pV) - Vdp$, то його можна переписати у вигляді

$$dQ = d(U + pV) - Vdp. \quad (3.31)$$

У цьому рівнянні міститься сума

$$I = U + pV, \quad (3.32)$$

яка називається *ентальпією*. *Питомаю ентальпією* називають відношення ентальпії тіла до його маси:

$$i = \frac{I}{m} = u + pv. \quad (3.33)$$

Одиницею ентальпії в SI є Дж, питомої ентальпії – $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$. Так як вхідні у вираз

(3.33) параметри u , p і v є параметрами (функціями) стану, то й ентальпія i – параметр (функція) стану системи. Отже, di є повний диференціал.

Для ідеального газу

$$i = u + pv = u + RT. \quad (3.34)$$

Звідси видно, що оскільки внутрішня енергія ідеального газу є функцією однієї температури, то і його ентальпія також залежить тільки від температури.

Розділивши рівняння (3.31) на масу, отримаємо його варіант для 1 кг робочого тіла

$$dq = di - vdp, \quad (3.35)$$

або

$$q = \Delta i - \int_{p_1}^{p_2} vdp. \quad (3.36)$$

Рівняння (3.35) і (3.36) є другим виглядом рівнянь першого закону термодинаміки.

Вираз $-\int_{p_1}^{p_2} Vdp$ називається *наявною роботою* та позначається через L_0 .

Тоді для питомої наявної роботи маємо:

$$dl_0 = -vdp; \quad (3.37)$$

$$l_0 = -\int_{p_1}^{p_2} vdp. \quad (3.38)$$

З урахуванням рівності (3.37) рівняння (3.35) запишеться як

$$dq = di + dl_0. \quad (3.39)$$

В ізобарному процесі $dp = 0$ і рівняння (3.35) приймає вигляд

$$dq_p = di$$

або

$$q_p = \Delta i.$$

Тобто, вся теплота в процесі при $p = const$ витрачається тільки на зміну ентальпії. Так як ентальпія ідеального газу залежить тільки від температури, то її зміна в будь-якому процесі дорівнює теплоті ізобарного процесу, що протікає в тому ж діапазоні температур.

Розглянемо на $p\nu$ -діаграмі графічне зображення питомої наявної роботи процесу (рис. 3.6).

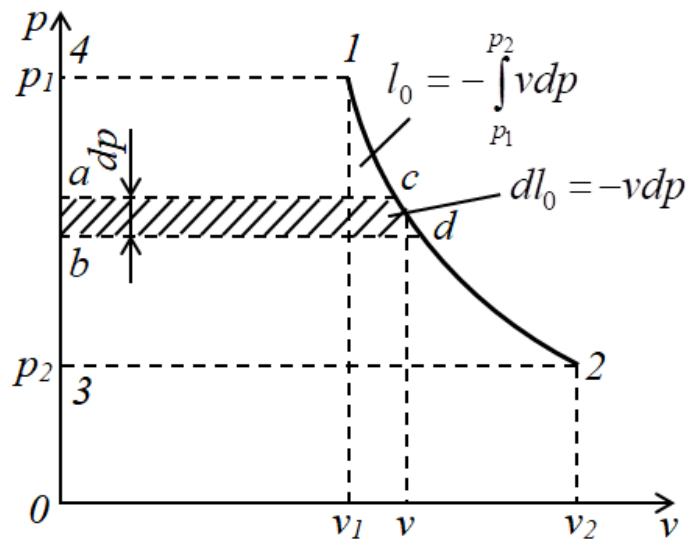


Рисунок 3.6. Графічне зображення питомої наявної роботи процесу

Звідси видно, що $|dl_0| = \text{пл. } cdba$, а $|l_0| = \text{пл. } 1234$.

Так як ентальпія є функцією стану, то її зміна цілком визначається початковим і кінцевим станами системи та не залежить від проміжних станів. Зміна ентальпії в усіх процесах, що протікають між точками 1 і 2 (рис. 3.2), буде однаковою. Її зміна в кругових процесах дорівнює нулю, тобто $\oint di = 0$.

Для простої термодинамічної системи ентальпію можна виразити через будь-які два з основних параметрів стану:

$$i = f(p, v); \quad i = \varphi(T, v); \quad i = \psi(p, T).$$

Тоді вирази для di запишуться у вигляді:

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial i}{\partial v} \right)_p dv; \quad (3.40)$$

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial i}{\partial v} \right)_T dv; \quad (3.41)$$

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3.42)$$

Ентальпія I є адитивною величиною, тобто ентальпія складної системи дорівнює сумі ентальпій її частин

$$I = \sum_{k=1}^N I_k. \quad (3.43)$$

РОЗДІЛ 4

ТЕПЛОЄМНІСТЬ

4.1. Основні поняття і визначення. Питомі теплоємності газів

Відношення кількості теплоти, підведеної (або відведеної) у даному процесі, до зміни температури називається *теплоємністю тіла*:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (4.1)$$

де dQ – елементарна кількість теплоти; dT – нескінченно мала зміна температури.

Теплоємність чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно підвести до системи, щоб при заданих умовах підвищити її температуру на 1 градус. Одиницею теплоємності в SI є $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

У залежності від зовнішніх умов і характеру термодинамічного процесу теплота dQ може або підводитися до робочого тіла, або відводитися від нього. Як і теплота Q , теплоємність C завжди залежить від умов термодинамічного процесу. Так як система може брати участь у незліченній множині процесів, що супроводжуються теплообміном, то величина C для одного й того самого тіла може мати різні значення. В загальному випадку значення теплоємності лежить в інтервалі від $-\infty$ до $+\infty$.

Тому зазвичай у виразі (4.1) вказується індекс x , який характеризує вид процесу теплообміну

$$C_x = \frac{dQ_x}{dT}. \quad (4.2)$$

Цей індекс означає, що процес підводу (або відводу) теплоти йде при постійному значенні параметра x .

Так як в термодинаміці зазвичай розглядаються квазістатичні процеси теплообміну, то теплоємність C відноситься до системи, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Отже, теплоємності є функціями параметрів термодинамічної системи. Для простих систем – це функції яких-небудь двох із трьох параметрів: p, v, T .

У термодинаміці широко використовуються теплоємність при постійному об'ємі C_v , що дорівнює відношенню кількості теплоти dQ_v до зміни температури dT тіла в ізохорному процесі ($v = const$):

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT}, \quad (4.3)$$

і теплоємність при постійному тиску C_p , яка дорівнює відношенню кількості теплоти dQ_p до зміни температури dT тіла в ізобарному процесі ($p = const$):

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}. \quad (4.4)$$

Кількість теплоти, підведена до робочого тіла системи або відведена від нього, пропорційна кількості робочого тіла. Для можливості порівняння вводять питомі теплоємності, відносячи підведену (або відведену) теплоту до одиниці кількості робочого тіла. Залежно від кількісної одиниці тіла розрізняють масову, об'ємну та мольну теплоємності.

Масова теплоємність – це теплоємність, віднесена до одиниці маси робочого тіла,

$$c = \frac{C}{m}. \quad (4.5)$$

Одиницею її вимірювання є $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Об'ємна теплоємність – це теплоємність, віднесена до одиниці нормального об'єму робочого тіла,

$$c' = \frac{C}{V_0} = c\rho_0, \quad (4.6)$$

де V_0 і ρ_0 – об'єм і густина тіла при нормальних умовах. Об'ємна теплоємність вимірюється в $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}$.

Мольна теплоємність – це теплоємність, віднесена до 1 моля робочого тіла,

$$C_\mu = \frac{C}{\nu} = \mu c = c' \nu_{\mu 0}. \quad (4.7)$$

Її вимірюють в $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

4.2. Теплоємності при постійних об'ємі й тиску

Аналітичні залежності для теплоємностей при постійному об'ємі c_v і при постійному тиску c_p можна отримати, використовуючи вирази:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv; \quad (4.8)$$

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.9)$$

та рівняння першого закону термодинаміки:

$$dq = du + pdv; \quad (4.10)$$

$$dq = di - vdp. \quad (4.11)$$

Підставляючи вирази (4.8) і (4.9) у рівняння (4.10) і (4.11), одержимо:

$$dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv; \quad (4.12)$$

$$dq = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - v \right] dp. \quad (4.13)$$

При постійному об'ємі $dv = 0$ і рівняння (4.12) приймає вигляд

$$dq_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT.$$

Звідси

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad (4.14)$$

тобто теплоємність тіла при постійному об'ємі дорівнює частковій похідній від внутрішньої енергії за температурою при $v = \text{const}$ і є функцією температури й об'єму. Для ідеального газу внутрішня енергія є функцією тільки температури і

$$c_v = \frac{du}{dT}. \quad (4.15)$$

Враховуючи вираз (4.15), рівняння першого закону термодинаміки (4.10) для ідеального газу можна записати у вигляді

$$dq = c_v dT + p dv, \quad (4.16)$$

а після інтегрування при $c_v = \text{const}$

$$q = c_v (T_2 - T_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (4.17)$$

Теплоємність при постійному тиску c_p можна визначити з рівнянь (4.12) і (4.13). З рівняння (4.12) при $p = \text{const}$ маємо

$$\frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

або

$$c_p = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (4.18)$$

Більш простий вираз для c_p виходить із рівняння (4.13). При $p = const$, $dp = 0$ і рівняння (4.13) приймає вигляд

$$dq_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT.$$

Звідси

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p, \quad (4.19)$$

тобто теплоємність тіла при постійному тиску дорівнює частковій похідній від ентальпії за температурою при $p = const$ і є функцією температури та тиску. Для ідеального газу ентальпія залежить тільки від температури і

$$c_p = \frac{di}{dT}. \quad (4.20)$$

Враховуючи вираз (4.20), рівняння першого закону термодинаміки (4.11) для ідеального газу перепишемо у вигляді

$$dq = c_p dT - v dp. \quad (4.21)$$

Покладаючи $c_p = const$ та інтегруючи рівняння (4.21), отримуємо

$$q = c_p (T_2 - T_1) - \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (4.22)$$

Рівняння (4.10), (4.11), (4.16), (4.21) є основними при розгляді термодинамічних процесів.

4.3. Рівняння Майєра

Залежність (4.18) між теплоємностями c_p і c_v справедлива для речовин, що перебувають у будь-якому агрегатному стані. Запишемо це рівняння у вигляді

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (4.23)$$

Для ідеального газу

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (4.24)$$

Підставляючи ці вирази у рівняння (4.23), отримуємо

$$c_p - c_v = R. \quad (4.25)$$

Рівняння (4.25) називається *рівнянням Майєра*. Якщо обидві частини цього рівняння помножити на молярну масу, то воно прийме вигляд

$$C_{\mu p} - C_{\mu v} = R_0. \quad (4.26)$$

З рівнянь (4.25), (4.26) видно, що для ідеального газу різниця масових теплоємностей c_p і c_v постійна та дорівнює питомій газовій сталій, а різниця мольних теплоємностей $C_{\mu p}$ і $C_{\mu v}$ – універсальній газовій сталій.

Для реальних газів різниця цих теплоємностей, згідно з рівнянням (4.23), залежить від температури і тиску, тобто

$$c_p - c_v = f(p, T).$$

При розширенні реального газу в ізобарному процесі поряд із зовнішньою здійснюється і внутрішня робота, яка пов'язана зі зміною внутрішньої потенційної енергії. Враховуючи, що це викликає більшу витрату теплоти, для реальних газів

$$c_p - c_v > R.$$

Визначимо різницю $c_p - c_v$ для реальних газів, що підпорядковуються рівнянню Ван дер Ваальса, і покажемо, що вона більше питомої газової сталої. Для цього запишемо рівняння Ван дер Ваальса у вигляді

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.27)$$

і знайдемо часткові похідні $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ і $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$. Щоб одержати першу з них продиференціюємо рівняння (4.27) за T при $p = const$:

$$0 = \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{(v-b)^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{2a}{v^3} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

тоді

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^3}(v-b)}. \quad (4.28)$$

Похідну $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ знайдемо, використовуючи одне з диференціальних рівнянь термодинаміки

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (4.29)$$

Диференціюючи рівняння (4.27) за T при $v = const$, знаходимо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}. \quad (4.30)$$

Підставляючи вираз (4.30) у рівняння (4.29), маємо

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{v-b} - p. \quad (4.31)$$

Підстановка в рівняння (4.23) виразів (4.28) і (4.31) дає

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}. \quad (4.32)$$

У правій частині рівняння (4.32) знаменник дробу менше 1 й, отже, $c_p - c_v > R$.

4.4. Теплоємність ідеального газу

Помноживши обидві частини рівності (4.15) на молярну масу μ , для ідеального газу отримаємо

$$C_{\mu v} = \frac{dU_{\mu}}{dT}. \quad (4.33)$$

З урахуванням виразу для внутрішньої енергії одного моля ідеального газу

$$U_{\mu} = \frac{3}{2} R_0 T, \quad (4.34)$$

з формули (4.33) маємо

$$C_{\mu v} = \frac{3}{2} R_0 = 12,47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (4.35)$$

З рівняння Майєра (4.26) знаходимо

$$C_{\mu p} = C_{\mu v} + R_0 = 20,79 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (4.36)$$

МКТ, на основі якої було отримано вираз (4.34), розроблена для моделі ідеального одноатомного газу. Молекули такого газу здійснюють тільки поступальний рух і мають 3 ступені свободи. Молекули, що складаються із двох і більше атомів, крім поступального здійснюють обертальний рух і можуть мати до 6 ступенів свободи. Енергія розподіляється рівномірно між

усіма ступенями. Так як молекули ідеального газу мають 3 ступені свободи, то на кожний ступінь свободи припадає $\frac{1}{3}C_{\mu v} = 4,16 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Тоді для газів із двохатомними молекулами, що мають 5 ступенів свободи, $C_{\mu v} = 20,79 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ і $C_{\mu p} = 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Молекули, що складаються із трьох і більше атомів, мають 6 ступенів свободи. Тому для багатоатомних газів $C_{\mu v} = 24,96 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $C_{\mu p} = 33,27 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Для одноатомних газів отримані теоретичні значення мольних теплоємностей досить добре узгоджуються з експериментальними. Для газів, молекули яких складаються із двох і більше атомів, теоретичні значення мольних теплоємностей істотно відрізняються від експериментальних. Це пов'язане з тим, що кінетична теорія, як і модель ідеального газу, не враховує взаємодії між молекулами, а також внутрішньомолекулярного руху атомів.

Теоретичні значення мольних теплоємностей двохатомних і багатоатомних газів задовільно узгоджуються з експериментальними тільки при порівняно низьких температурах. З підвищенням температури між ними спостерігається значна розбіжність.

4.5. Відношення теплоємностей c_p до c_v

Відношення теплоємності при постійному тиску до теплоємності при постійному об'ємі, позначуване літерою k , часто використовується в термодинамічних розрахунках і називається *показником адіабати*. Значення k можна виразити відношенням масових, об'ємних або мольних теплоємностей:

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c'_p}{c'_v} = \frac{C_{\mu p}}{C_{\mu v}}. \quad (4.37)$$

У МКТ для визначення показника адіабати отримана формула

$$k = 1 + \frac{2}{n}, \quad (4.38)$$

де n – кількість ступенів свободи руху молекул газу. Звідси видно, що чим складніше молекула, тим менше значення k .

Для одноатомних газів $n = 3$ і, згідно (4.38), $k = 1,667$; для двоатомних газів, що мають $n = 5$, $k = 1,4$; для багатоатомних газів з $n = 6$, $k = 1,33$.

Значення k , розраховані за формулою (4.38), добре узгоджуються з експериментальними. Так як теплоємності c_p і c_v залежать від температури, то й показник адіабати залежить від температури. Використовуючи рівняння Майєра (4.25), запишемо вираз (4.37) у вигляді

$$k = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{R_0}{C_{\mu v}}. \quad (4.39)$$

З підвищенням температури теплоємності c_v і $C_{\mu v}$ збільшуються, тому величина k буде зменшуватися, наближуючись до 1. Зазвичай залежність показника адіабати від температури виражається формулою

$$k = k_0 - \alpha t, \quad (4.40)$$

де k_0 – значення k при 0°C ; α – коефіцієнт, що приймає для кожного газу своє постійне значення.

Для двоатомних газів при температурах до 2000°C експериментально отримана залежність

$$k = 1,4 - 0,00005t. \quad (4.41)$$

Теплоємності c_p і c_v можна виразити через показник адіабати. З формули (4.39) одержуємо

$$c_v = \frac{R}{k-1}, \quad (4.42)$$

і з урахуванням (4.37)

$$c_p = \frac{kR}{k-1}. \quad (4.43)$$

4.6. Справжня і середня теплоємності

Так як теплоємність непостійна, а залежить від температури й інших термічних параметрів, то розрізняють справжню і середню теплоємності. Справжня теплоємність виражається формулою (4.2) при визначених параметрах термодинамічного процесу, тобто в даному стані робочого тіла. Тому *справжньою теплоємністю* називається відношення елементарної кількості теплоти, яка підводиться до термодинамічної системи в якому-небудь процесі, до нескінченно малої зміни температури.

Інтегруючи рівняння (4.1), записане для 1 кг робочого тіла, від t_1 до t_2 отримуємо

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c dt. \quad (4.44)$$

Вираз (4.44) визначає питому теплоту, підведену до тіла або відведену від нього.

Розглянемо графік залежності справжньої теплоємності від температури в діапазоні від t_1 до t_2 (рис. 4.1).

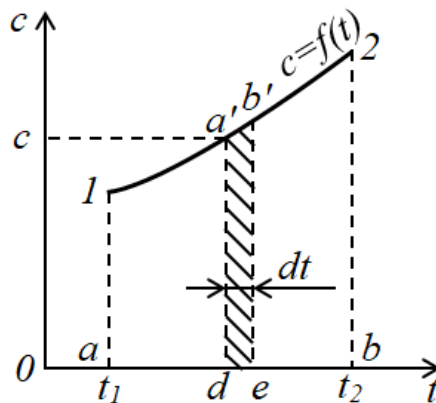


Рисунок 4.1. Графічне визначення питомої теплоти

Тут пл. $a'b'ed = cdt = dq$, а пл. $a12b$ під кривою 1-2, згідно з виразом (4.44), чисельно дорівнює питомій теплоті, яку потрібно підвести до тіла для підвищення його температури від t_1 до t_2 .

