

В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин

Техническая термодинамика

Издание 4

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
В11

B11 **В.А. Кириллин**
Техническая термодинамика: Издание 4 / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндин – М.: Книга по Требованию, 2023. – 416 с.

ISBN 978-5-458-31738-2

Наряду с обычными для таких учебников разделами об основных законах термодинамики и вытекающих из них общих теоретических положениях, которые составляют основы для анализа рабочих циклов тепловых двигателей и холодильных машин, изложен ряд вопросов, представляющих интерес в связи с новыми достижениями в области термодинамики, теплофизики и энергетики. Первое издание книги вышло в 1968 г., второе — в 1974 г., третье — в 1979 г. Учебник отмечен Государственной премией СССР 1976 года. Для студентов и аспирантов энергетических, теплофизических и инженерно-физических факультетов вузов.

ISBN 978-5-458-31738-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

виях рассматриваемое вещество всегда будет находиться в одном и том же состоянии, например при атмосферном давлении и температуре 400 °С вода будет существовать только в виде пара, но никак не в виде жидкости или твердого вещества.

Для того чтобы определить конкретные физические условия, при которых мы рассматриваем вещество, и тем самым однозначно определить 'состояние рассматриваемого вещества, вводят удобные характеристики состояния вещества — так называемые параметры состояния.

Свойства вещества могут быть интенсивными и экстенсивными. Интенсивными называют свойства, не зависящие от количества вещества в системе (давление, температура и некоторые другие).

Свойства, зависящие от количества вещества, называют экстенсивными. Примером экстенсивных свойств является объем, который изменяется в данных условиях пропорционально количеству вещества: объем 10 кг вещества будет в 10 раз больше, чем объем 1 кг.

Удельные, т. е. отнесенные к массе вещества, экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных свойств. Так, удельный объем, удельная теплоемкость и т. п. могут рассматриваться как интенсивные свойства. Интенсивные свойства, определяющие состояние тела или группы тел — термодинамической системы — называют термодинамическими параметрами состояния тела (системы).

Наиболее удобными и поэтому наиболее распространенными параметрами состояния являются абсолютная температура, абсолютное давление и удельный объем (или плотность) тела.

Одним из важнейших параметров является абсолютная температура. Температура характеризует тепловое состояние тела. Как хорошо известно из опыта, теплота может самопроизвольно переходить лишь от более нагретых тел к менее нагретым, т. е. от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой. Таким образом, температуры тел определяют направление возможного самопроизвольного перехода теплоты между этими телами*.

Измерение температуры производится, например, с помощью термометров. Поскольку физические свойства веществ в большей или меньшей степени зависят от температуры, то в качестве термометра может быть использован прибор, основанный на точном, легко воспроизводимом измерении таких свойств вещества.

Каждый прибор, используемый для измерения температуры, должен быть отградуирован (оттариован) в соответствии с твердо установленной температурной шкалой. В настоящее время применяют различные температурные шкалы — Цельсия, Фаренгейта, Реомюра, Ренкина, соотношения между которыми приведены в табл. 1.1; наиболее употребительной является международная стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия), в которой интервал температур от точки плавления льда до точки кипения воды при атмосферном давлении разбит на стоящих частей (градусов).

Особо важную роль в термодинамике играет так называемая термодинамическая шкала температур, речь о которой будет идти ниже (гл. 3).

Другой важный параметр состояния — абсолютное давление** — представляет собой силу, действующую по нормали к поверхности тела и отнесенную к единице площади этой поверхности. Для изме-

* Как будет показано ниже (гл. 3), можно осуществить процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, но для осуществления этого процесса необходим другой дополнительный процесс, часто связанный с затратой определенной работы; следовательно, такой процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому не будет уже самопроизвольным.

** Избыточное давление, т. е. разность между абсолютным давлением и барометрическим, не определяет состояния вещества и не является, следовательно, параметром состояния, поскольку зависит также от состояния окружающей среды (давления окружающего воздуха).

