

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою
програмою «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії»
спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та
електромеханіка»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2023

Технічна термодинаміка: практикум. [Електронний ресурс]: навчальний посібник для студ. спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка»/уклад.: Ю.П. Вишневська, О.В. Козачук / КПІ ім. Ігоря Сікорського, – Електронні текстові дані (1 файл: 1,03 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 60 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 5 від 23 лютого 2023р.)
за поданням Вченої ради факультету електроенерготехніки та автоматики
(протокол №6 від 26 грудня 2022 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА ПРАКТИКУМ

Укладачі: *Вишневська Юлія Павлівна*, канд. техн. наук, ст. викладач кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Козачук Оксана Володимирівна, асистент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Відповідальний редактор: *Будько Василь Іванович*, докт. техн. наук, доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Рецензент: *Пушкар Микола Васильович*, канд. техн. наук, доцент кафедри автоматизації електромеханічних систем та електроприводу, ФЕА

© Ю.П. Вишневська, О.В. Козачук
©КПІ ім Ігоря Сікорського, 2023

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Аналіз термодинамічних процесів з ідеальним газом. Основні термодинамічні процеси.	5
Термодинаміка ідеально газу. Рівняння Менделєєва-Клапейрона.....	13
Перший закон термодинаміки.....	17
Теоретична оцінка теплоємностей ідеального газу при постійному об'ємі та постійному тиску C_p і C_v	21
Хімічна термодинаміка. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.....	28
Термодинаміка реальних газів. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Визначення критичних параметрів рівняння Ван-дер-Ваальса. Приведене рівняння стану.....	32
Термодинамічні цикли. Теплова характеристика оборотних циклів. Прямий оборотний цикл Карно та його термічний ККД.....	41
Ентропія в оборотних та необоротних циклах.....	56
Перелік рекомендованої літератури.....	60

ВСТУП

Підготовка студентів у межах курсу «Технічна термодинаміка» як технічного змістовного модуля спрямована на формування уявлень студентів про:

- основні термодинамічні поняття і закони;
- основні закономірності та особливості способів передачі теплоти;
- теплотехнічні параметри, різновиди і характеристики палива;
- види теплоносіїв, області їх застосування;
- методи аналізу та оцінювання теплової ефективності теплотехнічного обладнання.

Дисципліна «Технічна термодинаміка» формує базові знання основних законів технічної та хімічної термодинаміки, уміння оцінювати ефективність термодинамічних систем, що необхідні для вивчення у подальшому таких дисциплін як «Низькопотенційні джерела енергії», «Проектування енергоустановок з відновлюваними джерелами енергії», «Фізика і техніка відновлюваної енергетики».

Метою розробки даного практикуму є поглиблення вивчення дисципліни та набуття навичок і вмінь самостійних розрахунків, аналізу та обґрунтування висновків у процесі вивчення дисципліни «Технічна термодинаміка».

Аналіз термодинамічних процесів з ідеальним газом. Основні термодинамічні процеси.

Задачею аналізу будь-якого термодинамічного процесу є установлення закономірностей зміни параметрів стану робочого тіла та виявлення особливостей перетворення енергії. **Порядок виконання аналізу** наступний: виводиться рівняння процесу у $p - v$ і $T - s$ координатах; встановлюється залежність між основними параметрами робочого тіла на початку і в кінці процесу; визначаються зміни питомої внутрішньої енергії, питомої ентальпії та питомої ентропії процесу (процеси вважаються оборотними); розраховуються питомі робота і теплота процесу. До основних процесів, які мають велике значення як у практичному, так і теоретичному відношеннях, належать: **ізохорний** – при постійному об'ємі; **ізобарний** – при постійному тиску; **ізотермічний** – при постійній температурі; **адіабатний** – без зовнішнього теплообміну.

Ізохорний процес. Рівняння ізохори $v = const$. Для цього процесу зв'язок між термічними параметрами початкового і кінцевого станів газу виражається законом Шарля $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$. У цьому процесі вся підведена теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії, так як газ не виконує роботу $A = 0$, кДж/кг, $q_v = \Delta U$. Зміна ентропії, кДж/кг · К: $\Delta S = c_v \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$.

