

ПРИЛОЖЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗАМ

Из всех агрегатных состояний физического тела наиболее простым является газовое состояние, для которого положения молекулярно-кинетической теории изучены наиболее полно.

По современным воззрениям природа тепловых явлений связана с энергией молекулярного и внутримолекулярного движений, картина которых характеризуется особенно четко для газов, силы взаимодействия у которых между молекулами сравнительно малы. Однако даже для газов в целом картина молекулярно-кинетических взаимодействий получается сложной и поэтому при изучении свойств газа приходится их идеализировать, вводя понятие идеального газа.

В определенных условиях (низких давлений и высоких температурах) многие реальные газы могут рассматриваться как идеальные с достаточной для технических расчетов точностью. Условиям идеального газа не подчиняются водяной пар, углекислый газ и метан.

Законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро, основное уравнение состояния Клапейрона $pv=RT$ целиком применимы только к понятию идеального газа. Для реальных газов эти законы являются приближенными.

2.1. Уравнения состояния идеальных газов

В общем виде уравнение состояния записывается следующим образом:

$$\phi(p, v, T) = 0.$$

1. Для 1 кг идеального газа уравнение состояния будет иметь вид

$$pv=RT. \tag{2.1}$$

В этом уравнении p - давление, Н/м²; v - удельный объем, м³/кг; T - температура, К; R - газовая постоянная, зависящая только от рода газа и не зависящая от процессов, происходящих с газом, Дж/кг·К.

Уравнение (2.1) называется уравнением Клапейрона.

2. Уравнение состояния для m кг идеального газа $p\nu m = mRT$, т.к. $m\nu = V$, получим

$$pV = mRT. \quad (2.2)$$

3. Уравнение состояния для одного киломоля идеального газа:

$$p\nu\mu = \mu RT.$$

μ – молекулярная масса газа. Объем $V_\mu = \nu\mu$ есть объем одного киломоля газа.

$R_\mu = \mu R$ - универсальная газовая постоянная.

$$R_\mu = 8314, \text{ Дж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К}).$$

Газовая постоянная любого газа может быть определена

$$R = \frac{8314}{\mu}. \quad (2.3)$$

Итак, для одного киломоля идеального газа уравнение состояния будет

$$pV_\mu = 8314T;$$

$$pV_\mu = R_\mu T. \quad (2.4)$$

Это уравнение состояния называется уравнением Клапейрона-Менделеева.

4. Уравнение состояния для произвольного M числа молей идеального газа.

Число молей газа определяется отношением массы газа к его молекулярной массе

$$M = \frac{m}{\mu}.$$

В уравнении (2.4) умножим правую и левую часть на число молей:

$$pV_\mu \cdot M = M \cdot 8314T,$$

произведение $V_\mu M$ дает общий объем газа $V_\mu \cdot M = V \text{ м}^3$, тогда

$$pV = M \cdot 8314T; \quad pV = M \cdot R_\mu T.$$

(2.5)

2.2. Смесь идеальных газов

Во многих тепловых двигателях, турбинах и т.д. в качестве ТРТ применяется смесь газов. Смесь может состоять из двух, трех и более газов, а каждый газ, входящий в смесь, занимает полный объем смеси $V_{см}$.

Пусть до смешения имеются два газа, размещенные в двух резервуарах с одинаковыми объемами $V_{см}$ и температурой $T_{см}$, но различными давлениями p_1 и p_2 . Если смешать эти газы в одном и том же объеме $V_{см}$ при одной и той же температуре $T_{см}$, то общее давление смеси будет равно

$$p_{см} = p_1 + p_2, \quad (2.6)$$

где p_1 и p_2 - парциальные давления отдельных газов, т.е. это то давление, которое имел бы газ, если бы он один находился в объеме смеси $V_{см}$ при $T_{см}$. Последнее уравнение для $p_{см}$ представляет собой закон Дальтона, который гласит: общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений отдельных газов, входящих в смесь

$$p_{см} = \sum p_i.$$

Способы задания смеси газов

Смесь может быть задана массовыми долями, объемными долями и мольными долями.

А. Смесь задана массовыми долями.