Таблица 1.1. Соотношения между различными температурными шкалами

Наименование шкал	Шкала Цельсия $t, {}^{\circ}\text{C}$	Шкала Ренкина $T, {}^{\circ}\text{Ra}$	Шкала Фаренгейта $t, {}^{\circ}\text{F}$	Шкала Реомюра $t, {}^{\circ}\text{R}$
Шкала Цельсия, ${}^{\circ}\text{C}$	—	$\frac{5}{9} T {}^{\circ} \text{Ra} - 273,15$	$\frac{t {}^{\circ} \Phi - 32}{1,8}$	$1,25 t {}^{\circ} \text{R}$
Шкала Ренкина, ${}^{\circ}\text{Ra}$	$1,8 \times (t {}^{\circ} \text{C} + 273,15)$	—	$t {}^{\circ} \Phi + 459,67$	$1,8 (1,25 t {}^{\circ} \text{R} + 273,15)$
Шкала Фаренгейта, ${}^{\circ}\text{F}$	$1,8 t {}^{\circ} \text{C} + 32$	$t {}^{\circ} \text{Ra} - 459,67$	—	$\frac{9}{4} t {}^{\circ} \text{R} + 32$
Шкала Реомюра, ${}^{\circ}\text{R}$	$0,8 t {}^{\circ} \text{C}$	$0,8 \left(\frac{5}{9} T {}^{\circ} \text{Ra} - 273,15 \right)$	$\frac{4}{9} (t {}^{\circ} \Phi - 32)$	—

рения давления основной единицей является паскаль (Па)*, применяются также бар, так называемая техническая атмосфера или просто атмосфера ($1 \text{ кгс}/\text{см}^2$), миллиметр ртутного или водяного столба. Соотношения между различными единицами измерения давления приведены в табл. 1.2.

Удельный объем вещества представляет собой объем, занимаемый единицей массы вещества. Удельный объем v связан с массой тела G и его объемом V следующим очевидным соотношением:

$$v = V/G. \quad (1.1)$$

Удельный объем вещества обычно измеряется в $\text{м}^3/\text{кг}$ или в $\text{см}^3/\text{г}$.

Плотность

$$\rho = G/V = 1/v \quad (1.2)$$

измеряется обычно в $\text{кг}/\text{м}^3$ или $\text{г}/\text{м}^3$.

Иногда мы будем употреблять понятие удельного веса вещества. Под удельным весом γ понимают вес вещества в единице его объема. В соответствии со вторым законом Ньютона удельный вес и плотность вещества связаны между собой соотношением

$$\gamma = \rho g = g/v, \quad (1.3)$$

где g — ускорение свободного падения.

При отсутствии внешних воздействий на систему состояние чистого вещества однозначно определено, если заданы два интенсивных независимых параметра. Любой другой параметр является однозначной функцией двух заданных параметров. Если, например, рассматривается водяной пар при температуре $250 {}^{\circ}\text{C}$ и давлении 98 кПа ($10 \text{ кгс}/\text{см}^2$), то

Таблица 1.2. Соотношения между различными единицами измерения давления

Единица	Наименование единицы				
	Па	бар	$\text{кгс}/\text{см}^2$	мм рт. ст.	мм вод. ст.
1 Па	1	10^{-5}	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,5024 \cdot 10^{-3}$	$0,102$
1 бар	10^5	1	1,02	$7,5024 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^4$
1 $\text{кгс}/\text{см}^2$	$9,8067 \cdot 10^4$	$0,98067$	1	735	10^4
1 мм рт. ст.	133	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^3$	1	13,6
1 мм вод. ст.	9,8067	$9,8067 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$7,35 \cdot 10^{-2}$	1

* Напомним, что паскаль представляет собой давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 м². Поскольку $1 \text{ H} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{с}^2$, следовательно, $1 \text{ Па} = 1 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$. Наряду с паскалем употребляются более крупные единицы — килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа); $1 \text{ Па} = 10^{-3} \text{ кПа} = 10^{-6} \text{ МПа}$.