Порівняємо графічно теплоти, необхідні для нагрівання тіла на одну й ту саму кількість градусів, але в різних діапазонах температур (рис. 4.2).

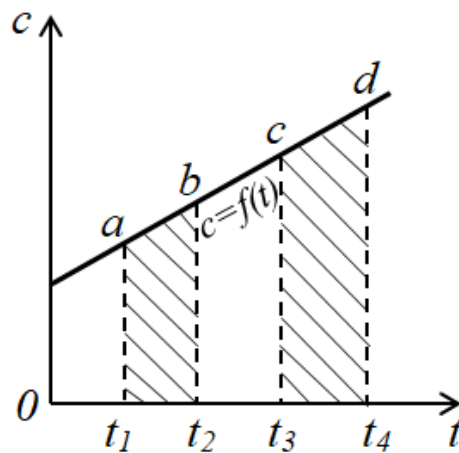


Рисунок 4.2. Графічне порівняння теплот

Заштриховані області являють собою питомі теплоти при нагріванні тіла від t_1 до t_2 і від t_3 до t_4 , причому $t_2 - t_1 = t_4 - t_3$. Як видно, пл. $t_3 c dt_4 >$ пл. $t_1 a b t_2$. Отже, чим вище початкова температура, тим більшу кількість теплоти потрібно витратити для того ж підвищення температури.

Для визначення кількості теплоти q за формулою (4.44) треба знати залежність $c = f(t)$. Теплоємність реальних газів залежить як від температури, так і від тиску, тобто $c = f(p, t)$. Її представляють у вигляді

$$c = c_0 + \Delta c, \quad (4.45)$$

де c_0 – теплоємність газу, що розглядається, в умовах, коли він стає близьким до ідеального ($p \rightarrow 0$ або $v \rightarrow \infty$), яка залежить тільки від

температури; Δc – визначає залежність теплоємності від тиску або питомого об'єму та пов'язане зі зміною потенційної складової внутрішньої енергії реального газу. Для реальних газів, що мають малий тиск, значно менший критичного, і високу температуру, яка перевищує критичну, залежність теплоємності від тиску є дуже слабкою. Для таких станів газу $c \approx c_0$. На практиці широко застосовується наступна наближена залежність справжньої теплоємності від температури:

$$c = a + bt + dt^2 + et^3, \quad (4.46)$$

де b, d, e – постійні коефіцієнти, які залежать від конкретного газу та визначаються на основі експериментальних даних; a – експериментальне значення справжньої теплоємності при 0°C .

Для менш точних розрахунків використовується квадратична залежність

$$c = a + bt + dt^2. \quad (4.47)$$

А для двохатомних газів часто обмежуються лінійною залежністю

$$c = a + bt. \quad (4.48)$$

За відомою залежністю $c = f(t)$ можна аналітично визначити теплоту по формулі (4.44), але на практиці зазвичай її знаходять через середню теплоємність процесу c_m . *Середньою теплоємністю процесу* в діапазоні температур від t_1 до t_2 називається відношення теплоти до приросту температури системи:

$$c_m = \frac{q}{t_2 - t_1}. \quad (4.49)$$

З урахуванням виразу (4.44) маємо

$$c_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c dt. \quad (4.50)$$

Середня теплоємність процесу в діапазоні від 0 до t :

$$c_m = \frac{q}{t} = \frac{1}{t} \int_{t_0}^t c dt. \quad (4.51)$$

З рівнянь (4.49) і (4.51) теплоту процесу можна виразити як

$$q = c_m(t_2 - t_1) \quad (4.52)$$

та

$$q = c_m t. \quad (4.53)$$

Розглянемо, як графічно визначається середня теплоємність у діапазоні температур від t_1 до t_2 (рис. 4.3).

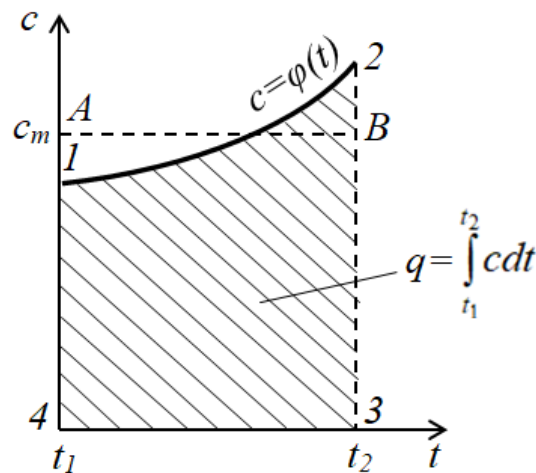


Рисунок 4.3. Графічне визначення середньої теплоємності

Так як площа під кривою температурної залежності справжньої теплоємності в діапазоні від t_1 до t_2 дорівнює питомій теплоті, то за формулою (4.52)

$$c_m(t_2 - t_1) = \text{пл. 4123},$$

звідки

$$c_m = \frac{\text{пл. 4123}}{t_2 - t_1} = A4.$$

Тобто, середня теплоємність процесу чисельно дорівнює висоті A_4 прямокутника шириною $43 = t_2 - t_1$, рівновеликого криволінійній трапеції 4123.

Формула (4.50) встановлює зв'язок між середньою й справжньою теплоємностями системи в будь-якому процесі.

Знаючи залежність справжньої теплоємності від температури, за формулою (4.50) можна визначити середню теплоємність у даному температурному проміжку. Якщо справжня теплоємність лінійно залежить від температури (4.48), то

$$c_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt) dt = a + \frac{b}{2}(t_2 + t_1) = a + bt_{\text{сеп}}. \quad (4.54)$$

Якщо температурна залежність справжньої теплоємності квадратична (4.47), то

$$c_m = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt + dt^2) dt = a + bt_{\text{сеп}} + \frac{d}{3}(t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2). \quad (4.55)$$

Для діапазону температур від 0 до t формули (4.54), (4.55) приймають вигляд:

$$c_m = a + \frac{b}{2}t; \quad (4.56)$$

$$c_m = a + \frac{b}{2}t + \frac{d}{3}t^2. \quad (4.57)$$

У довідкових таблицях містяться середні теплоємності для різних діапазонів температур, що починаються з 0°C . Якщо термодинамічний процес протікає в температурному проміжку, для якого 0°C не є граничною точкою, то середня теплоємність для нього розраховується на основі табличних значень.

Розглянемо, як визначається теплота процесу, що протікає в діапазоні температур $[t_1, t_2]$, через середні теплоємності в діапазонах $[0, t_1]$ і $[0, t_2]$ (рис. 4.4).

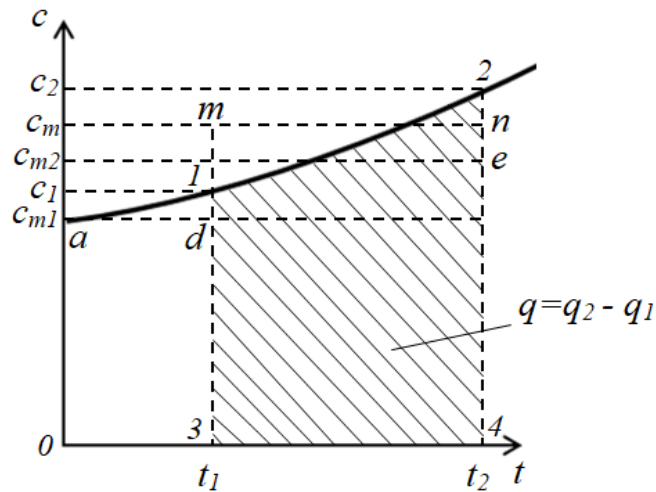


Рисунок 4.4. Визначення теплоти за середніми теплоємностями в діапазонах температур $[0, t_1]$ і $[0, t_2]$

Звідси видно, що заштрихована площа 1243, відповідна до кількості теплоти q , яка визначається, дорівнює різниці площ $a240$ і $a130$. Площа $a240$ виражає кількість теплоти q_2 , що витрачається на підвищення температури робочого тіла від 0 до t_2 . За формулою (4.53)

$$q_2 = c_{m2}t_2, \quad (4.58)$$

де c_{m2} – середня теплоємність у діапазоні температур $[0, t_2]$.

Площа $a130$ визначає кількість теплоти q_1 , що витрачається на нагрівання тіла від 0 до t_1 . Тоді

$$q_1 = c_{m1}t_1, \quad (4.59)$$

де c_{m1} – середня теплоємність у діапазоні температур $[0, t_1]$. Таким чином,

$$q = \text{пл. } a240 - \text{пл. } a130 = q_2 - q_1 = c_{m2}t_2 - c_{m1}t_1. \quad (4.60)$$

Значення середніх теплоємностей c_{m1} і c_{m2} визначаються за таблицями.

Дорівнюючи вирази (4.52) і (4.60) для q , знаходимо середню теплоємність процесу в діапазоні температур $[t_1, t_2]$

$$c_m = \frac{c_{m2}t_2 - c_{m1}t_1}{t_2 - t_1}. \quad (4.61)$$

4.7. Теплоємність газової суміші

Питома теплоємність газової суміші обчислюється за її складом і питомими теплоємностями компонентів.

Для збільшення температури газової суміші на dT необхідно збільшити на dT температуру кожного її газу. При цьому на нагрівання кожного компонента суміші потрібно витратити кількість теплоти

$$dQ_i = m_i c_i dT, \quad (4.62)$$

де m_i і c_i – маса і масова теплоємність i -го газу.

Теплота, що витрачається на нагрівання всієї суміші, визначається виразом

$$dQ = m c dT, \quad (4.63)$$

де m і c – маса і масова теплоємність газової суміші.

Для газової суміші можна записати рівняння теплового балансу

$$dQ = \sum_{i=1}^N dQ_i, \quad (4.64)$$

де N – кількість її компонентів.

Підставляючи в рівняння (4.64) вирази для теплот (4.62) і (4.63), отримаємо рівняння для визначення масової теплоємності суміші

$$mcdT = \sum_{i=1}^N m_i c_i dT. \quad (4.65)$$

Розділивши обидві частини рівняння (4.65) на mdT , маємо

$$c = \sum_{i=1}^N g_i c_i. \quad (4.66)$$

де g_i – масова частка i -го компонента суміші.

З виразу (4.66) видно, що масова теплоємність суміші газів дорівнює сумі добутків масових часток на масові теплоємності її компонентів.

Враховуючи, що $mc = \nu C_\mu$ і $m_i c_i = \nu_i C_{\mu i}$, де ν і C_μ – кількість молів і мольна теплоємність суміші, а ν_i і $C_{\mu i}$ – ті ж величини для i -го її компонента, з рівняння (4.65) одержуємо

$$\nu C_\mu = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{\mu i}. \quad (4.67)$$

Звідки мольна теплоємність газової суміші

$$C_\mu = \sum_{i=1}^N y_i C_{\mu i}. \quad (4.68)$$

Тут y_i – мольна частка i -го компонента суміші.

Згідно з виразом (4.68), мольна теплоємність газової суміші дорівнює сумі добутків мольних часток її компонентів на їх мольні теплоємності.

Так як для суміші ідеальних газів мольні частки y_i збігаються з об'ємними r_i , то

$$C_\mu = \sum_{i=1}^N r_i C_{\mu i}. \quad (4.69)$$

Розділивши обидві частини рівняння (4.69) на $\nu_{\mu 0}$, для об'ємної теплоємності суміші ідеальних газів отримаємо вираз

$$c' = \sum_{i=1}^N r_i c'_i, \quad (4.70)$$

де c'_i – об'ємна теплоємність i -го компонента.

Таким чином, об'ємна теплоємність суміші ідеальних газів дорівнює сумі добутків об'ємних часток її компонентів на їх об'ємні теплоємності.

Формули (4.66), (4.68), (4.69), (4.70) отримані для справжніх теплоємностей. Для середніх теплоємностей викладення будуть відрізнятися лише скінченністю підведеної теплоти та збільшення температури, тому отримані формули справедливі й для них.

РОЗДІЛ 5

ОСНОВНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

5.1. Метод дослідження

При дослідженні термодинамічних процесів ідеальних газів використовуються рівняння стану ідеального газу

$$pv = RT \quad (5.1)$$

і математичний вираз першого закону термодинаміки:

$$dq = du + pdv; \quad (5.2)$$

$$dq = di - vdp. \quad (5.3)$$

У ході дослідження потрібно: визначити рівняння кривої процесу в pv -діаграмі; встановити зв'язок між термодинамічними параметрами; визначити зміну внутрішньої енергії робочого тіла за формулою, справедливою для всіх процесів ідеального газу,

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT; \quad (5.4)$$

знайти величини зовнішньої (термодинамічної) l і наявної l_0 питомих робіт за формулами:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad (5.5)$$

$$l_0 = - \int_{p_1}^{p_2} v dp; \quad (5.6)$$

визначити кількість теплоти, що бере участь у термодинамічному процесі, за формулою

$$q = \int_{T_1}^{T_2} cdT; \quad (5.7)$$

знайти зміну ентальпії в термодинамічному процесі за формулою, справедливою для всіх процесів ідеального газу,

$$\Delta i = i_2 - i_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT; \quad (5.8)$$

визначити частку теплоти, яка в даному процесі витрачається на зміну внутрішньої енергії,

$$\varphi = \frac{\Delta u}{q}; \quad (5.9)$$

знайти частку теплоти, яка в даному процесі перетворюється в зовнішню роботу,

$$\psi = \frac{l}{q}, \quad \psi = 1 - \varphi. \quad (5.10)$$

Найбільший інтерес для практики становлять наступні основні процеси: ізохорний (при постійному об'ємі); ізобарний (при постійному тиску); ізотермічний (при постійній температурі); адіабатний (без теплообміну з навколишнім середовищем); політропний, який за певних умов можна розглядати як узагальнюючий по відношенню до всіх основних процесів.

5.2. Ізохорний процес

Такий процес здійснюється робочим тілом, що перебуває в циліндрі при нерухомому поршні, якщо до робочого тіла підводиться теплота від джерела теплоти або відводиться теплота від робочого тіла до холодильника.

В ізохорному процесі виконується умова $dv = 0$ або $v = const$. Рівняння ізохорного процесу виходить із рівняння (5.1) при $v = const$:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = const \quad \text{або} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.11)$$

Звідси видно, що в ізохорному процесі тиск газу пропорційний його абсолютній температурі. При підводі теплоти тиск збільшується, при відводі – зменшується.

Розглянемо ізохори в pV -, pT - і vT -діаграмах (рис. 5.1).

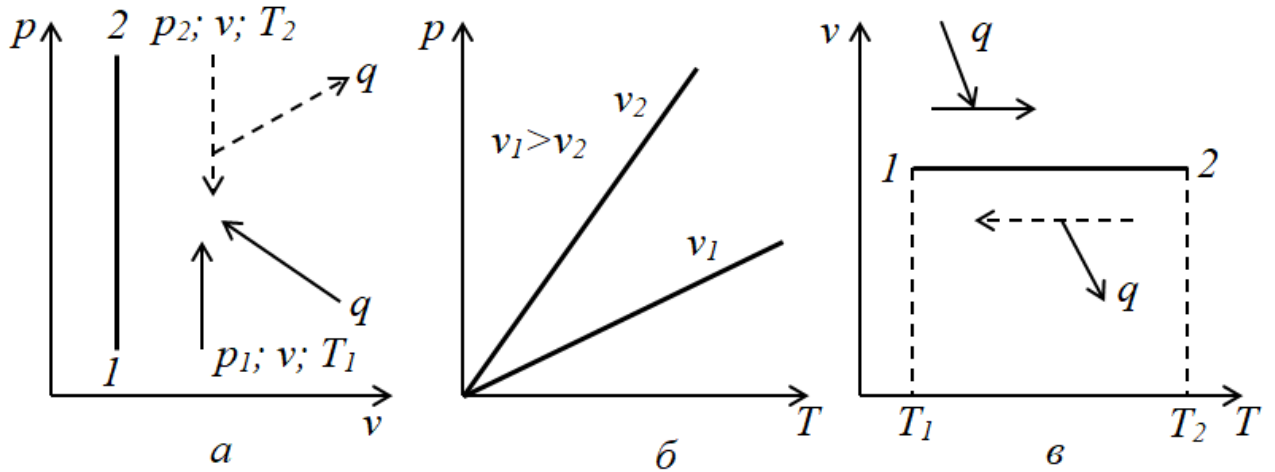


Рисунок 5.1. Ізохори ідеального газу

З рисунку видно, що в pV -діаграмі ізохора 1-2 – вертикальна пряма, паралельна осі p . У процесі 1-2 теплота підводиться до газу, температура підвищується, а отже, за рівнянням (5.11) збільшується тиск. В оберненому процесі 2-1 теплота від газу відводиться, у результаті чого зменшується внутрішня енергія газу й знижується його температура, тобто процес 1-2 – нагрівання, а процес 2-1 – охолодження газу.

В pT -діаграмі ізохори – прямі лінії, які виходять із початку координат, з кутовим коефіцієнтом, що дорівнює $\frac{R}{v}$. У vT -діаграмі ізохори – прямі, паралельні осі T .

Так як в ізохорному процесі $dv=0$, то і $dl=0$, а, отже, зовнішня робота не здійснюється.

Питома наявна робота

$$l_0 = - \int_{p_1}^{p_2} v dp = -v \int_{p_1}^{p_2} dp = v(p_1 - p_2). \quad (5.12)$$

Зміна внутрішньої енергії газу в ізохорному процесі при $c_v = const$

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1). \quad (5.13)$$

Зміна ентальпії газу при $c_p = const$

$$\Delta i = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p(T_2 - T_1). \quad (5.14)$$

Питома теплота, що підводиться до робочого тіла в процесі 1-2, при $c_v = const$ за формулою (5.7) дорівнює

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1). \quad (5.15)$$

Так як в процесі при $v = const$ газ не здійснює роботи, то рівняння першого закону термодинаміки (5.2) для цього процесу має вигляд

$$dq_v = du = c_v dT. \quad (5.16)$$

Звідси видно, що в ізохорному процесі вся теплота, яка підводиться до робочого тіла, витрачається на збільшення його внутрішньої енергії, тобто на підвищення температури газу. При охолодженні газу його внутрішня енергія зменшується на величину відведеної теплоти.