Ізобарний процес. Рівняння ізобари $p = const$. Для цього процесу зв'язок між термічними параметрами початкового і кінцевого станів виражається законом Гей-Люссака: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$. Робота зміни об'єму газу, кДж/кг:

$$A = p \cdot (v_2 - v_1) \text{ або}$$

$$A = R \cdot (T_2 - T_1).$$

Рівняння першого закону термодинаміки для процесу $Q = \Delta U + A = c_v \cdot (T_2 - T_1) + p \cdot (v_2 - v_1)$. В ізобарному процесі вся підведена

теплота витрачається на зміну ентальпії газу, кДж/кг $q_p = \Delta H = H_2 - H_1$. Зміна ентропії, кДж/кг · К: $\Delta S = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$.

Ізотермічний процес. Рівняння ізотерми $pv = \text{const}$. Для цього процесу справедливий закон Бойля-Маріотта. Залежність між початковими і кінцевими параметрами $\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$. Роботу 1 кг газу можна визначити, використовуючи рівняння

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right);$$

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right).$$

Внутрішня енергія в ізотермічному процесі не змінюється, тому $\Delta U = 0$. Кількість теплоти, що передається газу чи відводиться від нього: $q_t = A$. Зміна ентальпії дорівнює нулю $\Delta H = 0$. Зміна ентропії:

$$\Delta S = R \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right);$$

$$\Delta S = R \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right).$$

Адіабатний процес. Адіабатним називається процес, що протікає без теплообміну між робочим тілом і навколишнім середовищем. $pv^k = \text{const}$ - рівняння адіабати, де k - показник адіабати $k = \frac{c_p}{c_v}$. Залежність між початковими і кінцевими параметрами процесу:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^k ;$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} ;$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} .$$

Кількість теплоти для даного процесу $q = 0$, тоді рівняння першого закону термодинаміки для адіабатного процесу $0 = \Delta U + A$, отже, зміна внутрішньої

енергії $\Delta U = c_v \cdot (T_2 - T_1) = -A$. Робота розширення відбувається через зменшення внутрішньої енергії, при стисненні ж витрачається на збільшення внутрішньої енергії:

$$A = \frac{1}{k-1} \cdot (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) \text{ або}$$

$$A = \frac{R}{k-1} \cdot (T_1 - T_2)$$

Зміна ентропії $\Delta S = 0$.

Політропний процес. Політропними називаються процеси, в яких теплоємність має будь-яке, але постійне протягом всього процесу значення. $pv^n = \text{const}$ - рівняння політропи, де n - показник політропи

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v},$$

де c - теплоємність політропного процесу, кДж/(кмоль К)

$$c = c_v \cdot \frac{n - k}{n - 1}.$$

Залежність між початковими і кінцевими параметрами процесу

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^n ;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} ;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}.$$

Роботу в політропному процесі можна визначити, використовуючи рівняння:

$$A = \frac{1}{n-1} \cdot (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) \text{ або}$$

$$A = \frac{R}{n-1} \cdot (T_1 - T_2)$$

$$A = \frac{k-1}{k-n} \cdot q.$$

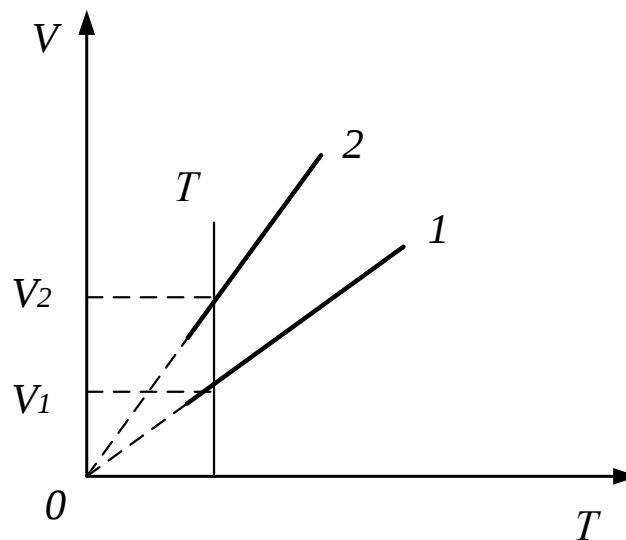
Кількість теплоти, що підводиться до газу чи відводиться від нього, кДж/кг

$$q = c \cdot (T_2 - T_1) = c_v \cdot \frac{n - k}{n - 1} (T_2 - T_1).$$

Зміна внутрішньої енергії $\Delta U = c_v \cdot (T_2 - T_1)$ або $\Delta U = \frac{n-1}{1-k} \cdot A$. Зміна ентропії в політропному процесі $\Delta S = c \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$.