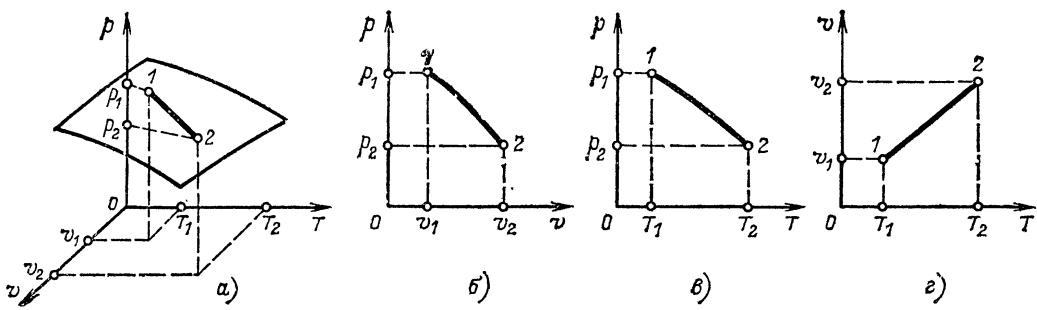


Рис. 1.1.

удельный объем такого пара может иметь только одно значение ($v = 0,2375 \text{ м}^3/\text{кг}$). Таким образом, удельный объем данного вещества однозначно определяется давлением p и температурой T , т. е.

$$v = f(p, T). \quad (1.4)$$

Поскольку все параметры состояния «равноправны» при определении состояния вещества, то температура вещества однозначно определяется соотношением

$$T = \varphi(p, v), \quad (1.5)$$

а давление — соотношением

$$p = \psi(T, v). \quad (1.6)$$

Таким образом, любые три параметра состояния (например, p , v и T) чистого вещества однозначно связаны между собой. Уравнение, связывающее между собой эти параметры, называют уравнением состояния данного вещества. Соотношения (1.4)–(1.6) можно представить в виде уравнения состояния

$$F(p, v, T) = 0. \quad (1.7)$$

Для каждого вещества характер функциональной связи между p , v и T (или значения констант, входящих в эту связь) индивидуален и, следовательно, термодинамические свойства описываются своим уравнением состояния.

Связь между параметрами состояния может быть представлена в системе координат p , v и T в виде так называемой термодинамической поверхности (рис. 1.1, а).

Однако изображение состояний системы (вещества) и процессов, происходящих в системе, в пространственных координатах связано с некоторыми неудобствами. Поэтому обычно применяют системы координат на плоскости, в которых используются какие-либо два (из трех) параметра состояния. При этом значение третьего параметра определяют для каждой пары заданных параметров из уравнения состояния или из эксперимента.

Такого рода системы координат обычно называют диаграммами состояния вещества. Одними из наиболее употребительных диаграмм состояния являются диаграммы с координатами p и v (p , v -диаграмма, рис. 1.1, б), p и T (p , T -диаграмма, рис. 1.1, в), v и T (v , T -диаграмма, рис. 1.1, г). В дальнейшем мы познакомимся с другими диаграммами состояния.

1.3. ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Термодинамической системой будем называть совокупность материальных тел, взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой; все другие материальные тела, находящиеся за пределами границ рассматриваемой системы, принято называть окружающей, или внешней средой.

Если хотя бы один из параметров состояния меняется, то изменяется состояние системы, т. е. происходит термодинамический процесс, представляющий собой совокупность изменяющихся состояний рассматриваемой системы.

Все процессы, происходящие в термодинамической системе, можно разделить на равновесные и неравновесные. Равновесными называют процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы (равновесное состояние системы подробно рассматривается в гл. 5; оно характеризуется, в частности, тем, что все части системы имеют одинаковую температуру и одинаковое давление). Неравновесным называют процесс, при протекании которого система не находится в состоянии равновесия (т. е. при протекании процесса различные части системы имеют различные значения температуры, давления, плотности, концентрации и т. д.).

Процесс, протекающий в системе, будет тем ближе к равновесному, чем меньше время выравнивания возмущений равновесного состояния системы, связанных с протеканием этого процесса, по сравнению с характерным временем процесса.

Поясним эти понятия следующим примером. Рассмотрим сосуд, разделенный выдвигающейся перегородкой на две части, в одной из которых находится газ под давлением, а в другой поддерживается вакуум. Если удалить эту перегородку, то в сосуде будет происходить процесс расширения сжатого газа; в результате этого процесса газ займет весь объем сосуда и давление газа по всему объему сосуда выровняется. Этот процесс является типично неравновесным процессом; в течение всего процесса давление газа в различных частях сосуда будет различным: первыми начнут расширяться слои газа, расположенные вблизи перегородки, за ним — следующие слои и т. д.