Розглянемо схему розподілу теплоти в ізохорному процесі (рис. 5.2).

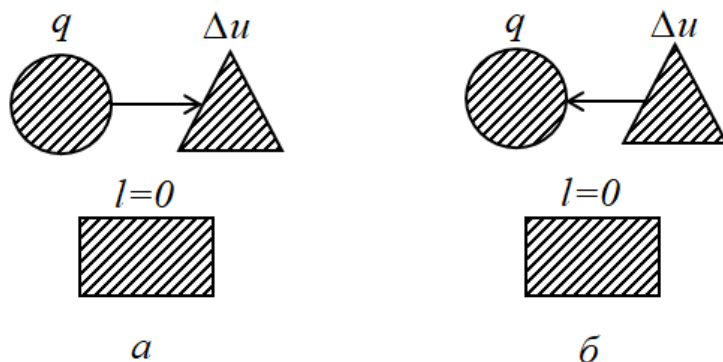


Рисунок 5.2. Схема розподілу теплоти в ізохорному процесі:

a – при нагріванні газу; *б* – при охолодженні газу

Так як в ізохорному процесі $q_v = \Delta u$, то частка теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії,

$$\varphi = \frac{\Delta u}{q_v} = 1,$$

а частка теплоти, що витрачається на здійснення роботи,

$$\psi = 1 - \varphi = 0.$$

Теплоємність в ізохорному процесі c_v має скінченне значення.

5.3. Изобарний процес

Такий термодинамічний процес може протікати в циліндрі, поршень якого переміщується без тертя так, що тиск у циліндрі дорівнює постійному тискові навколишнього середовища, діючому на поршень.

В ізобарному процесі виконується умова $p = const$, $dp = 0$. Рівняння ізобарного процесу виходить із рівняння стану ідеального газу (5.1) при $p = const$:

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} = const \quad \text{або} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.17)$$

З рівняння (5.17) видно, що в ізобарному процесі питомий об'єм газу пропорційний його абсолютній температурі, тобто при розширенні газу в умовах постійного тиску температура газу, а отже, і його внутрішня енергія збільшуються, а при стисненні – зменшуються.

Розглянемо ізобари в $p\nu$ -, νT - і pT -діаграмах (рис. 5.3).

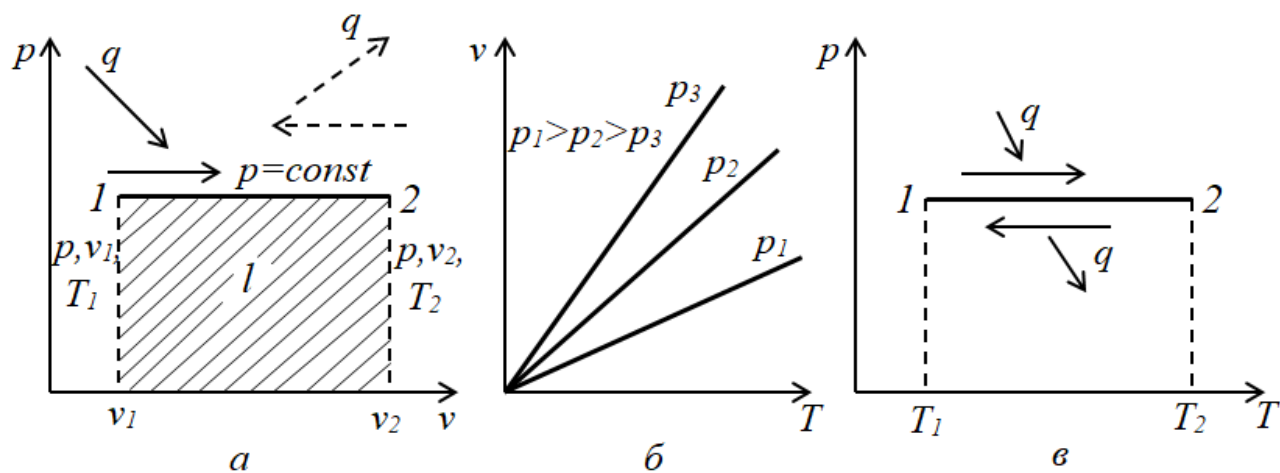


Рисунок 5.3. Ізобари ідеального газу

У $p\nu$ -діаграмі ізобарні процеси зображуються прямими, паралельними осі ν . Площа прямокутника $\nu_1 1 2 \nu_2$ дорівнює роботі газу l у процесі 1-2. В цьому процесі до газу підводиться теплота, бо питомий об'єм збільшується, а отже, з рівняння (5.17) збільшується і температура. В оберненому процесі 2-1 теплота від газу відводиться, в результаті зменшується внутрішня енергія і знижується його температура, тобто процес 1-2 – нагрівання газу; а процес 2-1 – охолодження.

У νT -діаграмі ізобари є прямими лініями, що виходять із початку координат, з кутовим коефіцієнтом, який дорівнює $\frac{R}{p}$. В pT -діаграмі ізобари являють собою прямі, паралельні осі T .

Робота газу в ізобарному процесі

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p \int_{v_1}^{v_2} dv = p(v_2 - v_1). \quad (5.18)$$

Так як $pv_1 = RT_1$ і $pv_2 = RT_2$, то з формули (5.18) отримаємо

$$l = R(T_2 - T_1), \quad (5.19)$$

тобто робота газу в ізобарному процесі додатна, якщо температура газу збільшується.

Оскільки в ізобарному процесі $dp = 0$, то і $dl_0 = 0$, тобто наявна робота дорівнює нулю.

Зміна внутрішньої енергії газу в ізобарному процесі при $c_v = const$

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_2 - T_1). \quad (5.20)$$

Кількість теплоти, підведена до газу при нагріванні або відведена від нього при охолодженні, якщо $c_p = const$, дорівнює

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p(T_2 - T_1) = \Delta i. \quad (5.21)$$

Звідси видно, що теплота, підведена до робочого тіла в ізобарному процесі, йде на збільшення його ентальпії.

Так як в процесі при $p = const$ наявна робота дорівнює нулю, то рівняння першого закону термодинаміки (5.3) для цього процесу має вигляд

$$dq_p = di = c_p dT. \quad (5.22)$$

Частка теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії в ізобарному процесі,

$$\varphi = \frac{\Delta u}{q_p} = \frac{c_v(T_2 - T_1)}{c_p(T_2 - T_1)} = \frac{1}{k}. \quad (5.23)$$

Частка теплоти, що витрачається на виконання роботи в процесі при $p = const$,

$$\psi = 1 - \varphi = 1 - \frac{1}{k} = \frac{k-1}{k}. \quad (5.24)$$

Для одноатомного газу на основі МКТ $k = 1,667$. Тоді за формулами (5.23), (5.24) отримуємо $\varphi = 0,6$, $\psi = 0,4$, тобто для одноатомного газу 40% теплоти, що підводиться до нього в ізобарному процесі, йде на виконання зовнішньої роботи, а 60 % – на збільшення його внутрішньої енергії.

Для двоатомного газу $k = 1,4$, тоді $\varphi = 0,714$, $\psi = 0,286$. Таким чином, 28,6% підведеної до двоатомного газу теплоти витрачається на здійснення роботи, а 71,4 % – на збільшення внутрішньої енергії.

Багатоатомний газ має $k = 1,333$ і для нього $\varphi = 0,75$, $\psi = 0,25$.

Розглянемо схему розподілу теплоти в ізобарному процесі для двоатомного газу (рис. 5.4).

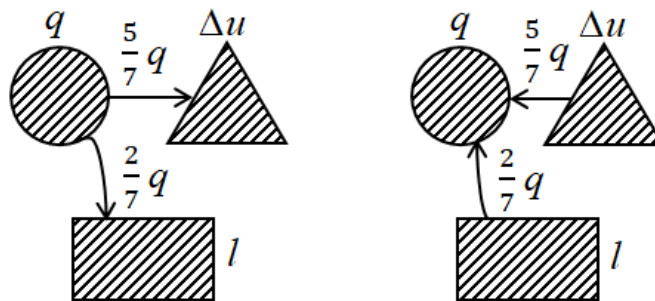


Рисунок 5.4. Схема розподілу теплоти в ізобарному процесі:

a – при розширенні газу; *б* – при стисненні газу

Теплоємність в ізобарному процесі c_p має скінченне значення.

5.4. Ізотермічний процес

Ізотермічний процес протікає при $T = const$, $dT = 0$.

Такий термодинамічний процес протікає в циліндрі, коли в міру підводу теплоти до робочого тіла поршень переміщується, збільшуючи об'єм настільки, що температура робочого тіла залишається постійною.

З рівняння стану ідеального газу (5.1) при $T = const$ маємо

$$pv = RT = const \quad (5.25)$$

або

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (5.26)$$

Отже, в ізотермічному процесі тиск газу обернено пропорційний питомому об'єму, так що при розширенні тиск падає, а при стисненні – зростає.

Розглянемо ізотерми в pv -, vT - і pT -діаграмах (рис. 5.5, 5.6).

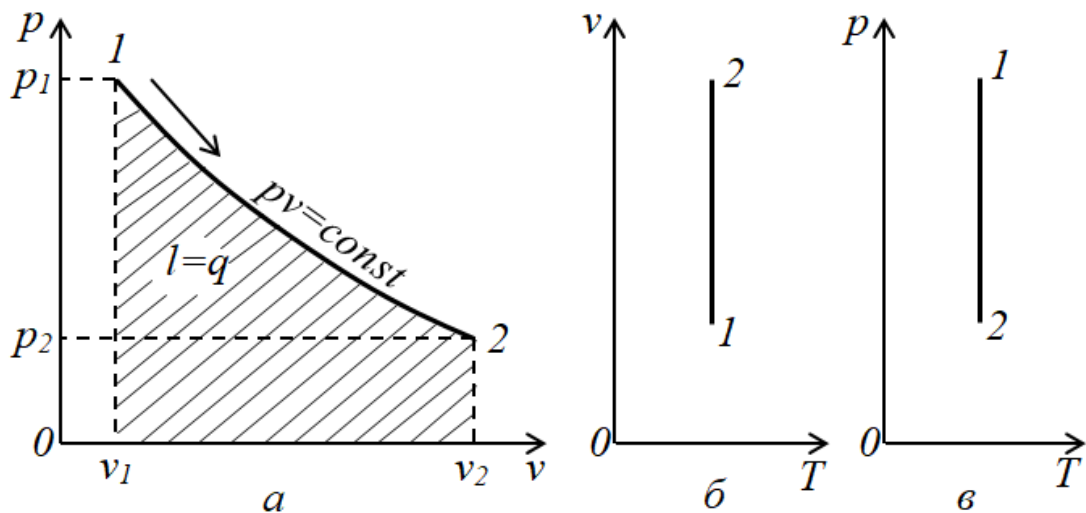


Рисунок 5.5. Ізотерми ідеального газу

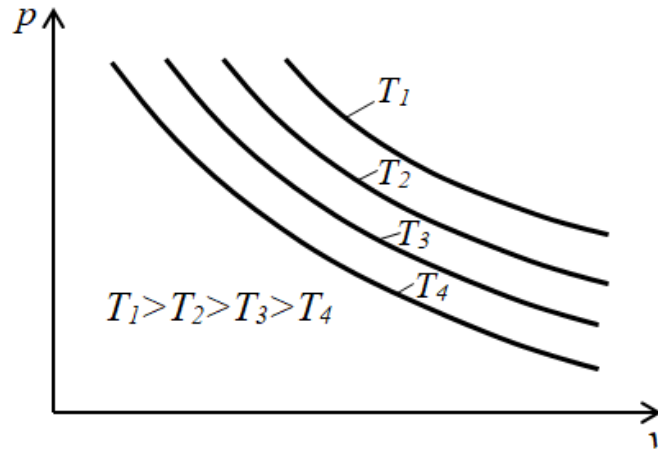


Рисунок 5.6. Ізотерми при різних температурах

В p - v -діаграмі ізотермічний процес зображується рівносторонньою гіперболою. З рис. 5.6 видно, що чим вище температура, тим вище в p - v -діаграмі розташовується ізотерма.

У v T -діаграмі ізотерми – прямі, паралельні осі v , а в p T -діаграмі – прямі, паралельні осі p .

При $dT = 0$ маємо $du = 0$ і $di = 0$, тоді $u = const$ й $i = const$. Таким чином, ізотермічний процес ідеального газу одночасно є процесом при постійній внутрішній енергії і при постійній ентальпії.

Рівняння першого закону термодинаміки для ізотермічного процесу має вигляд

$$dq_T = dl. \quad (5.27)$$

Звідси видно, що вся підведена до газу теплота в ізотермічному процесі витрачається на роботу розширення. У процесі ізотермічного стиснення від газу відводиться теплота, яка дорівнює зовнішній роботі стиснення, що забезпечує постійність температури газу в процесі.

Питома робота в ізотермічному процесі

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (5.28)$$

Питома наявна робота

$$l_0 = - \int_{p_1}^{p_2} v dp = -RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (5.29)$$

З виразів (5.28) і (5.29) випливає, що в ізотермічному процесі для ідеального газу $l = l_0$.

Теплота, що підводиться до газу в ізотермічному процесі,

$$q_T = l = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (5.30)$$

Таким чином, в ізотермічному процесі для ідеального газу $q_T = l = l_0$.

На p - v -діаграмі площа $v_1 l_2 v_2$ під ізотермою 1-2 дає як величину здійсненої газом роботи, так і величину підведеної до нього теплоти. Так як в ізотермічному процесі $dT = 0$ і $dq_T \neq 0$, то $c_T = \infty$. Тому визначити кількість теплоти, що підводиться до газу в ізотермічному процесі, за допомогою теплоємності неможливо.

Частка теплоти, яка йде на зміну внутрішньої енергії газу в процесі при $T = const$,

$$\varphi = \frac{\Delta u}{q_T} = 0,$$

а частка теплоти, що витрачається на виконання роботи,

$$\psi = 1 - \varphi = 1.$$

Схема енергобалансу в ізотермічному процесі має вигляд (рис. 5.7):

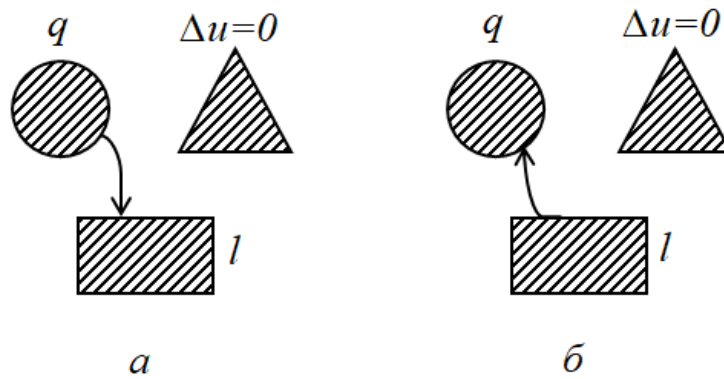


Рисунок 5.7. Схема розподілу теплоти в ізотермічному процесі:
a – при розширенні газу; *б* – при стисненні газу

5.5. Адіабатний процес

В адіабатному процесі енергообмін робочого тіла з навколишнім середовищем відбувається тільки в формі роботи. Енергообміну в формі теплоти немає, тобто робоче тіло припускається ізольованим від навколишнього середовища ідеальною тепловою ізоляцією. Такі умови виражаються як $dq=0$, $q=0$. При цьому рівняння першого закону термодинаміки має вигляд

$$du = -dl. \quad (5.31)$$

Звідси видно, що робота адіабатного розширення здійснюється внаслідок зменшення внутрішньої енергії газу, а отже температура газу зменшується. Робота адіабатного стиснення повністю йде на збільшення внутрішньої енергії газу, тобто на підвищення його температури. Таким чином, зміна внутрішньої енергії та робота в адіабатному процесі еквівалентні за величиною і протилежні за знаком.

Рівняння адіабати для ідеального газу отримується на основі рівняння стану ідеального газу (5.1) та рівняння першого закону термодинаміки (5.31), яке з урахуванням виразів $du = c_v dT$ і $dl = pdv$ приймає вигляд

$$c_v dT + p dv = 0. \quad (5.32)$$

Підставивши в це рівняння $c_v = \frac{R}{k-1}$, маємо

$$RdT + (k-1)p dv = 0. \quad (5.33)$$

Диференціюючи рівняння стану (5.1), отримаємо

$$RdT = p dv + v dp. \quad (5.34)$$

Підставляючи вираз (5.34) в рівняння (5.33), знаходимо

$$k p dv + v dp = 0, \quad (5.35)$$

або

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0. \quad (5.36)$$

Інтегруючи рівняння (5.36) при $k = const$, одержимо

$$\ln p + k \ln v = const, \quad (5.37)$$

звідки

$$p v^k = const. \quad (5.38)$$

Рівняння (5.38) є рівнянням адіабати при $k = \frac{c_p}{c_v} = const$. Воно також

називається рівнянням адіабати Пуассона.

З рівняння (5.38) випливає

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k. \quad (5.39)$$

З рівнянь (5.38) і (5.39) видно, що при адіабатному розширенні тиск падає, а при стисненні зростає.

Залежність між температурою T і питомим об'ємом ν в адіабатному процесі отримаємо, підставивши в рівняння (5.38) вираз $p = \frac{RT}{\nu}$. Тоді

$$T\nu^{k-1} = const, \quad (5.40)$$

або, для станів 1 і 2,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{k-1}. \quad (5.41)$$

Підстановка $\nu = \frac{RT}{p}$ в рівняння (5.40) дає залежність між температурою

T і тиском p :

$$Tp^{\frac{1-k}{k}} = const \quad (5.42)$$

або

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (5.43)$$

Рівняння (5.38), (5.40) і (5.42) отримані за умови $k = const$. У дійсності показник k є функцією температури та незначно зменшується з її збільшенням. При $k = f(T)$ такі рівняння мають складний вигляд навіть якщо f є лінійною функцією.

На основі рівнянь (5.38), (5.40) і (5.42) будуються адіабати в $p\nu$ -, νT - і pT -діаграмах (рис. 5.8).