Приклади розв'язання графічних задач з використанням газових законів.

Приклад 1. Яка з двох ліній графіка відповідає більшому тиску заданої маси ідеального газу?

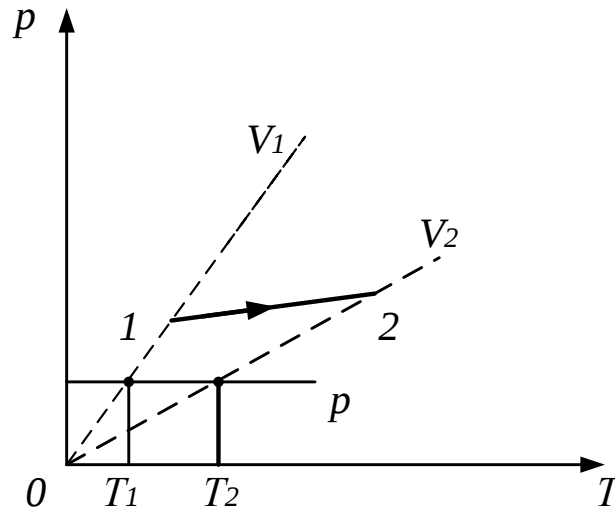


Розв'язання.

Перш за все необхідно визначити тип процесу. Зазначені лінії виражають прямо пропорційну залежність між об'ємом газу і його температурою, а це можливо для ідеального газу лише при ізобарному процесі, отже, зображені лінії графіка - ізобари.

Проведемо ізотерму до перетину з ізобарами, а точки їх перетину спроектуємо на вісь ординат (об'ємів). З побудови видно, що $V_2 > V_1$. Оскільки при ізотермічному процесі газ підпорядковується закону Бойля-Маріотта: $p_1 V_1 = p_2 V_2$, то $p_1 > p_2$.

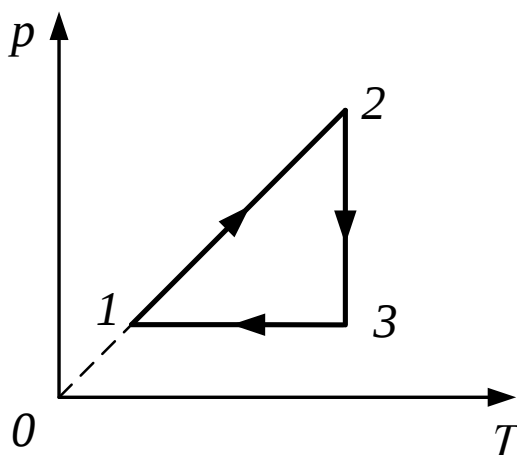
Приклад 2. При нагріванні ідеального газу постійної маси отримана залежність $p(T)$ при переході зі стану 1 в стан 2. Як при цьому переході змінювалась густина газу?



Розв'язання.

Перш за все необхідно звернути увагу, що лінія графіка не описується жодним з ізопрцесів. При аналізі даного процесу необхідно провести через початкову та кінцеву точки лінії графіка дві ізохори. Провівши ще ізобари (або, як варіант, ізотерми) і, спроектувавши точки її перетину з ізохор на вісь T , можемо зазначити, що $T_2 > T_1$. При ізобарному процесі, згідно із законом Гей-Люссака, $V \sim T$, отже, $V_2 > V_1$. Оскільки густина і об'єм пов'язані оберненою залежністю (при заданій масі), то $\rho_1 > \rho_2$, звідки випливає, що газ розширювався, відповідно, його густина зменшилася.

Приклад 3. На діаграмі p, T наведено цикл ідеального газу постійної маси. Побудуйте його на діаграмі p, V .



Розв'язання.