Если, например, осуществляется процесс сжатия газа, заключенного в цилиндре, с помощью поршня, на который действует внешнее давление, то для сжатия газа нужно, чтобы внешнее давление на поршень было несколько больше, чем давление газа в цилиндре. Объясняется это тем, что при движении поршня с конечной скоростью в первую очередь будут сжиматься те слои заключенного в цилиндре газа, которые расположены вблизи поршня; следовательно, давление в этих слоях будет больше, чем среднее давление газа по всему объему цилиндра. Передача этого вызванного перемещением поршня изменения давления (или, как иногда говорят, возмущения) происходит не мгновенно, а с вполне конечной скоростью*. Пока это возмущение распространяется по всему объему газа в цилиндре, поршень успевает переместиться на некоторое расстояние, давление газа у поршня вновь возрастает и т. д. Движению поршня будет противодействовать именно это повышенное давление — давление того слоя газа, который непосредственно соприкасается с поршнем. Таким образом, в течение процесса сжатия газа от исходного давления до конечного давление газа внутри цилиндра будет различным в различных частях объема, занимаемого газом, и, следовательно, процесс сжатия будет неравновесным: равновесие отсутствует как внутри объема, занимаемого самим сжимаемым газом, так и во всей системе (сжимаемый газ — поршень — внешняя среда, действующая на поршень). Следует заметить также, что дополнительная разница между внешним давлением на поршень и давлением газа в цилиндре обусловлена тем, что поскольку при движении поршня слои сжимаемого в цилиндре газа также движутся с определенными скоростями, то требуется дополнительная сила, сообщающая слоям газа эти скорости (кинетическая энергия этих слоев газа расходуется на преодоление сил вязкого трения в самом газе и между газом и стенками цилиндра).

Из сказанного следует, что чем выше скорость протекания процесса, тем, как правило, большая неравномерность имеет место в системе при осуществлении этого процесса. В частности, в рассмотренном процессе сжатия газа в цилиндре различия в давлении газа в разных точках объема цилиндра и соответственно разность давлений по обе стороны поршня будут тем больше, чем выше скорость движения поршня. Если скорость перемещения поршня весьма мала, то и давления газа в различных точках объема цилиндра будут различаться весьма мало; при этом необходимо избыточное

* Как будет показано в гл. 8, эта скорость равна скорости распространения звука в среде.

давление с внешней стороны поршня также будет весьма мало. Иными словами, чем меньше скорость осуществления процесса, тем ближе этот процесс к равновесному.

Любой реальный процесс является в большей или меньшей степени неравновесным. Однако в принципе эта неравновесность может быть сделана сколь угодно малой в результате уменьшения скорости осуществления процесса. Таким образом, равновесный процесс является предельным случаем неравновесного процесса при стремлении скорости этого процесса к нулю; поэтому равновесные процессы иногда называют **квазистатическими**.

В дальнейшем под словом «процесс» мы будем понимать равновесный процесс. В случае, когда будут рассматриваться неравновесные процессы, это будет специально оговариваться.

Если система состоит из чистого вещества, то ее состояния, как сказано выше, изображаются некоторой поверхностью в системе координат p , v , T . Процесс перехода такой системы из состояния 1 (где вещество имеет параметры p_1 , v_1 и T_1) в состояние 2 (с параметрами p_2 , v_2 и T_2) графически будет изображаться некоторой кривой 1-2 на поверхности состояния данного вещества (см. рис. 1.1, а).

Линию 1-2, изображающую изменение параметров в процессе, называют **кривой процесса**. Каждая точка кривой процесса характеризует равновесное состояние системы. Графически могут быть изображены лишь процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы, т. е. равновесные процессы.

Понятно, что кривые процесса могут быть изображены и на плоских диаграммах состояния. На рис. 1.1, б, в и г изображены p , v -, p , T - и v , T -диаграммы, в которых спроектирована кривая процесса 1—2 с поверхности состояния на рис. 1.1, а.

Равновесный процесс, в течение которого температура системы сохраняется постоянной, называют **изотермическим**. Примером изотермического процесса может служить процесс кипения чистой воды в открытом сосуде: до тех пор пока вся вода не выкипит из сосуда, температура воды остается практически постоянной (если атмосферное давление не меняется в процессе кипения).