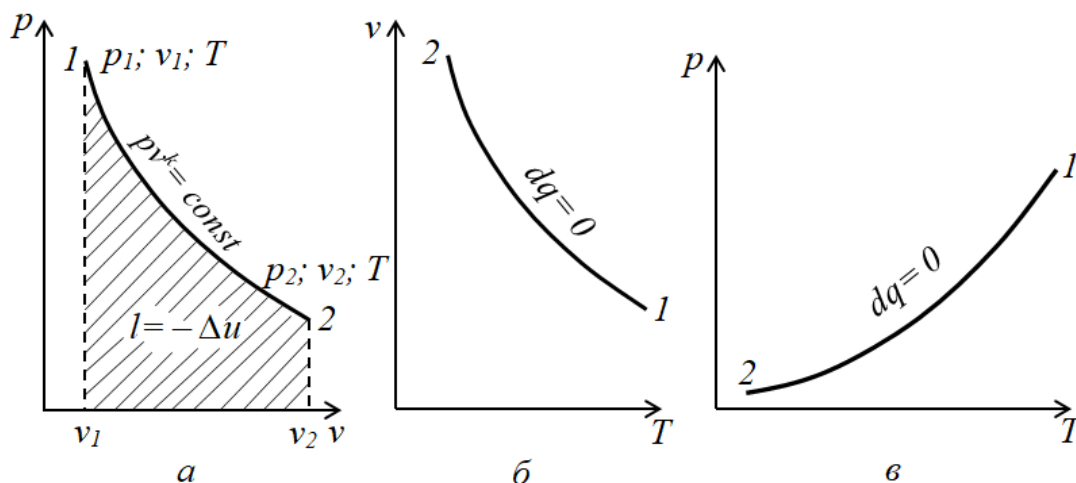


Рисунок 5.8. Адіабати ідеального газу

На p - v -діаграмі площа $v_1 1 2 v_2$ під адіабатою 1-2 дає як величину роботи розширення, так і зменшення внутрішньої енергії газу

$$l = -\Delta u = u_1 - u_2 .$$

З порівняння рівнянь ізотерми (5.25) і адіабати (5.38) видно, що так як $k > 1$, то при розширенні за адіабатою тиск падає сильніше, ніж за ізотермою, тобто в p - v -діаграмі адіабата проходить крутіше за ізотерму (рис. 5.9). Тут адіабата – нерівностороння гіпербола.

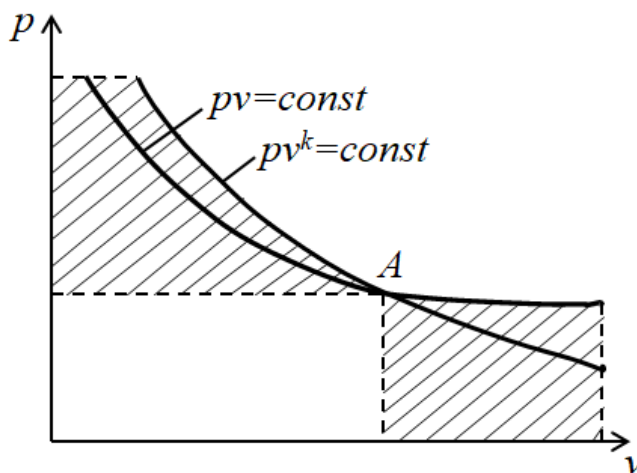


Рисунок 5.9. Відносне розташування ізотерми й адіабати в p - v -діаграмі

Отримаємо вирази для зовнішньої роботи в адіабатному процесі при $k = const$. З рівняння (5.31) при $c_v = const$ маємо

$$l = -\Delta u = -\int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v(T_1 - T_2) = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2). \quad (5.44)$$

З урахуванням рівняння стану ідеального газу (5.1) звідси одержуємо

$$l = \frac{1}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2), \quad (5.45)$$

або

$$l = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad (5.46)$$

Враховуючи співвідношення (5.41) і (5.42), вираз (5.46) перепишемо як:

$$l = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] = \frac{RT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right]; \quad (5.47)$$

$$l = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = \frac{RT_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \quad (5.48)$$

Наявну роботу в адіабатному процесі можна обчислити за формулою (5.6). Також з рівняння (5.35) одержуємо $-vdp = kpdv$, тобто

$$l_0 = kl. \quad (5.49)$$

Звідси видно, що в адіабатному процесі наявна робота в k разів більше зовнішньої роботи. Тому вирази для наявної роботи можна отримати, підставляючи в (5.49) вирази (5.44) – (5.48).

Схема енергобалансу в адіабатному процесі має вигляд (рисунок 5.10):

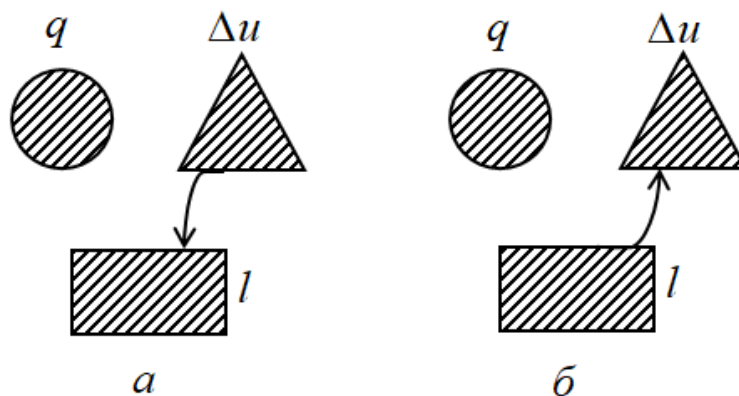


Рисунок 5.10. Схема розподілу енергії в адіабатному процесі:

a – при розширенні газу; *б* – при стисненні газу

5.6. Політропний процес

Термін «політропний» походить від грецьких слів «poly» – багато і «tropе» – перетворення. Він означає – різноманітний, багатоваріантний. Політропний процес – це будь-який процес зміни стану робочого тіла, що протікає при постійній теплоємності, тобто $c = const$. Умова $c = const$ накладає певні обмеження на характер перетворення енергії, які відрізняють політропний процес від довільного неполітропного процесу. З рівняння першого закону термодинаміки

$$cdT = c_v dT + dl \quad (5.50)$$

випливає, що якщо $c = const$ і $c_v = const$, то частка теплоти, яка йде на виконання зовнішньої роботи в процесі, залишається постійною. Таким чином, умова $c = const$ означає, що відносний розподіл теплоти між зміною внутрішньої енергії та зовнішньою роботою в політропному процесі залишається незмінним. Частка теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії робочого тіла,

$$\varphi = \frac{du}{dq} = \frac{c_v dT}{cdT} = \frac{c_v}{c} = const \quad (5.51)$$

і частка теплоти, яка йде на роботу зі зміни об'єму,

$$\psi = 1 - \varphi = \text{const}. \quad (5.52)$$

Отже, у політропному процесі φ і ψ не змінюються. В цьому і полягає головна особливість політропного процесу.

Рівняння політропного процесу можна отримати з рівнянь першого закону термодинаміки для ідеального газу:

$$cdT = c_v dT + pdv; \quad (5.53)$$

$$cdT = c_p dT - vdp. \quad (5.54)$$

Перепишемо їх у вигляді:

$$(c - c_v)dT = pdv; \quad (5.55)$$

$$(c - c_p)dT = -vdp. \quad (5.56)$$

З рівнянь (5.55) і (5.56) маємо

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} \frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p}. \quad (5.57)$$

Увівши позначення

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v}, \quad (5.58)$$

рівняння політропи в диференціальній формі запишемо як

$$n \frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p}. \quad (5.59)$$

Величину n називають показником політропи.

Інтегруючи рівняння (5.59) при $n = \text{const}$, одержимо

$$pv^n = \text{const}. \quad (5.60)$$

Це рівняння є рівнянням політропи в p - v -діаграмі. З виразу (5.58) видно, що n залежить від теплоємностей c і c_v . Показник n є постійним для конкретного процесу, його значення може змінюватися від $-\infty$ до $+\infty$. Так як величина показника політропи визначає характер процесу, то він є характеристикою процесу. Політропному процесу може бути дане й інше визначення: політропним називається процес, який описується рівнянням (5.60).

Політропний процес є узагальнюючим. Основні процеси – ізохорний, ізобарний, ізотермічний і адіабатний – є окремими випадками політропного процесу, причому кожному з них відповідає своє значення показника n . Для ізохорного процесу $n = \pm\infty$, для ізобарного $n = 0$, для ізотермічного $n = 1$, для адіабатного $n = k$.

Оскільки рівняння політропи й адіабати у змінних p і v відрізняються тільки позначенням показника, то таким же чином будуть відрізнятися ці рівняння й в інших змінних, а значить для політропного процесу:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^n; \quad (5.61)$$

$$T v^{n-1} = \text{const}; \quad (5.62)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1}; \quad (5.63)$$

$$T p^{\frac{1-n}{n}} = \text{const}; \quad (5.64)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}. \quad (5.65)$$

Використовуючи рівняння політропи $p v^n = p_1 v_1^n$ отримаємо вирази для зовнішньої роботи в політропному процесі:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1^n \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^n} = -\frac{p_1 v_1^n}{n-1} \left(\frac{1}{v_2^{n-1}} - \frac{1}{v_1^{n-1}} \right) =$$

$$= \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (5.66)$$

З урахуванням співвідношень (5.63) і (5.65), вирази (5.66) перепишемо як:

$$l = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]; \quad (5.67)$$

$$l = \frac{RT_1}{n-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (5.68)$$

Як видно, формули (5.66) – (5.68) аналогічні формулам (5.44), (5.45), (5.47), (5.48) для зовнішньої роботи в адіабатному процесі, оскільки при їх одержанні використовується рівняння процесу та рівняння стану ідеального газу. Тобто, вирази (5.66) – (5.68) можна одержати з виразів (5.44), (5.45), (5.47), (5.48) заміною k на n .

З рівняння (5.59), по аналогії з адіабатним процесом (5.49), наявна робота в політропному процесі

$$l_0 = nl. \quad (5.69)$$

Теплоємність газу в політропному процесі з урахуванням того, що $c_p = kc_v$, визначається з рівняння (5.58):

$$c = c_v \frac{n-k}{n-1}. \quad (5.70)$$

Вона залежно від величини n може бути додатною, від'ємною, а також дорівнювати нулю та нескінченності. Графік залежності $c(n)$ наведено на рис. 5.11.

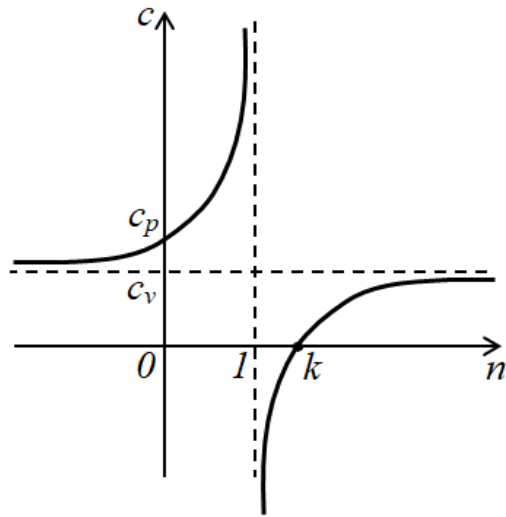


Рисунок 5.11. Залежність теплоємності політропного процесу від показника політропи

З виразу (5.70) маємо: для ізохорного процесу $n = \pm\infty$, $c = c_v$; для ізобарного $n = 0$, $c = c_p$; для ізотермічного $n = 1$, $c = \infty$; для адіабатного $n = k$, $c = 0$.

З виразу (5.70) видно, що в політропних процесах при $1 < n < k$ теплоємність $c < 0$. Так як $c = \frac{dq}{dT}$, то від'ємна теплоємність означає, що dq і dT мають різні знаки, тобто при підводі теплоти до робочого тіла його температура зменшується, а при відводі – збільшується. Це можна пояснити за допомогою першого закону термодинаміки

$$q = \Delta u + l.$$

У процесах при $c < 0$ завжди $|l| > |q|$ і $lq > 0$. На виконання роботи при розширенні, крім підведеної теплоти, витрачається й частина внутрішньої енергії газу, тобто $\Delta u < 0$, а отже, і $\Delta T < 0$. При стисненні газу частина роботи переходить в еквівалентну теплоту, а частина залишається в газі і йде на збільшення його внутрішньої енергії, а отже, і температури. Зміна внутрішньої енергії в політропному процесі визначається за формулою

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1). \quad (5.71)$$

Теплота, що підводиться до газу в політропному процесі,

$$q = \int_{T_1}^{T_2} cdT = c(T_2 - T_1) = c_v \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1). \quad (5.72)$$

У політропному процесі теплота, підведена до газу, йде на зміну його внутрішньої енергії та виконання зовнішньої роботи.

Зміна ентальпії робочого тіла в політропному процесі

$$\Delta i = c_p(T_2 - T_1). \quad (5.73)$$

Частка теплоти, що витрачається на зміну внутрішньої енергії робочого тіла в політропному процесі,

$$\varphi = \frac{c_v}{c} = \frac{n-1}{n-k}. \quad (5.74)$$

Частка теплоти, яка йде на здійснення зовнішньої роботи,

$$\psi = 1 - \varphi = 1 - \frac{n-1}{n-k} = \frac{1-k}{n-k}. \quad (5.75)$$

Як видно, величини φ і ψ залежать тільки від показників політропи й адіабати. При $k = const$ маємо $\varphi = const$ і $\psi = const$, тобто кожний політропний процес характеризується своїми значеннями φ і ψ . Отже, політропний процес – це процес, в якому на зміну внутрішньої енергії робочого тіла витрачається довільна, але незмінна в процесі частка теплоти, тобто $\varphi = const$.

Підставляючи у вирази (5.74) і (5.75) відповідні значення показника політропи, можна визначити частки теплоти, що витрачаються на зміну внутрішньої енергії та здійснення зовнішньої роботи в ізохорному, ізобарному, ізотермічному й адіабатному процесах.

РОЗДІЛ 6

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

6.1. Сутність другого закону термодинаміки

Другий закон термодинаміки встановлює спрямованість і умови протікання природних процесів. Як і перший закон термодинаміки, він був виведений на основі експериментальних даних. Перший закон термодинаміки характеризує процеси перетворення енергії з кількісної сторони та встановлює: еквівалентність різних форм енергії; співвідношення між зміною внутрішньої енергії та кількістю підведеної або відведеної теплоти; сталість внутрішньої енергії ізольованої системи.

З погляду першого закону термодинаміки будь-який процес, який не суперечить закону збереження енергії, принципово можливий у природі. Але не всі такі процеси реально існують.

Перший закон термодинаміки тільки стверджує, що теплота може перетворюватися в роботу, а робота в теплоту, не встановлюючи умов, при яких можливі ці перетворення, і зовсім не торкається питання про можливий напрямок протікання термодинамічного процесу. Не знаючи цього напрямку, неможливо передбачити характер процесу і його результати. Наприклад, якщо є два тіла, температури яких різні, то першому закону термодинаміки не суперечив би перехід теплоти від холодного тіла до тіла з більш високою температурою. Основне обмеження, яке накладає перший закон термодинаміки на цей процес, полягає в тому, щоб кількість теплоти, що віддається першим тілом, дорівнювала кількості теплоти, одержуваній другим тілом (за умови відсутності роботи). У дійсності теплота мимовільно переходить тільки від тіл, що мають більш високу температуру, до тіл з більш низькою температурою, тобто процес теплообміну має властивість визначеної спрямованості – убік тіл з більш низькою температурою. Причому

процес теплообміну припиняється при досягненні рівності температур. Змінити природний напрямок на зворотний протиприродний рух теплоти можна тільки за рахунок витрати роботи (наприклад, у холодильних машинах).

Дослід показує, що перетворення теплоти в корисну роботу в теплових двигунах може відбуватися тільки при переході теплоти від нагрітого тіла до холодного, тобто за наявності різниці температур між тепловіддавачем (нагрівачем) і теплоприймачем (холодильником). При цьому вся теплота не може бути перетворена в роботу.

Пристрій, який повністю перетворював би в роботу теплоту якогонебудь джерела, називається *вічним двигуном другого роду*.

Другий закон термодинаміки стверджує, що створення вічного двигуна другого роду неможливе. Він дозволяє вказати напрямок теплового потоку та встановити умови, за яких можливе перетворення теплоти в корисну роботу.

Другий закон термодинаміки застосовний не тільки до процесів передачі теплоти, але й до багатьох інших явищ, пов'язаних з обміном енергією.

На відміну від першого, другий закон термодинаміки дозволяє визначити, якими повинні бути умови, щоб той або інший процес міг виникнути та протікати в потрібному напрямку.

Другий закон термодинаміки, як і перший, є фундаментальним законом природи. Він має велике наукове значення. Другий закон термодинаміки використовується не тільки в техніці, він застосовується у фізиці, хімії, біології, астрономії та інших науках.

Відкриття другого закону термодинаміки пов'язане з аналізом роботи теплових машин. Уперше сутність цього закону виклав у 1824 р. французький інженер Саді Карно в роботі «Міркування про русійну силу вогню та про машини, здатні розвивати цю силу». С. Карно вперше вказав на можливість перетворення теплоти в корисну роботу у двигунах лише за наявності двох джерел теплоти: одного з більш високою температурою

(нагрівач із температурою T_1) та іншого з меншою температурою (холодильник з температурою T_2).

Пізніше Р. Клаузіус і В. Томсон (Кельвін) дали найбільш загальні формулювання другого закону термодинаміки, з яких випливає, що:

1. *Неможливий процес, при якому теплота переходила б мимовільно від холодних до нагрітих тіл.*
2. *Не вся теплота, отримана від тепловіддавача, може перейти в роботу, а тільки її частина. Частина теплоти повинна перейти в теплоприймач.*

6.2. Оборотні та необоротні процеси

В ізольованій термодинамічній системі через деякий проміжок часу встановлюється внутрішня рівновага, при якій робоче тіло по всій масі має однакову температуру і тиск.

При рівності тисків у системі й у навколишньому середовищі зміна об'єму робочого тіла припиняється, і передача енергії у формі роботи відсутня (система перебуває в механічній рівновазі із середовищем). Рівність температур робочого тіла та середовища забезпечує термічну рівновагу. При цьому між системою і навколишнім середовищем не виникає передачі енергії у формі теплоти.