Массовой долей g называется отношение массы данного газа к массе всей смеси

$$g_1 = \frac{m_1}{m_{см}}; \quad g_2 = \frac{m_2}{m_{см}}; \quad g_n = \frac{m_n}{m_{см}},$$

(2.7)

здесь m_1, m_2, m_n - массы газов, входящих в смесь; $m_{см}$ - масса смеси газов, т.к.

$$m_{см} = m_1 + m_2 + \dots + m_n,$$

(2.8)

получим

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = 1.$$

Сумма всех массовых долей равна единице.

$$\Sigma g_i = 1.$$

(2.9)

Уравнение состояния для первого газа до смешения

$$p_1 V_{см} = m_1 \cdot R_1 \cdot T_{см},$$

(2.10)

отсюда

$$p_1 = \frac{m_1 R_1 T_{см}}{V_{см}}.$$

(2.11)

Уравнение состояния для второго газа до смешения

$$p_2 V_{см} = m_2 \cdot R_2 \cdot T_{см},$$

(2.12)

отсюда

$$p_2 = \frac{m_2 R_2 T_{см}}{V_{см}}.$$

(2.13)

Уравнения состояния для газовой смеси

$$p_{см} V_{см} = m_{см} \cdot R_{см} \cdot T_{см},$$

(2.14)

$$p_{см} = \frac{m_{см} R_{см} T_{см}}{V_{см}}.$$

(2.15)

Согласно закону Дальтона с учетом (2.11), (2.13), (2.15) получим

$$\frac{m_{см} R_{см} T_{см}}{V_{см}} = \frac{m_1 R_1 T_{см}}{V_{см}} + \frac{m_2 R_2 T_{см}}{V_{см}}.$$

Отсюда газовая постоянная смеси будет равна

$$R_{см} = \frac{m_1}{m_{см}} R_1 + \frac{m_2}{m_{см}} R_2$$

ИЛИ

$$R_{см} = g_1 R_1 + g_2 R_2; \quad R_{см} = \sum g_i R_i. \quad (2.16)$$

Газовая постоянная смеси равна сумме произведений газовых постоянных отдельных газов на их массовые доли. Согласно следствию из закона Авогадро кажущаяся молекулярная масса смеси $\mu_{см}$ определится как отношение универсальной газовой постоянной к газовой постоянной смеси

$$\mu_{см} = \frac{8314}{R_{см}}. \quad (2.17)$$

Молекулярная масса смеси называется кажущейся, т.к. не существует однородного химического соединения с такой молекулярной массой.

Парциальное давление отдельных газов, входящих в смесь, можно определить так: разделим уравнение (2.10) на уравнение (2.14) и получим

$$\frac{p_1}{p_{см}} = \frac{m_1}{m_{см}} \cdot \frac{R_1}{R_{см}} = \frac{m_1}{m_{см}} \cdot \frac{\mu_{см}}{\mu_1},$$

тогда

$$p_1 = p_{см} \cdot g_1 \frac{R_1}{R_{см}} = p_{см} \cdot g_1 \frac{\mu_{см}}{\mu_1}.$$

Парциальное давление второго газа, входящего в смесь, определяется аналогичным образом

$$p_2 = p_{см} g_2 \frac{R_2}{R_{см}} = p_{см} g_2 \frac{\mu_{см}}{\mu_2}, \text{ отсюда } p_i = p_{см} g_i \frac{R_i}{R_{см}} = p_{см} g_i \frac{\mu_{см}}{\mu_i}. \quad (2.18)$$

Б. Смесь задана объемными долями.

Объемной долей v называется отношение приведенного объема газа к полному объему смеси.

Если взять отдельный газ до смешения при его парциальном давлении p_i , но с температурой и объемом смеси ($T_{см}$, $V_{см}$) и сжать его, не изменяя температуры ($T_{см} = \text{const}$) до давления смеси $p_{см}$, то при этом полученный объем газа V_i и будет называться приведенным объемом. При параметрах $V_{см}$

и $T_{см}$ каждый газ, входящий в смесь, имеет свое парциальное давление p_i , а при заданных параметрах $p_{см}$ и $T_{см}$ каждый газ имеет свой приведенный объем V_i , т.е. объем, который имел бы газ, если бы он один находился при температуре $T_{см}$ и давлении $p_{см}$.