Равновесный процесс, протекающий при постоянном давлении, называют **изобарным**. В качестве примера изобарного процесса можно привести нагрев воды, находящейся в открытом сосуде; давление воды в этом случае остается постоянным и равным атмосферному, тогда как температура воды растет и плотность воды изменяется.

Равновесный процесс, протекающий при постоянном объеме, называют **изохорным**. Пример изохорного процесса — нагрев воды в герметически закрытом сосуде. Объем сосуда в процессе нагрева сохраняется практически постоянным (если пренебречь некоторым расширением сосуда вследствие нагрева), тогда как температура воды в сосуде растет и давление воды увеличивается.

Равновесный процесс, в котором к термодинамической системе не подводится от окружающей среды (и не отводится в окружающую среду) теплота, называют **адиабатным**; в нем отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой. Чем меньше теплопроводность изоляции системы, тем в большей степени процесс приближается к адиабатному.

Кривую изотермического процесса называют **изотермой**, кривую изобарного процесса — **изобарой**, кривую изохорного процесса — **изохорой**, кривую адиабатного процесса — **адиабатой**.

В дальнейшем мы познакомимся с другими равновесными термодинамическими процессами.

1.4. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

В XVII—XIX вв. исследователями, изучавшими поведение газов при давлениях, близких к атмосферному, эмпирическим путем был установлен ряд важных закономерностей.

В 1662 г. Р. Бойлем, а в 1676 г. независимо от него Э. Мариоттом было показано, что *при постоянной температуре произведение давления газа на его объем постоянно*, т. е. в изотермическом процессе расширения или сжатия газа

$$pV = \text{const.} \quad (1.8)$$

Соотношение (1.8) носит название **закона Бойля — Мариотта**.

В 1802 г. Ж. Гей-Люссак установил, что *если давление газа в процессе нагрева поддерживать неизменным (т. е. осуществлять изобарный процесс), то объем газа при нагреве будет увеличиваться с ростом температуры*, причем эта зависимость оказывается линейной и имеет вид:

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (1.9)$$

Это соотношение названо **законом Гей-Люссака**. Здесь V_0 — объем газа при температуре 0°C ; V — объем газа при температуре $t^\circ\text{C}$, а α — температурный коэффициент объемного расширения газа. Было показано, что при достаточно низких давлениях величина α оказывается одинаковой для различных газов, т. е. все газы имеют одинаковый температурный коэффициент объемного расширения, равный приблизительно $\alpha = 1/273 = 0,00366 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; современными точными измерениями установлено, что $\alpha = 0,003661 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Если V_1 и V_2 — объемы газа при температурах соответственно t_1 и t_2 при одном и том же давлении $p = \text{const}$, то из уравнения (1.9) следует:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \quad (1.10)$$

Рассмотрим теперь процесс нагрева газа, протекающий в сосуде неизменного объема (изохорный процесс). Этот процесс также описывается **законом Гей-Люссака** в следующем виде:

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad (1.11)$$

где p_0 и p — давления газа при температурах соответственно 0 и $t^\circ\text{C}$.

Если p_1 и p_2 — давления газа при температурах соответственно t_1 и t_2 при одном и том же объеме сосуда $V = \text{const}$, то из уравнения (1.11) следует:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \quad (1.12)$$

Введем следующее обозначение:

$$T = 1/\alpha + t. \quad (1.13)$$

Поскольку, как отмечено выше, $\alpha = 0,003661 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, то

$$T = 273,15 + t, \text{ }^\circ\text{C}. \quad (1.14)$$

Величина T имеет размерность температуры и ее следует рассматривать как температуру, отсчитанную по шкале, отличающейся от стоградусной шкалы Цельсия тем, что нуль отсчета шкалы расположен ниже, при температуре $-273,15^\circ\text{C}$. Температуру, отсчитанную по этой шкале, называют **абсолютной температурой** и обозначают **K**. Как мы увидим в дальнейшем (гл. 3), понятие абсолютной температуры имеет глубокий физический смысл и является одним из фундаментальных понятий термодинамики.