Термодинамічний процес можливий тільки при порушенні механічної або термічної рівноваги, і чим сильніше порушується рівновага, тим швидше протікає процес. Усі реальні термодинамічні системи не ізольовані від навколишнього середовища, яке виводить їх з рівноваги. Тому вони є нерівноважними. Враховуючи складність теплотехнічних розрахунків таких процесів, на практиці їх замінюють рівноважними, тобто такими, при яких система проходить послідовно незліченну множину рівноважних станів. Ці рівноважні процеси називають *квазістатичними*.

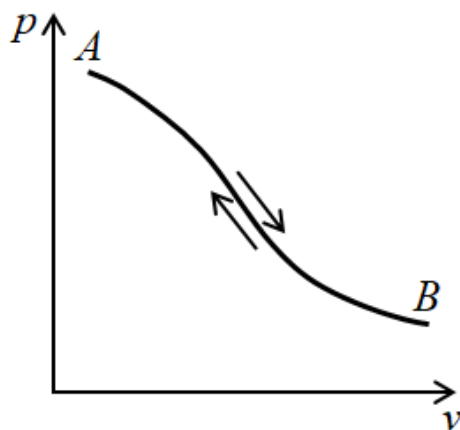


Рисунок 6.1. Лінії оборотних прямого $A-B$ і оберненого $B-A$ процесів на p v -діаграмі

Для будь-якої термодинамічної системи можна уявити два стани A і B , між якими будуть проходити два процеси: один від стану A до B і інший, навпаки, від стану B до A (рис. 6.1). Перший процес називають прямим, другий – оберненим. Якщо після прямого процесу $A-B$ іде обернений $B-A$ і при цьому термодинамічна система вертається у вихідний стан, то такі процеси прийнято вважати оборотними. При оборотних процесах система в оберненому процесі проходить через ті ж рівноважні стани, що й у прямому процесі. При цьому ні в навколишньому середовищі, ні в самій системі не виникає ніяких залишкових явищ.

У випадках, коли обмін енергією між системою та навколишнім середовищем протікає у формі роботи при нескінченно малій різниці тисків, процес є механічно оборотним.

Розглянемо модель установки механічно оборотного процесу (рис. 6.2).

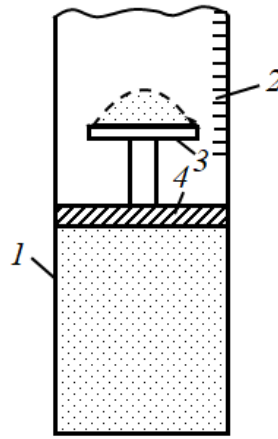


Рисунок 6.2. Ілюстрація оборотного процесу

Установка складається із циліндра 1, поршня 4 зі столиком 3 з піском і полиць 2. Під поршнем у циліндрі міститься газ, який зазнає тиску від піску, що знаходиться на столику. Для створення оборотного процесу розширення необхідно знімати зі столика одну піщинку за одною і якщо маса піщинок нескінченно мала та полиці 2 розташовані нескінченно часто, то процес розширення буде нескінченно повільним й ізотермічним, а тиск однаковим у всьому об'ємі газу та кожного разу рівним зовнішньому тиску на поршень. Якщо процес здійснювати у зворотному напрямку, тобто кидати на столик 3 з кожної полиці 2 по нескінченно малій піщинці, можна вважати, що система буде проходити через ті ж рівноважні стани, як і в прямому напрямку та повернеться до початкового стану.

Якщо термодинамічна система обмінюється з навколишнім середовищем енергією у формі теплоти при нескінченно малій різниці температур, то процес є термічно оборотним.

Наприклад, процес нагрівання рідини від 20 до 100°C, здійснюваний за допомогою електронагрівачів, які вмикаються через кожні 0,00001°C, припустимо вважати рівноважним.

Будь-який рівноважний термодинамічний процес зміни стану робочого тіла буде завжди оборотним. Оборотні процеси є ідеальними.

При розширенні робоче тіло в оборотному процесі виконує максимальну роботу

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

де p – тиск робочого тіла, рівний тиску навколишнього середовища.

При стисненні, коли робоче тіло повертається до початкового стану, в оборотному процесі витрачається мінімальна робота.

Реальні термодинамічні процеси відбуваються при скінченній різниці тисків, температур робочого тіла та навколишнього середовища й тому є нерівноважними. Такі процеси необоротні.

Необоротний термодинамічний процес – це процес, при якому в прямому та зворотному напрямках система не повертається до вихідного стану. Всі необоротні процеси протікають у напрямку досягнення в термодинамічній системі рівноваги, тобто вирівнювання в ній тисків, температур, концентрацій.

Для повної оборотності термодинамічного процесу необхідні: механічна рівновага, тобто рівність тисків газу та середовища; термічна рівновага, тобто рівність температур газу та середовища; відсутність ефектів дисипації таких, як тертя, турбулентність і т.п.

З реальних процесів найбільш близькими до оборотних є випаровування і конденсація.

У практичних теплотехнічних розрахунках перехід від оборотних процесів до реальних здійснюється за допомогою емпіричних коефіцієнтів, які враховують відхилення реальних процесів від ідеальних – оборотних.

6.3. Кругові термодинамічні процеси (цикли)

При однократному розширенні робочого тіла можна отримати обмежену кількість роботи. У процесі розширення газу в циліндрі його тиск зменшується та у деякий момент стає рівним тискові навколишнього

середовища, а одержання роботи припиняється. Робота, виконувана робочим тілом при розширенні від тиску p_1 до тиску p_2 , буде дорівнювати

$$l_p = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad (6.1)$$

де v_1 і v_2 – об'єми газу в точках 1 і 2 початку та кінця процесу розширення.

Таким чином, для безперервного перетворення теплоти в роботу розімкнений процес непридатний і повинен бути замінений замкненим (круговим), називаним *циклом*. Для повторного одержання роботи необхідно повернути робоче тіло у вихідний стан, тобто стиснути його. На стиснення робочого тіла повинна бути витрачена робота, вона підводиться до робочого тіла від якого-небудь зовнішнього джерела

$$l_c = \int_{v_2}^{v_1} p dv = - \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (6.2)$$

З порівняння виразів (6.1) і (6.2) видно, що процес стиснення робочого тіла від тиску p_2 до тиску p_1 потрібно здійснювати шляхом, відмінним від шляху процесу розширення. Інакше сумарна робота, отримана в результаті кругового процесу, буде дорівнювати нулю. Тому шлях процесу стиснення обирається таким, щоб робота стиснення за абсолютною величиною була менше роботи розширення.

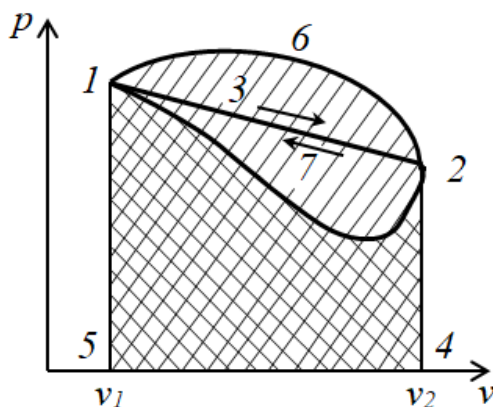


Рисунок 6.3. Вибір кругового процесу

Розглянемо у $p\nu$ -діаграмі кругові процеси, в яких робоче тіло розширюється за кривою 1-3-2 (рис. 6.3). Робота цього розширення чисельно дорівнює пл. 132451. Процес повернення робочого тіла з кінцевого стану 2 у початковий стан 1 може здійснюватися одним з наступних шляхів:

1. За кривою стиснення 2-3-1. При цьому робота стиснення (пл. 231542) буде дорівнювати роботі розширення (пл. 132451). У результаті сумарна робота в такому круговому процесі дорівнює нулю.

2. За кривою стиснення 2-6-1, розташованою над кривою розширення 1-3-2. При цьому робота стиснення (пл. 261542) більше роботи розширення (пл. 132451). Сумарна робота в такому круговому процесі буде від'ємною.

3. За кривою стиснення 2-7-1, розташованою нижче кривої розширення. У цьому круговому процесі робота розширення (пл. 132451) більше роботи стиснення (пл. 271542), а площа, обмежена замкненою кривою 1-3-2-7-1, являє собою роботу циклу. Отже, для додатності роботи потрібно, щоб крива стиснення 2-7-1 у $p\nu$ -діаграмі була розташована нижче кривої розширення 1-3-2. Багаторазово повторюючи такий круговий процес можна за рахунок підведення теплоти отримати будь-яку кількість роботи.

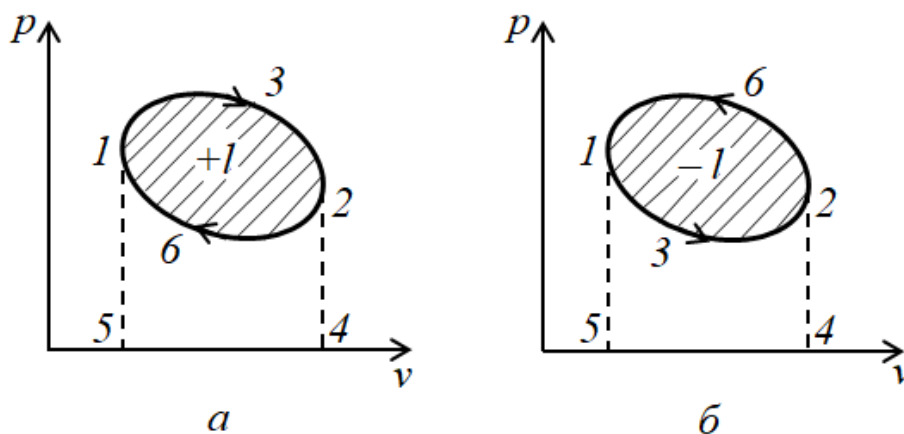


Рисунок 6.4. Замкнений круговий процес

Цикли, в яких теплота перетворюється в додатну роботу, називаються *прямими* (рис. 6.4, а). Такі цикли у pV -діаграмі протікають за годинниковою стрілкою. За прямими циклами працюють теплові двигуни.

Цикл, у результаті якого отримується від'ємна робота, називається *оберненим* (рис. 6.4, б). У ньому робота стиснення більше роботи розширення. За оберненими циклами працюють холодильні машини.

Цикли можуть бути оборотними і необоротними. *Оборотним* термодинамічним циклом називається цикл, усі процеси в якому оборотні. *Необоротним* термодинамічним циклом називається цикл, у якому хоча б один з процесів, що його складають, необоротний.

Для відводу та підводу теплоти використовуються джерела теплоти. Якщо джерело віддає робочому тілу теплоту, то його називають *тепловіддавачем* або *гарячим джерелом теплоти (нагрівачем)*, якщо джерело отримує від робочого тіла теплоту – *теплоприймачем* або *холодним джерелом теплоти (холодильником)*.

6.4. Термічний ККД і холодильний коефіцієнт циклів

У прямому термодинамічному циклі 1-3-2-6-1 (рис. 6.4, а) на ділянці 1-3-2 робоче тіло виконує роботу l_p , яка дорівнює пл. 132451. На ділянці 2-6-1 при стисненні робочого тіла витрачається робота l_c , що дорівнює пл. 261542.

Корисна робота одного циклу дорівнює різниці робіт розширення та стиснення

$$l = l_p - l_c = \text{пл. } 132451 - \text{пл. } 261542 = \text{пл. } 13261. \quad (6.3)$$

З першого закону термодинаміки з урахуванням того, що внутрішня енергія, як функція стану, у циклі не змінюється (початковий і кінцевий стани збігаються), отримаємо

$$q_1 - q_2 = l_p - l_c = l, \quad (6.4)$$

де q_1 і q_2 – підведена та відведена в циклі теплота відповідно.

Рівняння (6.4) визначає частину теплоти гарячого джерела, яка перетворюється в роботу, тобто теплоти, корисно використаної в циклі. Чим більше підведена теплота q_1 і менше відведена q_2 , тим більша кількість теплоти перетворюється у циклі в роботу, а отже, вища ефективність циклу.

Ступінь досконалості перетворення теплоти у механічну роботу в термодинамічному циклі оцінюється термічним коефіцієнтом корисної дії (ККД). Термічним ККД термодинамічного циклу називається відношення роботи, здійсненої в прямому термодинамічному циклі, до теплоти, підведеної до робочого тіла від зовнішніх джерел

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}. \quad (6.5)$$

Термічний ККД термодинамічного циклу показує, яку частку одержуваної теплоти машина перетворює в роботу в конкретних умовах протікання циклу. Чим більше величина η_t , тим досконаліше цикл і теплова машина. Значення термічного ККД термодинамічного циклу завжди менше одиниці. Якби $\eta_t = 1$, то $q_1 \rightarrow \infty$ або $q_2 = 0$, чого на практиці здійснити не можна.

Розглянемо круговий процес 1-3-2-6-1, який проходить у напрямку проти годинникової стрілки, тобто обернений цикл (рис. 6.4, б). У такому циклі робота стиснення більше роботи розширення (пл. 261542 > пл. 132451). При цьому теплота відбирається з холодного джерела теплоти та передається гарячому джерелу. Гарячому джерелу передається теплота q_1 , що дорівнює сумі теплоти q_2 , яка відбирається від холодного джерела, і теплоти, еквівалентної здійсненій у циклі роботи l , тобто

$$q_1 = q_2 + l.$$

Таким чином, при витраті ззовні роботи, теплота буде перетікати від холодного джерела до гарячого.

Ступінь досконалості оберненого циклу визначається холодильним коефіцієнтом ε . Холодильний коефіцієнт циклу являє собою відношення кількості теплоти q_2 , відведеної в оберненому термодинамічному циклі від охолоджуваної системи, до роботи l , витраченої в цьому циклі

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l} = \frac{q_2}{q_1 - q_2}. \quad (6.6)$$

6.5. Прямий цикл Карно

С. Карно вперше розглянув оборотний термодинамічний цикл, що складається із двох ізотерм і двох адіабат та здійснюється робочим тілом в ідеальній тепловій машині за наявності двох джерел теплоти: нагрівача з температурою T_1 і холодильника з температурою T_2 . Цикл Карно в p - v -діаграмі має вигляд (рис. 6.5):

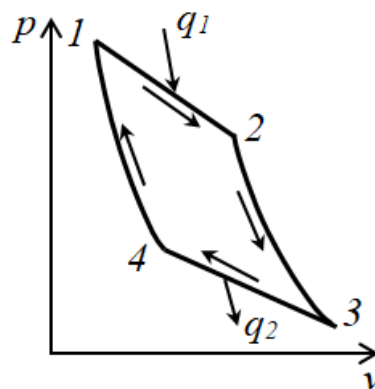


Рисунок 6.5. Прямий цикл Карно

Процеси 1-2 і 3-4 є ізотермічними, а 2-3 і 4-1 – адіабатними. Початкова температура робочого тіла в циклі приймається рівною температурі нагрівача T_1 . При ізотермічному розширенні від стану 1 до стану 2 робоче тіло одержує від нагрівача кількість теплоти q_1 при температурі T_1 . На ділянці 2-3 робоче

тіло адіабатно розширюється. При цьому температура робочого тіла знижується від T_1 до T_2 , а тиск падає від p_2 до p_3 . При стисненні за ізотермою 3-4 від робочого тіла відводиться до холодильника кількість теплоти q_2 при температурі T_2 . Подальше стиснення за адіабатою 4-1 призводить до підвищення температури робочого тіла від T_2 до T_1 , а робоче тіло повертається у початковий стан.

Сумарна робота циклу $l_{\text{ц}}$ графічно зображується пл. 12341.

Термічний ККД циклу

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1}. \quad (6.7)$$

Кількості теплоти q_1 і q_2 визначимо за формулами:

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (6.8)$$

$$q_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}. \quad (6.9)$$

Підставляючи (6.8) і (6.9) у (6.7), знаходимо

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}. \quad (6.10)$$

Для адіабатних процесів розширення 2-3 і стиснення 4-1 відповідно маємо

$$\frac{v_2}{v_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad \text{і} \quad \frac{v_1}{v_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{k-1}},$$

звідки

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4}$$

або

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}. \quad (6.11)$$

З урахуванням рівності (6.11) вираз (6.10) приймає вигляд

$$\eta_t = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.12)$$

З виразу (6.12) випливає:

1. Термічний ККД циклу Карно залежить тільки від абсолютних температур нагрівача T_1 і холодильника T_2 . Він зростає зі збільшенням температури T_1 і зменшенням T_2 , тобто чим більше відношення температур $\frac{T_1}{T_2}$, тим вище

ККД циклу Карно.

2. Термічний ККД циклу Карно завжди менше одиниці. Рівність $\eta_t = 1$ можлива тільки при $T_2 = 0$ або $T_1 = \infty$, що практично неможливо реалізувати. Теплота q_1 , що підводиться до робочого тіла в циклі Карно, не може бути повністю перетворена в роботу, значна кількість теплоти відводиться до теплоприймача.

3. Термічний ККД циклу Карно при $T_1 = T_2$ дорівнює нулю, таким чином, неможливе перетворення теплоти в роботу, якщо всі тіла системи мають однакову температуру, тобто знаходяться між собою в тепловій рівновазі.

4. Термічний ККД циклу Карно не залежить від устрою двигуна та фізичних властивостей робочого тіла, а залежить лише від температур нагрівача T_1 і холодильника T_2 . Це положення називають теоремою Карно.

У багатьох випадках температура теплоприймача T_2 визначається температурою навколишнього середовища і мало змінюється. При цьому термічний ККД циклу Карно залежить головним чином від температури нагрівача T_1 .

Термічний ККД циклу Карно має більше значення у порівнянні з ККД будь-якого циклу, здійснюваного в тому ж температурному інтервалі. Виключення становлять лише регенеративні цикли, у яких термічний ККД такий самий, як у циклу Карно. У реальних двигунах цикл Карно не здійснюється через значні труднощі. Але теоретичне та практичне значення циклу Карно дуже велике. Він є еталоном при оцінці досконалості будь-яких циклів теплових двигунів, бо встановлює границю перетворення теплоти в роботу в теплових двигунах у заданому температурному діапазоні. Тому порівняння термічних ККД будь-якого циклу та циклу Карно дозволяє робити висновок про ступінь досконалості використання теплоти у двигуні, що працює за даним циклом.