Напишем два уравнения состояния для какого-либо газа, входящего в смесь. Первое - когда газ, имеющий парциальное давление p_1 , занимает весь объем смеси $V_{см}$ имеет температуру смеси $T_{см}$, второе - когда газ имеет приведенный объем V_i при давлении $p_{см}$ и температуре смеси $T_{см}$
 $p_1 V_{см} = m_1 \cdot R_1 \cdot T_{см}$, $p_{см} V_1 = m_1 \cdot R_1 \cdot T_{см}$. Разделив первое уравнение на второе, получим $p_{см} V_1 = p_1 V_{см}$ отсюда приведенный объем V_i может быть определен

$$V_1 = V_{см} \frac{p_1}{p_{см}}. \quad (2.19)$$

Сумма приведенных объемов газов, входящих в смесь, равна полному объему смеси

$$V_1 + V_2 + \dots + V_n = V_{см} \frac{p_1}{p_{см}} + V_{см} \frac{p_2}{p_{см}} + \dots + V_{см} \frac{p_n}{p_{см}} = V_{см} \left(\frac{p_1 + p_2 + \dots + p_n}{p_{см}} \right),$$

т.к. по закону Дальтона $p_1 + p_2 + \dots + p_n = p_{см}$, то

$$\Sigma V_i = V_{см}. \quad (2.20)$$

Обозначая через r объемные доли, имеем

$$r_1 = \frac{V_1}{V_{см}}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V_{см}}; \quad r_n = \frac{V_n}{V_{см}}. \quad (2.21)$$

Отсюда очевидно, что

$$r_1 + r_2 + \dots + r_n = 1. \quad (2.22)$$

Объем газа может быть определен $V = mv$ или $V = MV_{\mu}$, где M - число киломолей газа; V_{μ} - объем одного киломоля этого газа. Значит, объемная доля первого газа, входящего в смесь, может быть определена

$$r_1 = \frac{V_1}{V_{см}} = \frac{M_1 V_{\mu 1}}{M_{см} V_{\mu см}},$$

где $M_{см} = M_1 + M_2 + \dots + M_n$ число киломолей смеси газа.

Согласно закону Авогадро объем молей всех газов при одинаковых условиях есть величина постоянная, следовательно, $V_{\mu 1} = V_{\mu см}$, тогда

$$r_1 = \frac{V_1}{V_{см}} = \frac{M_1}{M_{см}}. \quad (2.23)$$

Объемная доля второго газа, входящего в смесь, может быть определена

$$r_2 = \frac{V_2}{V_{см}} = \frac{M_2}{M_{см}}.$$

Следовательно, задание смеси объемными и мольными долями тождественно. Кажущаяся молекулярная масса смеси может быть определена следующим образом: $m_{см} = m_1 + m_2 + \dots + m_n$, но $m = M \cdot \mu$, тогда $M_{см} \mu_{см} = M_1 \mu_1 + M_2 \mu_2$, отсюда

$$\mu_{см} = \frac{M_1}{M_{см}} \mu_1 + \frac{M_2}{M_{см}} \mu_2$$

или

$$\mu_{см} = r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2; \mu_{см} = \sum r_i \mu_i. \quad (2.24)$$

Кажущаяся молекулярная масса смеси равна сумме произведений молекулярных масс газов, входящих в смесь, на их объемные (мольные) доли.

Газовая постоянная смеси определится

$$R_{см} = \frac{8314}{\mu_{см}}. \quad (2.25)$$

Парциальные давления газов, входящих в смесь, могут быть определены следующим образом:

уравнение состояния для первого газа

$$p_1 V_{см} = M_1 \cdot 8314 \cdot T_{см}; \quad (2.26)$$

уравнение состояния для второго газа

$$p_2 V_{см} = M_2 \cdot 8314 \cdot T_{см}; \quad (2.27)$$

уравнение состояния для смеси газов

$$p_{см}V_{см} = M_{см} \cdot 8314 \cdot T_{см}. \quad (2.28)$$

Разделив уравнения (2.26) и (2.27) на уравнение (2.28), получим

$$\frac{p_1}{p_{см}} = \frac{M_1}{M_{см}} = r_1, \quad \text{отсюда } p_1 = p_{см} r_1;$$

$$\frac{p_2}{p_{см}} = \frac{M_2}{M_{см}} = r_2, \quad \text{отсюда } p_2 = p_{см} r_2.$$

Парциальное давление газа равно произведению полного давления смеси на его объемную (мольную) долю

$$p_i = p_{см} r_i. \quad (2.29)$$

Формулы перехода от массовых долей к объемным (мольным) и обратно

$$g_i = \frac{m_i}{m_{см}} = \frac{M_i \mu_i}{M_{см} \mu_{см}}; \quad g_i = r_i \frac{\mu_i}{\mu_{см}} \quad (2.30)$$

или

$$r_i = g_i \frac{\mu_{см}}{\mu_i}. \quad (2.31)$$

2.3. Теплоемкость тел

Теплоемкость есть свойство тел поглощать или выделять тепло при изменении температуры на 1 градус в различных термодинамических процессах.