Очевидно, что, используя понятие абсолютной температуры, мы можем записать уравнения (1.10) и (1.12) следующим образом:

$$V_2/V_1 = T_2/T_1 \quad (1.15)$$

или

$$p_2/p_1 = T_2/T_1. \quad (1.16)$$

Рассмотрим теперь последовательность двух термодинамических процессов — изотермического процесса *1-m* и изобарного процесса *2-m* (рис. 1.2). Сжатие газа в изотермическом процессе *1-m* описывается уравнением закона Бойля — Мариотта

$$p_1 v_1 = p_m v_m \quad (1.17)$$

(здесь v_1 и v_m — удельные объемы), а последующий нагрев газа в изобарном процессе *2-m* подчиняется закону Гей-Люссака

$$v_m/v_2 = T_m/T_2. \quad (1.18)$$

Поскольку процесс *1-m* является изотермическим, то очевидно, что $T_1 = T_m$ и, следовательно, из (1.18) получаем:

$$v_m = v_2 \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.19)$$

Так как процесс *2-m* изобарный, то $p_m = p_2$. С учетом этого обстоятельства получаем из уравнений (1.17) и (1.19):

$$p_1 v_1/T_1 = p_2 v_2/T_2. \quad (1.20)$$

Аналогично, переведя газ каким-либо образом в любое третье состояние с параметрами p_3 , v_3 и T_3 , можно показать, что

$$p_1 v_1/T_1 = p_2 v_2/T_2 = p_3 v_3/T_3 = \text{const.} \quad (1.21)$$

Таким образом, для любого состояния газа с параметрами p , v и T , подчиняющегося указанным двум законам, можно установить:

$$pv/T = \text{const.} \quad (1.22)$$

Постоянная величина в уравнении (1.22) не зависит от состояния газа. Она зависит только от свойств газа и является индивидуальной для каждого газа. Называют ее газовой постоянной. Обозначив газовую постоянную R , запишем уравнение (1.22) в следующем виде:

$$pv = RT. \quad (1.23)$$

Таким образом, мы получили уравнение, однозначно связывающее между собой параметры p , v и T газа, т. е. уравнение состояния идеального газа. Это уравнение называют уравнением Клапейрона.

Выше было отмечено, что законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, на основе которых получено уравнение (1.23), сформулированы в результате экспериментального изучения процесса в газах при небольших давлениях.

Разумеется, приборы, которыми пользовались в своих экспериментах Бойль, Мариотт, Гей-Люссак, были менее точными, чем современные ма-

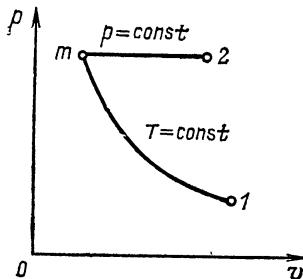


Рис. 1.2.

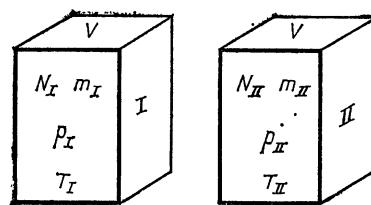


Рис. 1.3

нометры и термометры. В этой связи, естественно, возникает вопрос: насколько точны приведенные выше газовые законы?

Прецизионные эксперименты позволили установить, что в действительности поведение газов даже при невысоких давлениях несколько отклоняется от описываемого уравнением (1.23). Однако чем меньше плотность, тем более точно уравнение (1.23) описывает поведение газа.

Газ, строго подчиняющийся уравнению (1.23), называют идеальным газом, а уравнение (1.23) носит название уравнения состояния идеального газа.

Реальный газ по своим свойствам тем ближе к идеальному, чем ниже плотность газа.

Уравнение (1.23) может быть введено методом кинетической теории газов, если предположить, что молекулы газа представляют собой материальные точки, а взаимное притяжение между молекулами отсутствует. Этот вывод обычно приводится в курсах общей физики.

Таким образом, представление об идеальном газе основано на том, что:

иdealный газ строго подчиняется уравнению Клапейрона (основное определение идеального газа);

идеальный газ — это предельное состояние реального газа при $p \rightarrow 0$;

идеальный газ — это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействие которых между собой ограничено соударениями.