6.6. *Обернений цикл Карно*

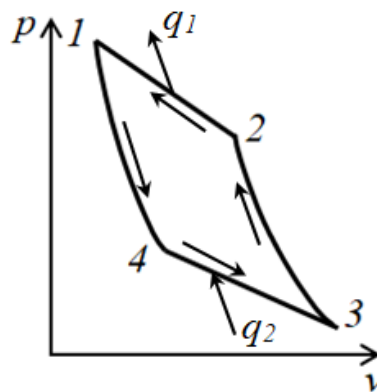


Рисунок 6.6. Обернений цикл Карно

На відміну від прямого циклу в оберненому циклі Карно (рис. 6.6) на ділянці 1-4 робоче тіло не стискається, а розширюється за адіабатою. При цьому його температура знижується від T_1 до T_2 . Далі на ділянці 4-3 відбувається ізотермічне розширення, при якому до робочого тіла від холодного джерела підводиться кількість теплоти q_2 . Потім здійснюється адіабатне стиснення 3-2 з підвищенням температури робочого тіла від T_2 до

T_1 . Подальше стиснення проходить за ізотермою 2-1 з відводом теплоти до гарячого джерела. При цьому робоче тіло повертається у вихідний стан (точка 1). Таким чином, як і в прямому циклі, зміна стану робочого тіла в оберненому циклі Карно відбувається в інтервалі температур від T_2 до T_1 . З рис. 6.6 видно, що робота розширення l_p дорівнює площі, розташованій під кривою 1-4-3, а робота стиснення l_c – площі під кривою 3-2-1, тобто l_c більше ніж l_p на площу, обмежену замкненою лінією циклу. Отже, різниця робіт $l_p - l_c$ від'ємна, тобто вона підводиться ззовні та, перетворюючись в еквівалентну кількість теплоти, витрачається на здійснення циклу. У результаті витрати роботи на здійснення оберненого циклу від холодного джерела можна відібрати та передати гарячому джерелу кількість теплоти q_2 . Разом з нею гарячому джерелу передається теплота, еквівалентна роботі циклу l . Таким чином, сумарна кількість теплоти, одержувана гарячим джерелом, складає

$$q_1 = q_2 + l.$$

Обернений цикл Карно є ідеальним циклом холодильних установок. Їх ефективність визначається холодильним коефіцієнтом ε .

Для оберненого циклу Карно

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (6.13)$$

Холодильний коефіцієнт оберненого циклу Карно залежить від абсолютних температур T_1 і T_2 джерел теплоти. Він є найбільшим у порівнянні з холодильними коефіцієнтами інших циклів, що протікають в інтервалі температур від T_2 до T_1 .

6.7. Математичний вираз другого закону термодинаміки

Оборотні цикли. Для оборотного циклу Карно маємо

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Звідки

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

Так як відведена теплота від'ємна, то знак мінус віднесемо до q_2 , тоді

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

або

$$\sum \frac{q}{T} = 0. \quad (6.14)$$

Відношення $\frac{q}{T}$ називається приведеною теплотою.

З рівняння (6.14) витікає, що в оборотному циклі Карно алгебраїчна сума приведених теплот дорівнює нулю.

Можна показати, що рівність (6.14) справедлива не тільки для циклу Карно, але й для будь-якого оборотного циклу. Для цього розглянемо у pV -діаграмі довільний оборотний цикл (рис. 6.7).

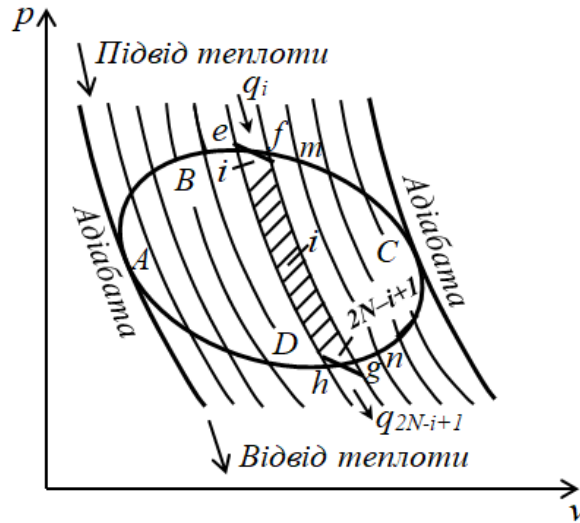


Рисунок 6.7. Подання довільного оборотного циклу у вигляді суми елементарних циклів Карно

Проведемо велику кількість близько розташованих адіабат, які розіб'ють довільний цикл на елементарні цикли $e-f-g-h-e$, $f-m-n-g-f$ і т.д. Кожний такий елементарний цикл складається із двох адіабат і двох елементарних відрізків контуру даного циклу. Через малу довжину цих відрізків зміни температури за ними також малі. Отже, у границі ці відрізки можна вважати ізотермами, а цикли – елементарними циклами Карно. Сукупна дія елементарних циклів однакова з дією циклу $A-B-C-D-A$.

Робота розширення за адіабатою $f-g$ циклу $e-f-g-h-e$ дорівнює роботі стиснення за адіабатою $g-f$ циклу $f-m-n-g-f$. Виходить, адіабатні процеси не впливають на величину роботи, теплота ж у цих процесах не підводиться і не відводиться. Сумарна дія елементарних циклів зводиться до сукупної дії елементарних процесів $e-f$, $f-m$, $n-g$, $g-h$ і т.д., тобто однакова з дією кругового процесу по контуру $A-B-C-D-A$.

Пронумеруємо елементарні цикли Карно від 1 до N , рухаючись у напрямку AC , а їх ізотерми – від 1 до $2N$, рухаючись за годинниковою стрілкою уздовж контуру циклу $A-B-C-D-A$ від точки A . Тоді для i -го циклу можна записати

$$\frac{q_i}{T_i} + \frac{q_{2N-i+1}}{T_{2N-i+1}} = 0.$$

Підсумуємо ці рівняння для всіх циклів

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{q_i}{T_i} + \frac{q_{2N-i+1}}{T_{2N-i+1}} \right) = 0$$

або

$$\sum_{i=1}^{2N} \frac{q_i}{T_i} = 0. \quad (6.15)$$

У границі, якщо розглядати нескінченно малі цикли, маємо

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{2N} \frac{q_i}{T_i} = \oint \frac{dq}{T}.$$

Звідси відповідно до (6.15) одержуємо

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (6.16)$$

Якщо інтеграл по замкненому контуру дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є повним диференціалом деякої функції стану. В термодинаміці відношення $\frac{dq}{T}$ прийнято вважати повним диференціалом функції стану s , називаної ентропією, тобто

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

або

$$dq = Tds. \quad (6.17)$$

Для довільної маси системи

$$S = ms.$$

Розмірністю s є $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$, а S – $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Рівняння (6.16) являє собою математичний вираз другого закону термодинаміки для оборотного циклу та називається першим інтегралом Клаузіуса.

Необоротні цикли. Термічний ККД необоротного циклу Карно менше, ніж термічний ККД оборотного циклу Карно, тобто $\eta_{t \text{ необор}} < \eta_t$. Це пов'язане з тим, що для необоротного циклу Карно різниці між температурами джерел теплоти та робочого тіла мають скінченні значення, і робочий інтервал температур циклу звужується. Тоді

$$1 - \frac{q_2}{q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

звідки

$$\frac{q_2}{q_1} > \frac{T_2}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{q_2}{T_2} > \frac{q_1}{T_1}.$$

З урахуванням від'ємності відведеної теплоти отримаємо

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0$$

або

$$\sum \frac{q}{T} < 0. \quad (6.18)$$

Нерівність (6.18) показує, що алгебраїчна сума приведених теплот для необоротного циклу Карно є величиною від'ємною.

Для довільного необоротного циклу, що розглядається як сукупність нескінченно великої кількості необоротних елементарних циклів Карно, маємо

$$\oint \frac{dq}{T} < 0. \quad (6.19)$$

Нерівність (6.19) є математичним виразом другого закону термодинаміки для довільного необоротного циклу та називається другим інтегралом Клаузіуса.

6.8. Ентропія

З математичного виразу другого закону термодинаміки для оборотних циклів випливає, що ентропія є функцією стану. Її можна представити як функцію будь-яких двох параметрів стану: $s = f_1(p, T)$, $s = f_2(v, T)$, $s = f_3(p, v)$, $s = f_4(u, v)$, $s = f_5(i, T)$ і т.д.

Повні диференціали ентропії мають вигляд:

$$\left. \begin{aligned} ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT; \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT; \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p dv; \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u dv; \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial i} \right)_T di + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_i dT. \end{aligned} \right\} \quad (6.20)$$

Ентропія S є подібно до внутрішньої енергії U адитивною величиною, тобто ентропія складної системи дорівнює алгебраїчній сумі ентропій її незалежних частин:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i. \quad (6.21)$$

Причому зміни ентропії окремих тіл залежно від процесу можуть бути як додатними, так і від'ємними.

Зміна ентропії цілком визначається початковим і кінцевим станами робочого тіла та не залежить від проміжних станів. Зміна ентропії в циклах

дорівнює нулю. Ентропія газу в процесах, що протікають між тими ж початковим і кінцевим станами, буде змінюватися однаково. Ця властивість відноситься як до оборотних, так і до необоротних процесів.

6.9. Зміна ентропії в оборотних і необоротних процесах

Для оборотних термодинамічних процесів

$$ds = \frac{dq}{T}. \quad (6.22)$$

Звідси випливає, що в оборотних процесах ентропія може як зростати, так і убувати. Температура є додатною величиною. Тому при підводі теплоти до системи ($dq > 0$) відношення $\frac{dq}{T}$, що дорівнює ds , буде більше нуля. Отже, у цьому випадку ентропія системи зростає. Якщо ж теплота відводиться від системи ($dq < 0$), то $ds < 0$ й ентропія убуває.

Інтегруючи рівняння (6.22) у межах від початкового стану 1 до кінцевого 2, знайдемо, що ентропія робочого тіла зміниться на величину

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}. \quad (6.23)$$

В оборотному адіабатному процесі $dq = 0$, тоді з (6.22) і $ds = 0$, тобто $s = const$.

При всіх оборотних процесах в ізольованій системі ентропія залишається постійною.

Розглянемо, як змінюється ентропія в необоротних процесах.

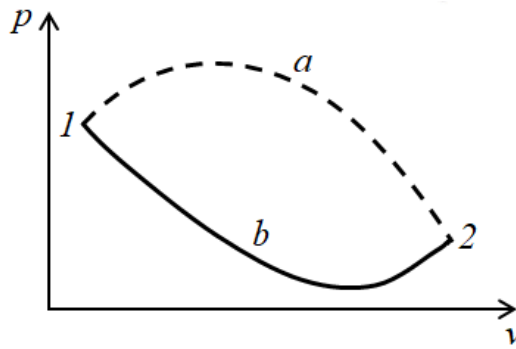


Рисунок 6.8. Необоротний цикл, який складається з необоротного 1-*a*-2 і оборотного 2-*b*-1 процесів

Нехай який-небудь довільний цикл складається із двох процесів: необоротного 1-*a*-2 і оборотного 2-*b*-1 (рис. 6.8). Такий цикл є необоротним. Співвідношення (6.19) для нього буде мати вигляд

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_{1-a-2} \frac{dq}{T} + \int_{2-b-1} \frac{dq}{T} < 0. \quad (6.24)$$

Для оборотного процесу 2-*b*-1 маємо

$$\int_{2-b-1} \frac{dq}{T} = s_1 - s_2. \quad (6.25)$$

Тоді нерівність (6.24) запишеться у вигляді

$$\int_{1-a-2} \frac{dq}{T} + s_1 - s_2 < 0$$

або

$$s_2 - s_1 > \int_{1-a-2} \frac{dq}{T}, \quad (6.26)$$

тобто в необоротному процесі значення інтеграла $\int_1^2 \frac{dq}{T}$ менше, ніж зміна ентропії між кінцевим і початковим станами.

У диференціальній формі нерівність (6.26) має вигляд

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

або

$$dq < Tds. \quad (6.27)$$

Як і (6.19), нерівність (6.27) являє собою математичний вираз другого закону термодинаміки для необоротних процесів. У загальному випадку для оборотних і необоротних процесів з урахуванням (6.16), (6.19) і (6.17), (6.27) можна записати

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (6.28)$$

та

$$dq \leq Tds. \quad (6.29)$$

Тут знак рівності відноситься до оборотних, а знак нерівності – до необоротних процесів.

6.10. Об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки

Математичний вираз другого закону термодинаміки для нескінченно малого процесу має вигляд (6.29). Згідно з першим законом термодинаміки,

$$dq = du + pdv, \quad (6.30)$$

$$dq = di - vdp. \quad (6.31)$$

З (6.29) – (6.31) маємо:

$$Tds \geq du + pdv, \quad (6.32)$$

$$Tds \geq di - vdp. \quad (6.33)$$

Співвідношення (6.32) і (6.33) містять тільки термічні параметри, функції стану та їх диференціали. Вони об'єднують перший і другий закони термодинаміки та називаються термодинамічними тотожностями або

об'єднаними рівняннями першого і другого законів термодинаміки. Ці співвідношення справедливі як для ідеальних, так і для реальних газів і пар, а також як для оборотних, так і для необоротних процесів.

6.11. Зміна ентропії ідеального газу

Зі співвідношень (6.32) і (6.33) для оборотного процесу з урахуванням того, що для ідеального газу $du = c_v dT$ і $di = c_p dT$, маємо:

$$Tds = c_v dT + pdv, \quad (6.34)$$

$$Tds = c_p dT - vdp. \quad (6.35)$$

Звідси

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv, \quad (6.36)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp. \quad (6.37)$$

Використовуючи рівняння стану ідеального газу $pv = RT$, перетворимо вирази (6.36) і (6.37) до вигляду:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad (6.38)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (6.39)$$

Вважаючи теплоємності постійними й інтегруючи рівняння (6.38), (6.39), отримаємо:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (6.40)$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.41)$$

Рівняння (6.40), (6.41) визначають зміну ентропії ідеального газу залежно від v і T або p і T .

Виразимо зміну ентропії через v і p . Продиференціювавши рівняння стану та поділивши отримане рівняння на вихідне, маємо

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p}. \quad (6.42)$$

З рівнянь (6.38) і (6.42) знаходимо

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + (R + c_v) \frac{dv}{v} = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}. \quad (6.43)$$

Інтегруючи (6.43), одержимо

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (6.44)$$

Формули (6.40), (6.41) і (6.44) дають можливість визначити зміну ентропії в основних процесах ідеального газу.

6.12. Ентропія в адіабатних процесах

Для адіабатного процесу $dq = 0$. Тоді зі співвідношення (6.29) випливає, що

$$ds \geq 0. \quad (6.45)$$

Знак рівності відноситься до оборотних процесів, а знак нерівності до необоротних процесів. Отже, в оборотних адіабатних процесах ентропія не змінюється, а в необоротних зростає. При будь-якому необоротному процесі ентропія ізольованої системи тільки зростає, але ентропія окремих тіл у цій системі може і убувати, і зростати, і залишатися без зміни.

Усі мимовільні процеси в ізольованій системі супроводжуються зростанням ентропії

$$dS > 0 \text{ і } S_2 - S_1 > 0, \quad (6.45')$$

тобто при цих процесах система переходить у стан з більшою ентропією.

Нерівність (6.45') відома як *закон зростання ентропії*. Ентропія термодинамічної системи зростає доти, поки система не прийде в стан стійкої рівноваги. При рівновазі ентропія має максимальне значення і постійна. Отже, ентропія є критерієм напрямку термодинамічних процесів, що протікають в ізольованій системі, а її приріст – мірою необоротності цих процесів.

Співвідношення (6.45) також є математичним виразом другого закону термодинаміки.

Так як всі природні, мимовільні процеси проходять із скінченною швидкістю, тобто необоротні, то у цих процесах в ізольованих системах ентропія завжди зростає. Таким чином, другий закон термодинаміки для необоротних процесів вказує напрямок природних процесів: природні процеси в ізольованих системах протікають у напрямку зростання ентропії.

6.13. *Ts*-діаграма

Ts-діаграма наочно зображує процеси теплових двигунів. На цій діаграмі по осі ординат відкладається абсолютна температура, а по осі абсцис – ентропія. Рівноважний стан у діаграмі зображується точкою з координатами, що дорівнюють значенням температури й ентропії речовини в даному стані. Оборотної термодинамічний процес зміни стану робочого тіла від початкового стану 1 до кінцевого стану 2 зображується на *Ts*-діаграмі неперервною кривою, що проходить між цими точками.

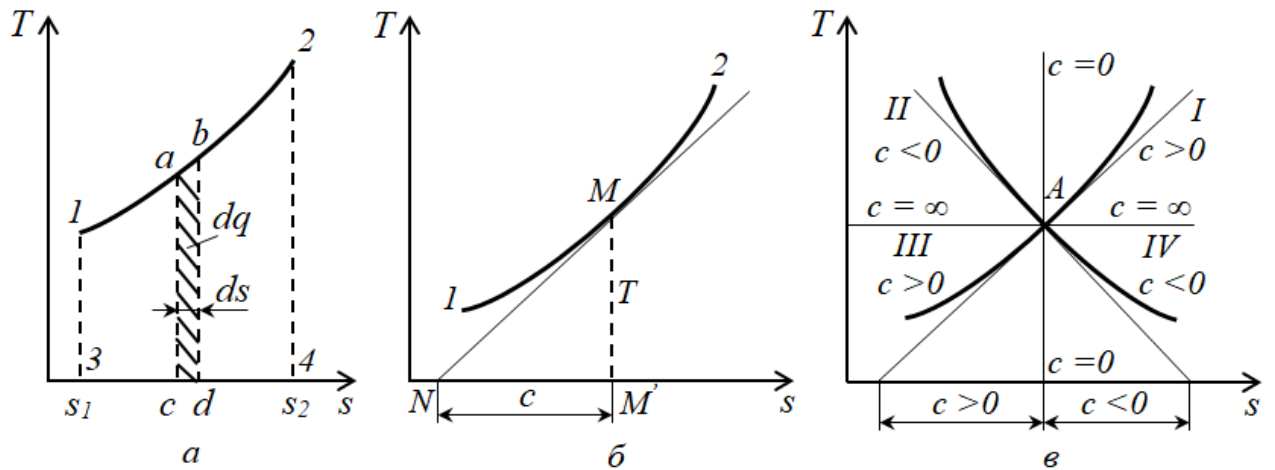


Рисунок 6.9. Ts -діаграма:

a – графічне визначення теплоти; b – графічне визначення теплоємності;

$в$ – визначення знаку теплоємності

З рис. 6.9, a видно, що пл. $abcd$ дорівнює $Tds = dq$, тобто виражає елементарну кількість теплоти, що одержується або віддається системою в оборотному процесі. Загальна площа під кривою процесу 1-2, тобто

$$\text{пл. 12431} = \int_{s_1}^{s_2} Tds = q_{1-2}.$$

Таким чином, як у $p\nu$ -діаграмі площа під кривою процесу зображує роботу, в Ts -діаграмі вона зображує теплоту, підведену до системи або відведену від неї. Тому Ts -діаграму називають тепловою.