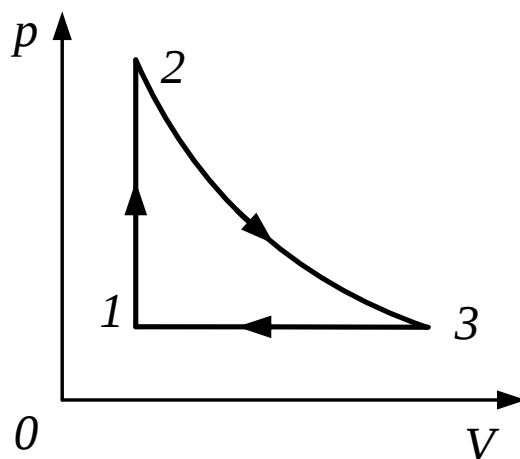
Для побудови циклу в p, V -координатах необхідно проведемо покроковий аналіз циклу:

1–2: ізохорний процес; описується законом Шарля; $p \sim T$; $p \uparrow, T \uparrow$.

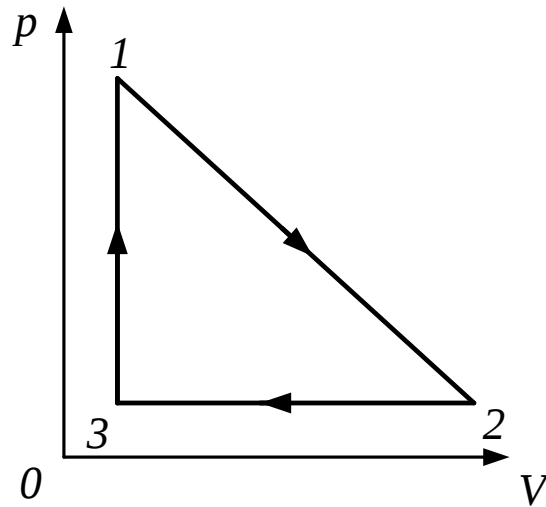
2–3: ізотермічний процес; описується законом Бойля–Маріотта; $p \sim 1/V$; $p \downarrow; V \uparrow$

3–1: ізобарний процес; описується законом Гей-Люссака; $V \sim T$; $T \downarrow; V \downarrow$.

Тоді в p, V -координатах графік матиме вигляд

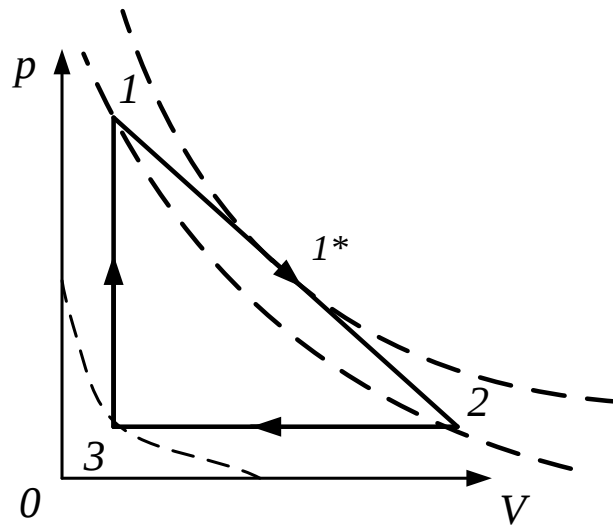


Приклад 4. Як змінювалась температура постійної маси ідеального газу протягом циклу? Точки 1 та 2 лежать на одній ізотермі.



Розв'язання.

Проведемо ізотерми через характерні точки 1, 2, 3 і дотичну до ділянки 1–2.



Ізотерми, більш віддалені від координатних осей, відповідають більш високим температурам.

Проведемо покроковий аналіз циклу:

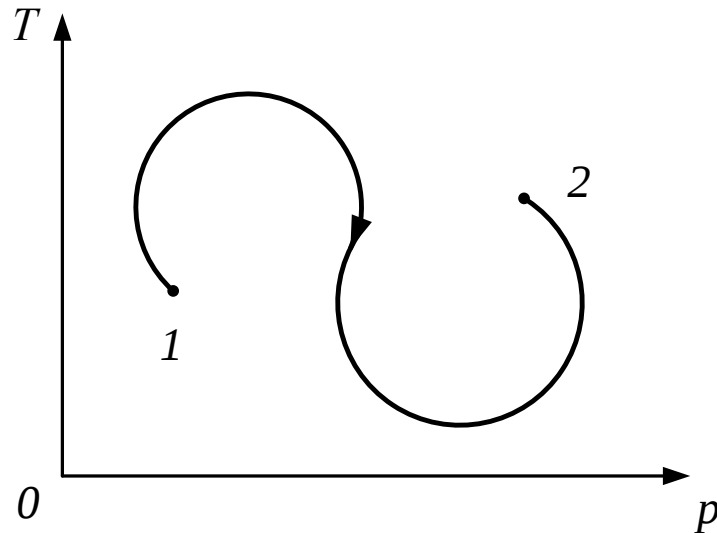
1–1*: перехід на більш «високу» ізотеру відповідає зростанню температури.

1*–2: перехід на більш «низьку» ізотеру – температура знижується.

2–3: перехід на ще більш «низьку» ізотерму свідчить про подальше зниження температури.

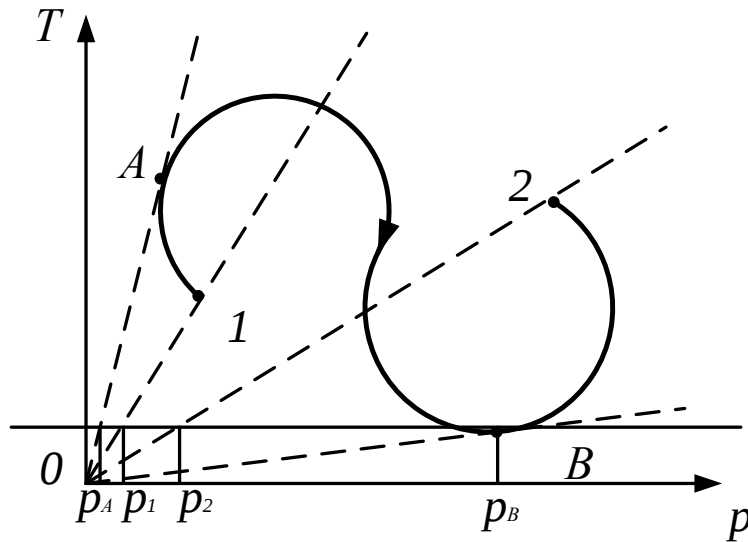
3–1: перехід на більш «високу» ізотерму, відповідає зростанню температури.

Приклад 5. Як змінювалась густина ідеального газу постійної маси при переході 1–2?



Розв'язання.

Проведемо ізохори через характерні точки 1, А, В, 2. Проведемо ізотерму, що перетинає всі ізохори, і спроекуємо ці точки перетину на вісь p . Густина $\rho = \frac{m}{V}$, тобто густина обернено пропорційна об'єму.



При ізотермічному процесі $p \sim 1/V$. Таким чином, необхідно визначити, яким ізохорам відповідають більші або менші значення об'ємів. Проведемо покроковий аналіз графіка:

$$1 - A: p_1 > p_A \Rightarrow V_1 < V_A \Rightarrow \rho_1 > \rho_A \Rightarrow \rho \downarrow$$

$$A - B: p_B > p_A \Rightarrow V_B < V_A \Rightarrow \rho_B > \rho_A \Rightarrow \rho \uparrow$$

$$B - 2: p_B > p_2 \Rightarrow V_B < V_2 \Rightarrow \rho_B > \rho_2 \Rightarrow \rho \downarrow$$

Таким чином, густина спочатку зменшується, потім збільшується, а потім знову зменшується.

Термодинаміка ідеального газу. Рівняння Менделєєва-Клапейрона.

Наслідком дослідних законів ідеального газу є *рівняння Клапейрона*, яке виконується для даної маси газу ($m = \text{const}$):

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \text{ або } \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}.$$

У цьому рівнянні стала (const) різна для різних газів.

Менделєєв об'єднав рівняння Клапейрона із законом Авогадро, записавши це рівняння для одного моля газу. Оскільки молі будь-яких газів при однакових температурі й тиску займають однакові об'єми, то:

$$\frac{PV_m}{T} = R = \text{const},$$

де V_m – молярний об'єм;

$R = 8,31$ Дж/моль·К – універсальна газова стала.