Реальный газ тем больше отличается от идеального, чем выше его плотность. С молекулярно-кинетических позиций «неидеальность» газа обусловлена наличием у молекул собственного объема и существованием имеющего весьма важный характер межмолекулярного взаимодействия.

Какой же смысл имеет введение понятия идеального газа? Во-первых, на практике очень часто приходится иметь дело с газами при невысоких давлениях, и с вполне приемлемой точностью технические расчеты разного рода газовых процессов при этих давлениях можно выполнить, используя уравнение состояния идеального газа.

Во-вторых, понятие об идеальном газе и законы идеального газа оказываются полезными в качестве предела законов реального газа. Это важно в методическом и главным образом в практическом отношении: впоследствии будет показано, что многие величины, характеризующие свойства реального газа (например, теплоемкость реального газа), целесообразно рассматривать как сумму этих величин для идеального газа и некоторой поправки, учитывающей неидеальность газа. Такой подход оказывается иногда чрезвычайно плодотворным.

Рассмотрим два равных объема V двух разных идеальных газов, которые обозначим I и II (рис. 1.3). Предположим, что в первом объеме, заполненном газом I , содержится N_I молекул этого газа при давлении p_I и температуре T_I ; будем считать также, что масса одной молекулы газа I равна m_I . Соответственно во втором объеме, заполненном газом II , число молекул равно N_{II} , давление в объеме p_{II} , температура T_{II} , а масса одной молекулы газа II равна m_{II} . Допустим теперь, что давления и температуры газов в обоих объемах одинаковы.

А. Авогадро в 1811 г. выдвинул положение, известное теперь под названием закона Авогадро: *в равных объемах разных идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и одинаковых давлениях, заключено равное число молекул.*

Из закона Авогадро вытекает важное следствие. Очевидно, что масса газа I в первом объеме может быть определена следующим образом:

$$G_I = N_I m_I, \quad (1.24)$$

а масса газа II во втором объеме

$$G_{II} = N_{II} m_{II}; \quad (1.25)$$

отсюда

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{N_I m_I}{N_{II} m_{II}}. \quad (1.26)$$

Понятно, что отношение масс молекул m_I/m_{II} равно отношению молекулярных масс этих газов μ_I/μ_{II} . В соответствии с законом Авогадро $N_I=N_{II}$, и, таким образом, из (1.26) следует:

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{\mu_I}{\mu_{II}}, \quad (1.27)$$

т. е. отношение масс разных идеальных газов, заключенных в равных объемах и находящихся при равных давлениях и температурах, равно отношению молекулярных масс этих газов.

Введем теперь понятие о моле и киломоле. Моль определяется как количество вещества, в котором содержится столько структурных элементов, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C (соответственно киломоль — в 12 кг этого изотопа). Так, например, киломоль кислорода (O_2) равен 32 кг, киломоль углекислого газа (CO_2) — 44 кг и т. д. Понятно, что 1 кмоль = 1000 моль.

Сформулируем второе следствие из закона Авогадро, обратное первому: массовые количества разных находящихся при одинаковых температурах и давлениях газов, относящиеся между собой как молекулярные массы, имеют одинаковые объемы. На этом основании можно заключить, что объемы молей разных газов, взятых при одинаковых давлениях и температурах, равны между собой. Если v — удельный объем газа, а μ — относительная молекулярная масса, то объем моля (так называемый мольный объем) равен μv . Итак, для различных идеальных газов при равных температурах и давлениях

$$\mu v = \text{const}. \quad (1.28)$$

В соответствии с законом Авогадро очевидно, что киломоль любого идеального газа содержит одно и то же число молекул. Это число называют числом Авогадро (N_μ). Экспериментальным путем установлено его численное значение: $N_\mu = 6,022045 \cdot 10^{26}$ кмоль $^{-1}$.

Определим объем одного киломоля идеального газа для так называемых нормальных физических условий (как известно из общего курса физики, нормальным физическим условиям соответствуют давление 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа и температура 0 °C). Поскольку величина μv при данных p и T не зависит от вида газа, то для ее определения можно использовать данные по удельному объему любого идеального газа. Сделаем это, например, по кислороду. Молекулярная масса кислорода $\mu = 32$, а его удельный объем, подсчитанный по уравнению Клапейрона, $v = 0,700 \text{ м}^3/\text{кг}$. Отсюда

$$\mu v = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (1.29)$$

Таким образом, объем одного моля, одинаковый в одних и тех же условиях для всех идеальных газов, при нормальных условиях равен 22,4 м³/кмоль.