Важливою властивістю Ts -діаграми є можливість визначення справжньої теплоємності оборотного процесу в будь-якій його точці. На рис. 6.9, b до кривої 1-2 процесу в точці M побудована дотична. Перпендикуляр MM' визначає температуру робочого тіла в цій точці, а піддотична NM' дає значення справжньої теплоємності

$$NM' = T \frac{ds}{dT} = \frac{dq}{dT} = c.$$

Піддотична вважається додатною, якщо вона лежить зліва від перпендикуляра MM' , і від'ємною у випадку, коли розташовується справа від нього.

Проведені через точку A на рис. 6.9, v горизонтальна та вертикальна прямі розбивають Ts -діаграму на чотири квадранти. Для кривих, що проходять через I і III квадранти, піддотичні додатні, а отже, теплота і зміна температури системи мають однаковий знак, тобто підвід теплоти супроводжується зростанням температури, відвід теплоти – її зниженням. Для кривих у II і IV квадрантах піддотичні від'ємні, а теплота і зміна температури системи мають різні знаки, тобто при підводі теплоти до системи температура знижується, при відводі – підвищується.

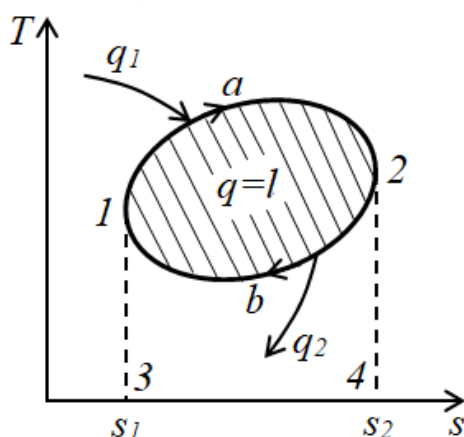


Рисунок 6.10. Довільний оборотний цикл в Ts -діаграмі

На рис. 6.10 в Ts -діаграмі зображено довільний оборотний цикл $1-a-2-b-1$. У процесі $1-a-2$ робоче тіло отримує кількість теплоти q_1 , що чисельно дорівнює пл. $1a2431$, а в процесі $2-b-1$ віддає кількість теплоти q_2 , яка чисельно дорівнює пл. $2b1342$. Частина теплоти, підведеної до робочого тіла,

$$q = q_1 - q_2$$

переходить в еквівалентну їй роботу циклу l . На Ts -діаграмі

$$l = q = \text{пл. } 1a2431 - \text{пл. } 2b1342 = \text{пл. } 1a2b1.$$

Робота додатна, якщо цикл проходить за годинниковою стрілкою (тепловий двигун) і від'ємна, якщо напрямок циклу протилежний (холодильна машина). Напрямки обходу контуру циклу в $p\nu$ - і Ts -діаграмах однакові.

Термічний ККД циклу

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} = \frac{\text{пл. } 1a2b1}{\text{пл. } 1a2431}.$$

6.14. Процеси ідеального газу в Ts -діаграмі

Ізотермічний процес. При ізотермічному процесі $T = \text{const}$, тому в Ts -діаграмі він зображується прямою лінією, паралельною осі абсцис (рис. 6.11).

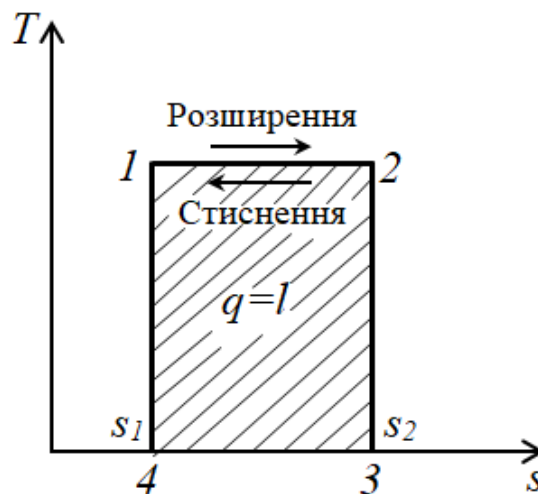


Рисунок 6.11. Ізотермічний процес у Ts -діаграмі

Залежності зміни ентропії ідеального газу в ізотермічному процесі знаходимо з рівнянь (6.40) і (6.41) з урахуванням того, що $T = \text{const}$:

$$s_2 - s_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (6.46)$$

$$s_2 - s_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.47)$$

На рис. 6.11 у процесі 1-2 ентропія збільшується, отже, до газу підводиться теплота і він здійснює роботу розширення, еквівалентну цій теплоті. У процесі 2-1 газ стискається. При цьому теплота, еквівалентна роботі стиснення, відводиться від газу й ентропія зменшується. Пл. 4123 визначає кількість теплоти q , що підводиться до газу, й одночасно роботу l .

Адіабатний процес. Так як в адіабатному процесі $dq = 0$, то і $ds = 0$. Отже, рівняння адіабати має вигляд $s = \text{const}$ і адіабатний процес у Ts -діаграмі зображується прямою лінією, паралельною осі T (рис. 6.12).

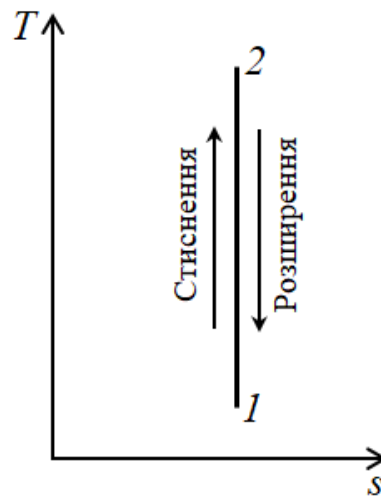


Рисунок 6.12. Адіабатний процес у Ts -діаграмі

Оскільки $s = \text{const}$, то адіабатні оборотні процеси називають також ізоентропійними. Так як при адіабатному стисненні температура робочого тіла підвищується, а при розширенні знижується, то процес адіабатного стиснення зображується вертикальною прямою 1-2, що йде догори, а процес розширення – вертикальною прямою 2-1, що йде донизу.

Ізохорний процес. Для ізохорного процесу $v = \text{const}$, $dv = 0$. З урахуванням цього з рівняння (6.38) маємо

$$ds = c_v \frac{dT}{T} \quad (6.48)$$

i

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T}, \quad (6.49)$$

а при $c_v = \text{const}$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.50)$$

Піддотична до кривої ізохорного процесу в будь-якій її точці визначає значення справжньої теплоємності c_v . Сталість піддотичної при $c_v = \text{const}$ можлива тільки для кривої, опуклої донизу (рис. 6.13).

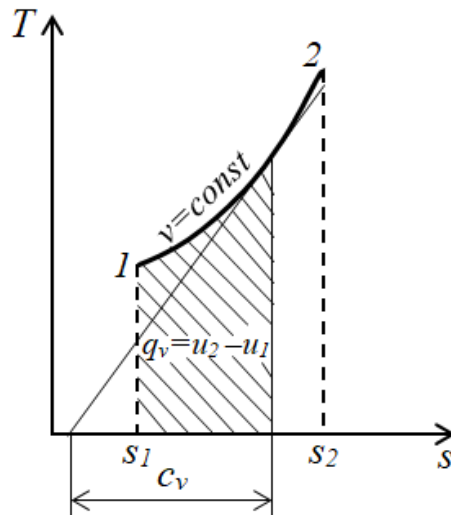


Рисунок 6.13. Ізохорний процес у Ts -діаграмі

Збільшення теплоємності c_v робить ізохору більш пологою, але її загальний характер зберігається. Площа під кривою процесу 1-2 на Ts -діаграмі дає кількість підведеної (при збільшенні s) або відведеної (при зменшенні s) теплоти q_v , що дорівнює зміні внутрішньої енергії $u_2 - u_1$.

Так як для ідеального газу $c_v = f(T)$, то зміна ентропії в ізохорному процесі за рівнянням (6.49) залежить тільки від зміни температури і не

залежить від об'єму, тобто Δs для всіх ізохор у даних межах температури однакове. Отже, всі ізохори даного газу однакові й еквідистантні в горизонтальному напрямку (рис. 6.14).

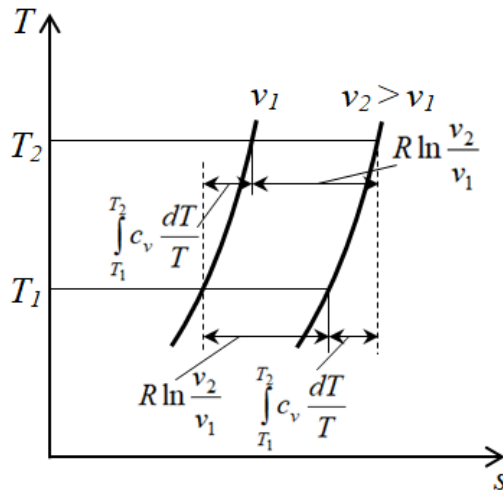


Рисунок 6.14. Ізохори v_1 і v_2 в Ts -діаграмі

Відстань між ізохорами в горизонтальному напрямку визначається як зміна ентропії в ізотермічному процесі (6.46). Отже, відстань між еквідистантними ізохорами залежить тільки від відношення об'ємів $\frac{v_2}{v_1}$. Ізохори в міру збільшення об'єму віддаляються від осі ординат, бо $\Delta s_T > 0$ при $v_2 > v_1$.

Ізобарний процес. Цей процес здійснюється при $p = const$. Рівняння (6.39) для нього має вигляд

$$ds = c_p \frac{dT}{T} \quad (6.51)$$

і

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}, \quad (6.52)$$

а при $c_p = const$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.53)$$

Отже, ізобара є логарифмічною кривою і подібно до ізохори піднімається зліва на право і опукла донизу (рис. 6.15).

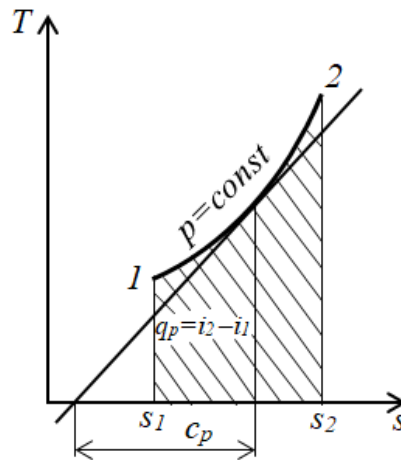


Рисунок 6.15. Ізобарний процес у Ts -діаграмі

Піддотична до кривої 1-2 у будь-якій її точці дає значення справжньої теплоємності c_p . Площа під ізобарою 1-2 зображує кількість теплоти q_p , що підводиться до газу та дорівнює зміні ентальпії $i_2 - i_1$.

Як і ізохори, всі ізобари однакові й еквідистантні в горизонтальному напрямку (рис. 6.16).

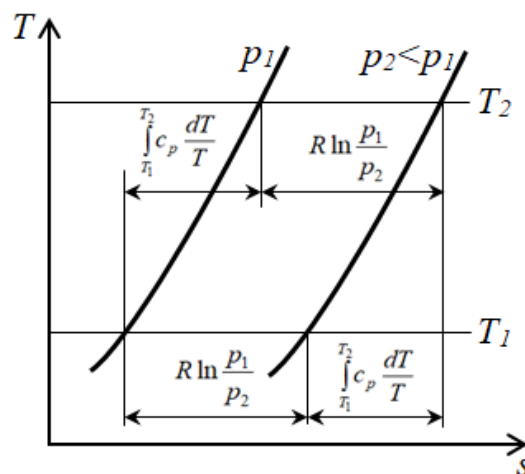


Рисунок 6.16. Ізобари p_1 і p_2 в Ts -діаграмі

Відстань між еквідистантними ізобарами в горизонтальному напрямку визначається як зміна ентропії в ізотермічному процесі (6.47). З виразу видно, що відстань між еквідистантними ізобарами залежить тільки від відношення $\frac{p_1}{p_2}$. У міру збільшення тиску ізобари наближаються до осі ординат, бо $\Delta s_T > 0$ при $p_2 < p_1$. З порівняння рівнянь ізохори (6.50) та ізобари (6.53) з урахуванням нерівності $c_p > c_v$ видно, що при підвищенні температури від T_1 до T_2 ентропія в ізобарному процесі зростає більше, ніж в ізохорному $\Delta s_p > \Delta s_v$. Отже, ізобарний процес на Ts -діаграмі протікає більш полого, ніж ізохорний процес того ж газу.

Політропний процес. Термодинамічний процес, що задовольняє рівнянню $pv^n = const$, називається політропним. Для оборотного політропного процесу

$$ds = \frac{dq}{T} = c \frac{dT}{T}, \quad (6.54)$$

де $c = c_v \frac{n-k}{n-1}$.

З (6.54) для скінченної зміни стану газу маємо

$$s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.55)$$

Політропний процес на Ts -діаграмі зображується кривою, розташування якої залежить від показника n . На рис. 6.17 показане розташування політропних процесів, що виходять з однієї точки.

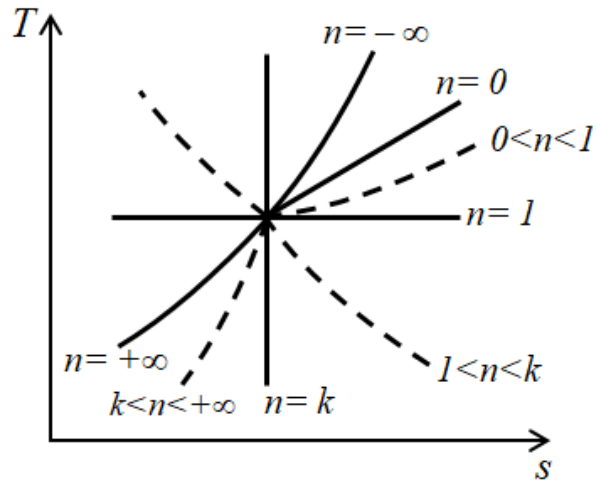


Рисунок 6.17. Політропні процеси в Ts -діаграмі

6.15. Цикл Карно в Ts -діаграмі

Цикл Карно складається з двох ізотерм і двох адіабат. Так як на Ts -діаграмі ізотерма зображується горизонтальною лінією, а адіабата – вертикальною, то цикл Карно на цій діаграмі зобразиться прямокутником (рис. 6.18).

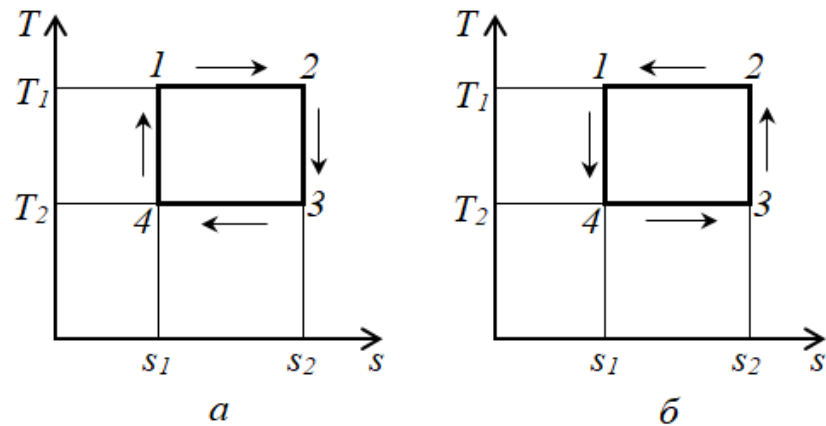


Рисунок 6.18. Цикл Карно в Ts -діаграмі:

a – прямий; b – обернений

У прямому циклі Карно 1-2-3-4-1 (рис 6.18, а) кількість теплоти, підведена до робочого тіла, чисельно дорівнює площі прямокутника $12s_2s_1$:

$$q_1 = \text{пл.} 12s_2s_1 = T_1(s_2 - s_1).$$

Кількість теплоти, відведена до холодильника, зображується площею прямокутника $34s_1s_2$:

$$q_2 = \text{пл.} 34s_1s_2 = T_2(s_2 - s_1).$$

Теплота, еквівалентна роботі циклу, дорівнює площі цього циклу

$$q = l = q_1 - q_2 = \text{пл.} 1234 = \text{пл.} 12s_2s_1 - \text{пл.} 34s_1s_2 = (T_1 - T_2)(s_2 - s_1). \quad (6.56)$$

Термічний ККД циклу

$$\eta_t = \frac{l}{q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.57)$$

Для оберненого циклу Карно 1-4-3-2-1 (рис. 6.18, б)

$$q_1 = q_2 + l.$$

Холодильний коефіцієнт для цього циклу

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (6.58)$$

6.16. Середньоінтегральна температура

Розглянемо довільний оборотний процес 1-2 на Ts -діаграмі, в якому до робочого тіла підводиться теплота q (рис. 6.19).