Тоді для довільної маси газу виконується *рівняння Менделєєва-Клапейрона*:

$$PV = \nu RT \text{ або } PV = \frac{m}{M} RT,$$

де $\nu = \frac{m}{M}$ – кількість речовини (кількість молів);

M – молярна маса.

Тут враховано, що $V = \nu V_m$.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона є *рівнянням стану ідеального газу*, яке пов'язує основні термодинамічні параметри P , V , T .

Приклад 6. Повітря складається з суміші газів (азот, кисень і т.д.). Густина повітря ρ_0 за нормальних умов (температура $t_c = 0^\circ\text{C}$ та атмосферний тиск $p_0 = 101325$ Па) становить $1,29$ кг/м³. Визначити середню (ефективну) молярну масу повітря M .

Розв'язання.

Запишемо рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$p_0 V_0 = \frac{m}{M} RT_0.$$

$R = 8,31$ Дж/моль·К

$T_0 = 0^\circ\text{C} + 273 = 273$ К.

Ефективна молярна маса суміші газів – це молярна маса умовного газу, який в тому ж об'ємі і при тій же температурі чинить на стінки посудини той же тиск, що і суміш газів.

$$M = \frac{mRT_0}{p_0 V_0} = \frac{\rho_0 RT_0}{p_0} = \frac{1,29 \cdot 8,31 \cdot 273}{101325} = 0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

Приклад 7. Визначити температуру кисню масою 64 г, що знаходиться в ємності об'ємом 1 л при тиску $5 \cdot 10^6$ Па

Розв'язання.

Запишемо рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$
$$T = \frac{pVM}{mR} = \frac{5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{64 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31} = 300 \text{ K}$$

Приклад 8. Визначити на скільки маса повітря в кімнаті об'ємом 60 м^3 взимку при температурі 290 К більша, ніж влітку при температурі 27 °С. Тиск цілорічно вважати рівним 10^5 Па.

Розв'язання.

Запишемо рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$
$$m = \frac{pVM}{RT}$$
$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{pVM}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2,4 \text{ кг}$$

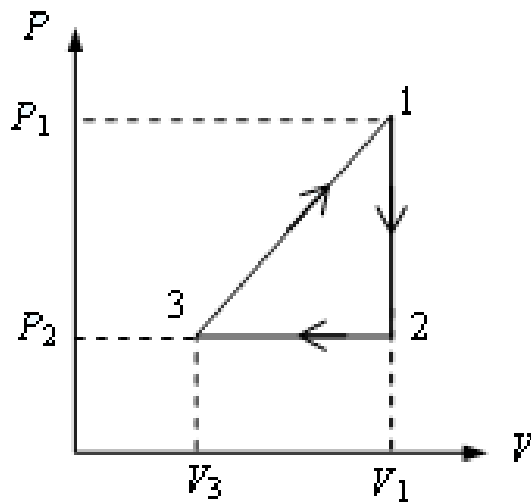
Приклад 9. Газ, що займає об'єм $V_1 = 2 \text{ м}^3$ при тиску $P_1 = 4 \cdot 10^5$ Па, здійснює круговий процес, що складається з кількох етапів. Спочатку газ ізохорно охолоджується до температури, при якій його тиску дорівнює $P_2 = 10^5$ Па, потім газ ізобарно охолоджується до стану, з якого повертається в початковий стан таким чином, що його тиск змінюється зі зміною об'єму за законом $P = \alpha V$ ($\alpha = \text{const}$). Знайдіть роботу, що виконується газом.

Розв'язання.

Перш за все необхідно побудувати графік даного кругового процесу. За умовою задачі, стан газу 1 і 3 зображуються точками, що лежать на прямій $P = \alpha V$ і проходить через початок координат, тобто:

$P_1 = \alpha V_1$ та $P_3 = \alpha V_3$. Оскільки, $P_2 = P_3$, то:

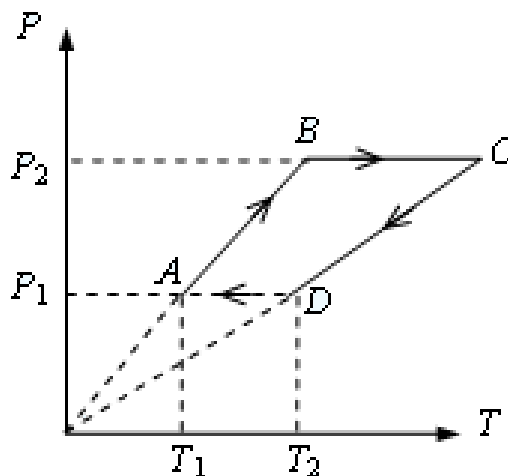
$$V_3 = \frac{P_2 V_1}{P_1} = \frac{10^5 \cdot 2}{4 \cdot 10^5} = 0,5 \text{ м}^3$$



Робота при круговому процесі чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої графіком даного процесу, тобто трикутника 123.