Рассмотрим некоторый процесс сообщения тепла рабочему телу. Изобразим графически этот процесс в координатах q, t (рис. 2.1). Под понятием теплоемкости понимается отношение некоторого количества тепла, сообщенного рабочему телу в каком-либо термодинамическом процессе, к соответствующему изменению температуры тела в течение этого процесса.

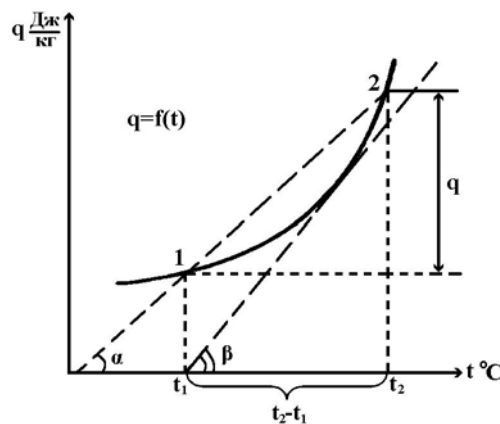


Рис. 2.1

Под средней теплоемкостью процесса понимается теплоемкость за некоторый конечный отрезок процесса и определяется как отношение некоторого количества тепла, сообщенного в этом процессе к соответствующему изменению температуры тела:

$$c_m = \frac{q}{t_2 - t_1}. \quad (2.32)$$

В геометрическом смысле средняя теплоемкость есть тангенс угла наклона секущей, проходящей через конечные точки рассматриваемого отрезка процесса:

$$c_m = \operatorname{tg} \alpha.$$

Истинная теплоемкость - это теплоемкость в каждый данный момент термодинамического процесса, определяющаяся как отношение бесконечно

малого количества тепла, сообщенного в этом процессе к соответственно бесконечно малому изменению температуры тела:

$$c = \frac{dq}{dt}. \quad (2.33)$$

В геометрическом представлении истинная теплоемкость есть тангенс угла наклона касательной к данной точке кривой

$$c = \operatorname{tg} \beta.$$

Для произвольного термодинамического процесса могут быть самые различные зависимости $q=f(t)$, поэтому по существу дела и теплоемкость не может быть какой-то универсальной постоянной характеристикой рабочего тела как функции состояния. Теплоемкость есть функция термодинамического процесса. Это термодинамический параметр процесса. Для различных термодинамических процессов величина теплоемкости для взятого рабочего тела будет различной. Она будет зависеть от условий протекания термодинамического процесса. Таким образом, теплоемкость есть функция ряда факторов: рода рабочего тела, характера термодинамического процесса, параметров состояния. Среди самых различных термодинамических процессов могут иметь место процессы, происходящие в термодинамической системе с постоянным, неизменным объемом рабочего тела ($V=\text{const}$), и процессы с постоянным давлением на рабочее тело ($p=\text{const}$). Соответственно и значение теплоемкости в этих процессах будет различным. В дальнейшем будем обозначать теплоемкость в процессе с $V=\text{const}$ через $c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$, а теплоемкость при $p=\text{const}$ через

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p.$$

Для определения количественной величины теплоемкости вводится понятие удельной теплоемкости. Удельная теплоемкость есть количество тепла, которое необходимо сообщить телу, чтобы температура какой-либо

его количественной единицы изменилась на один градус. Различают следующие виды удельной теплоемкости.

1. Массовая теплоемкость c , Дж/(кг·К).
2. Молярная теплоемкость μc , Дж/(моль·К).
3. Объемная теплоемкость c , Дж/(м³·К).

Соотношения между теплоемкостями c_p и c_v

$$c_p - c_v = R, \quad (2.34)$$

где c_p - теплоемкость газа в процессе $p = \text{const}$; c_v - теплоемкость газа в процессе $V = \text{const}$, R - газовая постоянная.

Уравнение (2.34) носит название уравнения Майера. Согласно (2.3) уравнение Майера можно переписать в следующем виде:

$$c_p - c_v = \frac{8,314}{\mu} \mu c_p - \mu c_v = 8,314, \quad (2.35)$$

здесь $R_m = 8,314 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$, где μc_p - молярная теплоемкость газа в процессе $p = \text{const}$; μc_v - молярная теплоемкость газа в процессе $V = \text{const}$.

Отношение

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa, \quad (2.36)$$

где κ - показатель адиабатного процесса.

Из соотношения молярных теплоемкостей μc_p и μc_v (2.35), используя (2.36), получим

$$\kappa = 1 + \frac{8,314}{\mu c_v}. \quad (2.37)$$

Для двухатомных газов и воздуха при 0°С $\kappa = 1,4$.