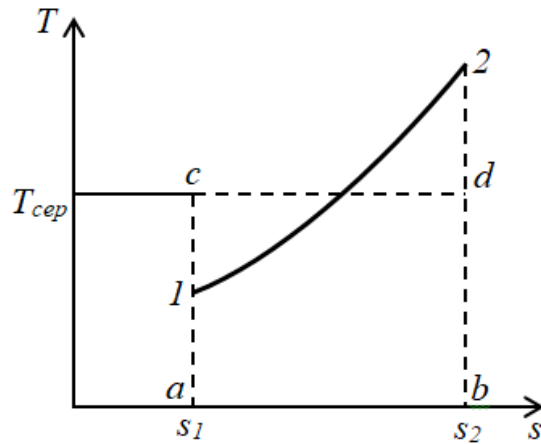


Рисунок 6.19. До виведення середньоінтегральної температури

Під середньоінтегральною температурою робочого тіла в процесі 1-2 розуміється температура, яка дорівнює висоті прямокутника $acdb$, рівновеликого площі $a12b$ під кривою процесу 1-2, тобто

$$T_{\text{сер}} = \frac{\text{пл. } acdb}{ab} = \frac{\text{пл. } a12b}{ab}.$$

Оскільки $\text{пл. } a12b = \int_{s_1}^{s_2} T ds = q$, а відрізок $ab = \Delta s$, то

$$T_{\text{сер}} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} T ds = \frac{q}{\Delta s}. \quad (6.59)$$

Таким чином, середньоінтегральна температура газу для будь-якого процесу дорівнює відношенню кількості теплоти, що підводиться до газу в процесі або відводиться від нього, до зміни ентропії. Звідси

$$q = T_{\text{сер}} \Delta s, \quad (6.60)$$

тобто кількість теплоти, підведеної до газу в будь-якому процесі, дорівнює добутку середньоінтегральної температури газу на зміну його ентропії в даному процесі.

Для будь-якого політропного процесу можна записати:

$$q = c(T_2 - T_1), \quad (6.61)$$

$$\Delta s = c \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.62)$$

Тоді, підставляючи вирази (6.61) і (6.62) у формулу (6.59), отримаємо

$$T_{\text{ср}} = \frac{c(T_2 - T_1)}{c \ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}. \quad (6.63)$$

З виразу (6.63) видно, що середньоінтегральна температура в будь-якому політропному процесі залежить тільки від початкової T_1 та кінцевої T_2 температур, а характер процесу на її величину не впливає.

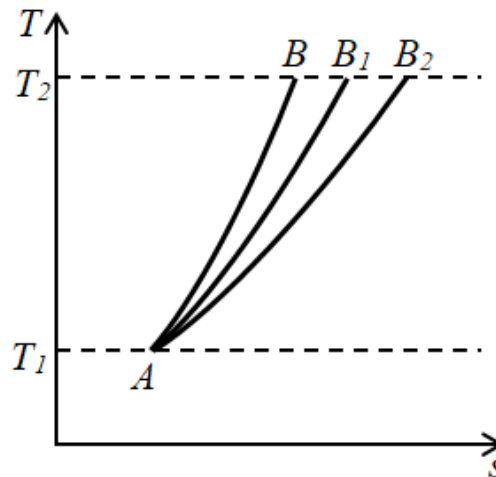


Рисунок 6.20. Вплив температур T_1 і T_2 на середньоінтегральну температуру

Для політропних процесів $A-B$, $A-B_1$, $A-B_2$ (рис. 6.20), що протікають в одному й тому ж діапазоні температур від T_1 до T_2 , середньоінтегральна температура газу буде однаковою.

6.17. Визначення термічного ККД циклу через середньоінтегральні температури

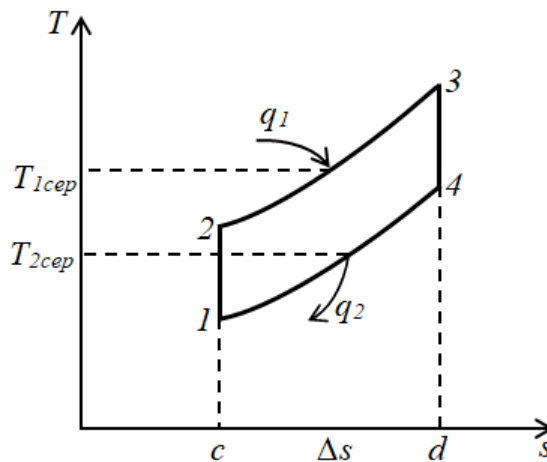


Рисунок 6.21. Довільний оборотний цикл з адіабатним розширенням і стисненням

Розглянемо довільний цикл 1-2-3-4-1 (рис. 6.21), в якому стиснення 1-2 та розширення 3-4 газу є адіабатними. В процесі 2-3 до газу підводиться теплота q_1 , а в процесі 4-1 від газу відводиться теплота q_2 . За формулою (6.60)

$$q_1 = T_{1\text{сер}} \Delta s \quad \text{і} \quad q_2 = T_{2\text{сер}} \Delta s,$$

де $T_{1\text{сер}}$ і $T_{2\text{сер}}$ – середньоінтегральні температури газу в процесах 2-3 і 4-1 відповідно.

Тоді термічний ККД циклу 1-2-3-4-1 визначиться за формулою

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_{2\text{сер}} \Delta s}{T_{1\text{сер}} \Delta s} = 1 - \frac{T_{2\text{сер}}}{T_{1\text{сер}}}. \quad (6.64)$$

З виразу (6.64) видно, що термічний ККД довільного циклу дорівнює термічному ККД циклу Карно, здійснюваного між середньоінтегральними температурами процесів підводу та відводу теплоти.

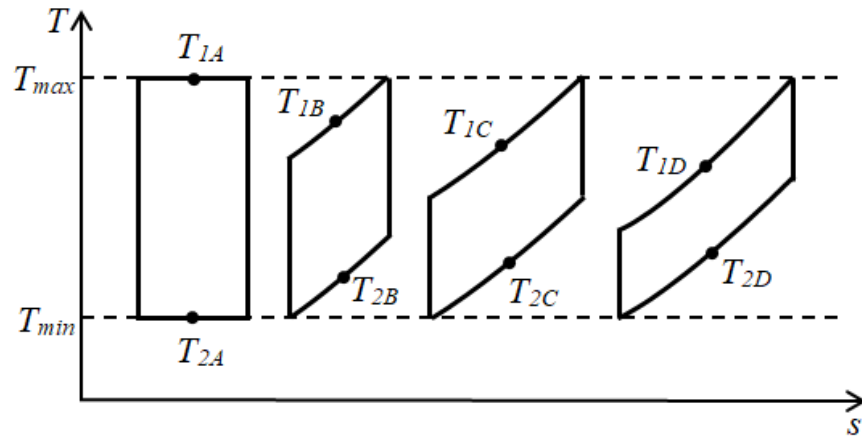


Рисунок 6.22. Вплив середньоінтегральних температур підводу та відводу теплоти на ККД циклу

На рис. 6.22 наведені оборотні цикли A , B , C і D , які мають однакові максимальну T_{\max} та мінімальну T_{\min} температури. Видно, що $T_{1A} > T_{1B} > T_{1C} > T_{1D}$ і $T_{2A} < T_{2B} < T_{2C} < T_{2D}$, тому $\eta_{tA} > \eta_{tB} > \eta_{tC} > \eta_{tD}$.

6.18. Методи порівняння термічних ККД оборотних циклів

Ступінь досконалості довільного оборотного циклу визначається тим, наскільки його термічний ККД близький до термічного ККД циклу Карно, здійснюваного між тими ж граничними температурами.

Зазвичай порівняння циклів здійснюється на Ts -діаграмі двома способами.

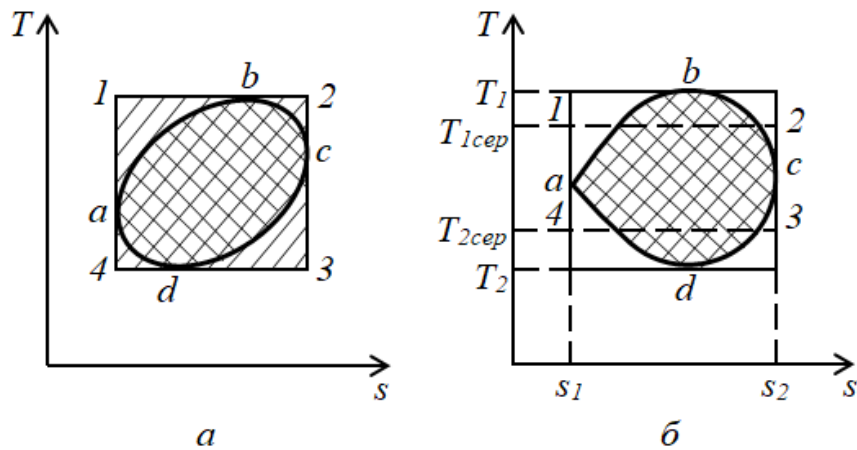


Рисунок 6.23. Порівняння термічних ККД оборотних циклів:

a – за коефіцієнтом заповнення; *b* – за середньоінтегральними температурами підводу та відводу теплоти

У першому способі основним критерієм оцінки є коефіцієнт заповнення, який дорівнює відношенню площі довільного циклу *a-b-c-d-a*, що розглядається, до площі циклу Карно 1-2-3-4-1, здійснюваного в тих же діапазонах температур та ентропій (рис. 6.23, *a*). На рисунку видно, що довільний цикл, вписаний у цикл Карно, має площу, меншу, ніж площа циклу Карно. З двох циклів, здійснюваних в одному діапазоні температур, більше значення η_t має цикл, для якого вище коефіцієнт заповнення. Отже, оборотний цикл будь-якого теплового двигуна треба організувати так, щоб коефіцієнт заповнення для цього циклу був якнайбільше.

Другий спосіб заснований на поняттях середньоінтегральних температур підводу та відводу теплоти в циклах. Так як термічний ККД довільного оборотного циклу, здійснюваного в діапазоні температур від T_1 до T_2 , дорівнює термічному ККД оборотного циклу Карно, здійснюваного між середньоінтегральними температурами $T_{1\text{сеп}}$ і $T_{2\text{сеп}}$ процесів підводу та відводу теплоти, то цей спосіб порівняння передбачає заміну даного довільного циклу теплової машини еквівалентним циклом Карно

(рис. 6.23, б). Чим вище $T_{1\text{сер}}$ і чим нижче $T_{2\text{сер}}$, тим вище термічний ККД довільного циклу.

6.19. Узагальнений цикл Карно

Найвищий термічний ККД при заданих температурах T_1 і T_2 має цикл Карно. Але можливі й інші цикли, які при деяких додаткових умовах можуть мати термічний ККД, що дорівнює ККД циклу Карно. Розглянемо приклад такого циклу (рис. 6.24).

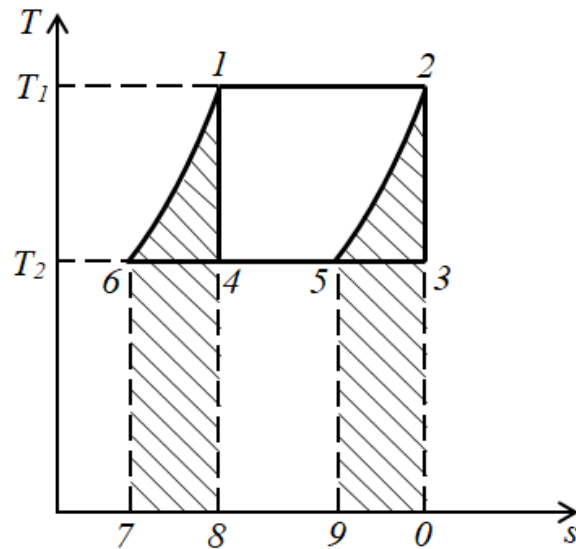


Рисунок 6.24. Узагальнений (регенеративний) цикл Карно

Цикл Карно 1-2-3-4-1 складається з двох адіабат 4-1, 2-3 і двох ізотерм 1-2, 3-4. Із точок 1 і 2 проведено дві еквідистантні криві 1-6 і 2-5 до перетинання з ізотермою $T = T_2$. Оборотний цикл 1-2-5-6-1 складається з двох ізотерм і двох еквідистантних кривих 6-1 і 2-5. У процесі 1-2 до робочого тіла при температурі T_1 підводиться кількість теплоти $q_1 = \text{пл.} 8120 = T_1(s_2 - s_1)$. У процесі 2-5 від робочого тіла відбирається кількість теплоти $q_{2-5} = \text{пл.} 9520$. Для здійснення оборотного переходу робочого тіла від точки 2 з

температурою T_1 до точки 5 з температурою T_2 , необхідно мати нескінченну множину джерел теплоти, які відрізняються один від одного за температурою на нескінченно малу величину. В процесі 5-6 від робочого тіла при температурі T_2 відводиться кількість теплоти $q_2 = \text{пл. } 7659 = T_2(s_2 - s_1)$. У процесі 6-1 до робочого тіла підводиться кількість теплоти $q_{6-1} = \text{пл. } 7618$. Цю теплоту робоче тіло одержує від джерел, встановлених на кривій 2-5. Так як криві 1-6 і 2-5 еквідистантні в горизонтальному напрямку, то заштриховані пл. 7618 і пл. 9520 однакові. Отже, кількості теплоти q_{6-1} і q_{2-5} також однакові, але теплоти протилежні за знаком. Це показує, що проміжні теплоприймачі та тепловіддавачі є тільки регенераторами теплоти, які в процесі 2-5 від робочого тіла відбирають теплоту, а в процесі 6-1 віддають її в тій же кількості робочому тілу. Таким чином, у циклі 1-2-5-6-1 дійсними зовнішніми джерелами є тепловіддавач з температурою T_1 і теплоприймач з температурою T_2 .

Теплота, перетворювана в циклі 1-2-5-6-1 в роботу,

$$l = q_1 - q_2,$$

а його термічний ККД

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Звідси видно, що термічний ККД циклу 1-2-5-6-1 дорівнює термічному ККД циклу Карно.

Термодинамічний цикл, в якому здійснюється відвід теплоти від робочого тіла в одному або кількох процесах циклу для підводу її до робочого тіла в одному або кількох інших процесах цього циклу називається *регенеративним циклом*. Ці цикли набули широкого застосування в теплосилових установках. На відміну від циклу Карно, який здійснюється між двома джерелами теплоти, для регенеративних циклів необхідне проміжне джерело, що акумулює теплоту.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Буляндра О.Ф. Технічна термодинаміка: підруч. для студ. енерг. спец. вищ. навч. закл. 2-е вид., випр. К.: Техніка, 2006. 320 с.
2. Буляндра, О.Ф. Збірник задач з технічної термодинаміки: навч. посіб. К.: НУХТ, 2015. 394 с.
3. Василенко І.А., Куманьов С.О., Півоваров О.А. Збірник задач та вправ для вивчення термодинамічних процесів. Навч. посіб. Д.: Акцент ПП, 2014. 249 с.
4. Василенко С.М. Павелко В.І., Форсюк А.В., Масліков М.М., Іващенко Н.В., Барановська С.В. Теплотехніка: навч. посіб. К.: Ліра-К, 2019. 258 с.
5. Вассерман О.А. Слинько О.Г. Технічна термодинаміка і теплообмін: підручник. Одеса: Фенікс, 2019. 496 с.
6. Драганов Б.Х. Теплотехніка: підручник для студ. вищих техн. навч. закл. К.: ІНК ОС, 2005. 504 с.
7. Константинов С.М. Технічна термодинаміка: навч. посібник. К.: Політехніка, 2001. 368 с.
8. Константинов С.М., Луцик Р.В. Збірник задач з технічної термодинаміки та теплообміну: навч. посіб. для студ. вищ. техн. навч. закл. К.: Освіта України, 2009. 544 с.
9. Малярєнко В.А. Енергетичні установки. Загальний курс. Навчальний посібник. 2-е видання Х: САГА, 2008. 320 с.
10. Мінаковський В.М., Соломаха А.С. Технічна термодинаміка. Приклади, задачі та типові розрахунки. Частина перша. За заг. ред. В.М.Мінаковського. Навчальний посібник. К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. 172 с.
11. Приходько М.А., Герасимов Г.Г. Термодинаміка та теплопередача. Навчальний посібник. Рівне: НУВГП, 2008. 250 с.
12. Чепурний М.М., Ткаченко С.Й. Основи технічної термодинаміки: підруч. для вузів. Вінниця: Поділля-2000, 2004. 351 с.

13. Чепурний М.М., Ткаченко С.Й. Технічна термодинаміка в прикладах і задачах. Вінниця, ВНТУ, 2004. 132 с.
14. Швець І.Т., Кіраковський Н.Ф. Загальна теплотехніка та теплові двигуни. К.: Вища школа, 1977. 269 с.
15. Холоменюк М.В. «Термодинаміка та теплопередача» навч. посіб. Д.: НТУ «ДП», 2019. 280 с.
16. Achim Schmidt Technical Thermodynamics for Engineers: Basics and Applications. Third Edition. Springer, 2024. 1043 p.
17. Borgnakke C., E. Sonntag R. Fundamentals of Thermodynamics, International Adaptation, John Wiley and Sons Ltd, 2022. 736 p.
18. Claire Yu Yan Introduction to Engineering Thermodynamics. BCcampus, 2022. 406 p.
19. Dehli M., Doering E., Schedwill H. Fundamentals of Technical Thermodynamics: Textbook for Engineering Students, Springer, 2022. 606 p.
20. Deborah A. Kaminski, Michael K. Jensen, Introduction to Thermal and Fluids Engineering, John Wiley and Sons Ltd, 2017. 800 p.
21. John H. S. Lee, Ramamurthi K. Fundamentals of Thermodynamics. Taylor & Francis, 2022. 148 p.
22. J.P. O'Connell, J. M. Haile Thermodynamics: Fundamentals for Applications, Cambridge University Press, 2005. 674 p.
23. Martin Dehli, Task Collection Technical Thermodynamics: With Complete Solutions. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2024. 412 p.
24. Robert H. Swendsen An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics. Second Edition. Oxford University Press, 2024. 496 p.
25. Tabatabaian M. Advanced Thermodynamics: Fundamentals, Mathematics, Applications, Mercury Learning & Information, 2017. 850 p.
26. William C. Reynolds, Piero Colonna Thermodynamics: Fundamentals and Engineering Applications, Cambridge University Press, 2018. 420 p.
27. Winterbone D. E., Turan A. Advanced Thermodynamics for Engineers, Elsevier Science & Technology, 2015. 578 p.