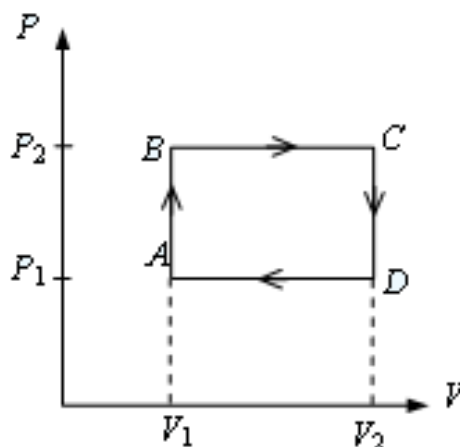
$$A = \frac{1}{2}(P_1 - P_2)(V_1 - V_2) = \frac{1}{2}(4 \cdot 10^5 - 10^5)(2 - 0,5) = 2,25 \text{ Дж}$$

Приклад 10. Знайти роботу, що виконується одним молем ідеального газу в круговому процесі, що зображений на рис., якщо $\frac{P_2}{P_1} = 2, T_1 = 280 \text{ K}, T_2 = 360 \text{ K}$.



Розв'язання.

Перш за все побудуємо даний цикл в PV – координатах



Робота при круговому процесі чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої графіком даного процесу:

$$A = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$

Користуючись рівнянням ідеального газу, з урахуванням $P_A = P_D = P_1$:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{M} RT_1, \quad \nu = \frac{m}{M} = 1 \text{ моль},$$

$$p_1 V_2 = \frac{m}{M} RT_2$$

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1}, \quad V_2 = \frac{RT_2}{P_1}$$

$$\begin{aligned} A &= (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = (P_2 - P_1) \left(\frac{RT_2}{P_1} - \frac{RT_1}{P_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= (2 - 1) \cdot 8,31 \cdot (360 - 280) = 664,8 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Перший закон термодинаміки. У термодинамічних процесах зміни стану робочих тіл останні можуть отримувати від зовнішнього середовища або, навпаки, віддавати йому енергію у формі роботи A і теплоти Q . Внаслідок цього енергія робочого тіла буде змінюватись чисельно на ΔE . Відповідно до закону збереження енергії з урахуванням знаків теплоти і роботи (при однакових

напрямок потоків теплоти і роботи знаки їх протилежні) рівняння енергетичного балансу набуває вигляду

$$Q + (-A) = \Delta E,$$

або

$$Q = \Delta E + A.$$

Дане рівняння є математичним виразом **першого закону термодинаміки**: *у термодинамічному процесі підведена теплота у загальному випадку витрачається на зміну енергії робочого тіла і здійснення зовнішньої роботи.*

У загальному випадку зміна повної енергії робочого тіла:

$$\Delta E = \Delta U + \frac{m\Delta w^2}{2} + mg\Delta z.$$

Тоді перший закон термодинаміки можна записати так:

$$Q = \Delta U + \frac{m\Delta W^2}{2} + mg\Delta Z + A.$$

Якщо робоче тіло не рухається (його центр ваги нерухомий), а потенціальною енергією зовнішнього поля можна знехтувати, повна енергія робочого тіла буде складатися тільки з його внутрішньої енергії $\Delta E = \Delta U$. Отже,

$$Q = \Delta U + A.$$

Приклад 11. Гелій нагрівається при постійному тиску. При цьому йому надано $Q = 30$ кДж теплоти. Визначити зміну внутрішньої енергії газу і роботу, що він здійснює.

Розв'язання.