Иногда бывает удобно массу газа выражать в молях или в киломолях. Если обозначить число молей (или киломолей) газа M , то

$$G = \mu M. \quad (1.30)$$

Перейдем теперь к вопросу об определении газовой постоянной R в уравнении (1.23). Величину R нетрудно вычислить, зная параметры любого состояния газа.

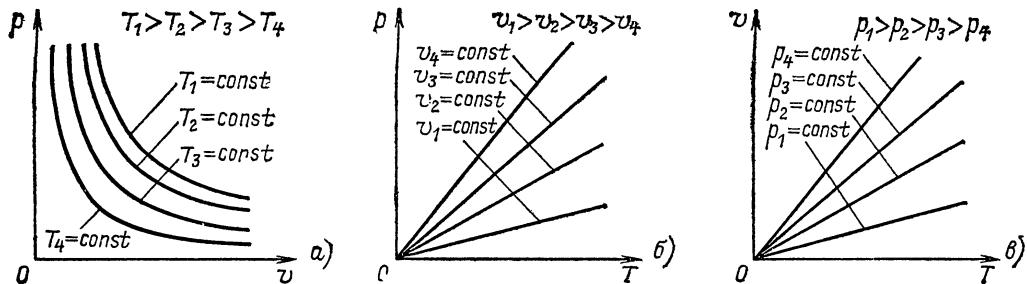


Рис. 1.4

Будем считать известным состояние газа при нормальных условиях. Тогда после подстановки в уравнение Клапейрона (1.23) значений $p=101\,325$ Па и $T=273,15$ К получим:

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{101\,325}{273,15} v = 371v. \quad (1.31)$$

После подстановки в уравнение (1.31) значения удельного объема из уравнения (1.29) получим:

$$R = 8314/\mu. \quad (1.32)$$

Подставляя полученное значение газовой постоянной в уравнение (1.23), получаем:

$$pv = \frac{8314}{\mu} T, \text{ или } \rho\mu v = 8314T. \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) является уравнением состояния идеального газа для одного киломоля, а число 8314 — газовой постоянной, отнесенной к одному киломолю газа. Это значение одинаково для всех газов; его называют универсальной газовой постоянной и обозначают μR . Единица измерения универсальной постоянной Дж/(кмоль·К)*.

Из уравнения (1.33) следует, что газовые постоянные отдельных газов R определяются по значению их относительной молекулярной массы. Так, для азота ($\mu_{N_2}=28$) газовая постоянная

$$R_{N_2} = \frac{8314}{28} = 297 \text{ Дж/(кг·К).}$$

В уравнении Клапейрона индивидуальные свойства каждого данного идеального газа определяются значением его газовой постоянной.

Из сказанного выше очевидно, что уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона) может быть представлено в следующих видах:

для 1 кг газа (1.23) $pv=RT$;

для G кг газа с учетом, что $Gv=V$, $pV=GRT$;

для одного моля газа $\rho\mu v=\mu RT$.

Рассмотрим теперь, как выглядят в P , v -, p , T - и v , T -диagramмах изотермы, изобары и изохоры идеального газа (рис. 1.4).

Так как при $T=\text{const}$ для идеального газа $pv=\text{const}$, то очевидно, что в P , v -диаграмме изотерма имеет вид равнобокой гиперболы (рис. 1.4, а). При этом чем выше температура T , тем выше в P , v -диаграмме расположена изотерма.

* Более точное значение универсальной газовой постоянной $\mu R=8314,41$ Дж/(кмоль·К). Иногда величину μR выражают в других единицах: $\mu R=847,83$ кгс·м/(кмоль·К) или $\mu R=1,98719$ ккал_{тх}/(кмоль·К)=1,98586 ккал_{инт}/(кмоль·К) (о различии в значениях ккал_{тх} и ккал_{инт} см. на с. 22). Величину $k=\mu R/N_A$ называют постоянной Больцмана ($k=8314,41/6,022045 \cdot 10^{26}=1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К=1,380662·10⁻¹⁶ эрг/К).