За умовою задачі $p = \text{const}$, тому, робота, що здійснюється газом:

$$A = p\Delta V = \frac{m}{M}R\Delta T.$$

Для визначення внутрішньої енергії гелію (одноатомний газ) запишемо:

$$U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M}RT, \text{ а } \Delta U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M}R\Delta T = \frac{3}{2} \cdot \frac{m}{M}R\Delta T$$

Порівнявши вирази для визначення роботи та зміни внутрішньої енергії:

$$\Delta U = \frac{3}{2} A$$

Перший закон термодинаміки для ізобарного процесу матиме вигляд:

$$Q = \Delta U + A = \frac{3}{2} A + A = \frac{5}{2} A$$

Тоді

$$A = \frac{2}{5} Q = \frac{2}{5} \cdot 30 = 12 \text{ кДж}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} A = \frac{3}{2} \cdot 12 = 18 \text{ кДж}$$

Приклад 12. Розрахуйте зміну внутрішньої енергії гелію (одноатомний ідеальний газ) при ізобарному розширенні від 5 до 10 л під тиском 196 кПа.

Розв'язок.

Процес розширення газу відбувається ізобарно, тому зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = Q - p\Delta V = \nu C_p (T_2 - T_1) - p(V_2 - V_1)$$

Початкова і кінцева температури відповідно до рівняння стану ідеального газу визначаються за співвідношенням:

$$T_1 = \frac{pV_1}{\nu R}; \quad T_2 = \frac{pV_2}{\nu R}$$

Молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі для одноатомних газів:

$C_v = \frac{3}{2} R$, а ізобарна теплоємність за формулою Майєра буде дорівнювати

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

Тоді

$$\Delta U = \nu \frac{5}{2} R \left(\frac{pV_2}{\nu R} - \frac{pV_1}{\nu R} \right) - p(V_2 - V_1) = \frac{5}{2} p(V_2 - V_1) - p(V_2 - V_1) = \frac{3}{2} p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 196 \cdot 10^3 \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж}$$

Приклад 13. Визначити кількість теплоти, необхідної для нагрівання 5 г азоту від 15 до 25 °С, якщо об'єм газу не змінюється.

Розв'язання.

Кількість теплоти, що отримує система в ізохорному процесі, можна визначити за рівнянням

$$Q_V = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

Молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі для двоатомних газів:

$$C_v = \frac{5}{2} R$$

Тоді

$$Q_V = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) = \frac{5}{28} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (298 - 288) = 37,12 \text{ Дж}$$

Приклад 14. 1 моль водяної пари оборотно і ізотермічно сконденсували в рідину при 100 °С. Розрахуйте роботу, теплоту та зміну внутрішньої енергії та ентальпії в даному процесі. Питома теплота випаровування води при 100 °С становить 2260 Дж/г.

Розв'язання.

Робота стиснення в процесі $H_2O_{(г)} \Leftrightarrow H_2O_{(р)}$ при постійному тиску, враховуючи, що $V_n \gg V_p$, тобто $V_1 \gg V_2$

$$A = p(V_2 - V_1) \cong -pV_1 = -p \frac{\nu RT}{p} = -\nu RT = -1 \cdot 8,314 \cdot 373 = -3,1 \text{ кДж}$$

При випаровуванні 1 моль води витрачається теплота

$$Q_{\text{вип}} = 2260 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г} = 40,68 \text{ Дж}$$

При конденсації 1 моль води ця теплота виділяється в навколишнє середовище

$$Q_{\text{конд}} = -Q_{\text{вип}} = -40,68 \text{ кДж}$$

Зміну внутрішньої енергії можна розрахувати за першим законом термодинаміки:

$$\Delta U = Q - A = -40680 - (-3100) = -37,58 \text{ кДж}$$

Зміна ентальпії дорівнює теплоті, оскільки процес відбувається при постійному тиску:

$$\Delta H = Q = -40,68 \text{ кДж}$$

Теоретична оцінка теплоємностей ідеального газу при постійному об'ємі та постійному тиску C_p і C_v . Теплоємністю робочого тіла називається відношення кількості теплоти у будь-якому процесі до відповідної зміни температури, тобто, це кількість теплоти, яку необхідно затратити, щоб змінити температуру на 1°C . Теплоємність робочого тіла, яка відповідає нескінченно малій зміні його температури, називається **істинною теплоємністю**:

$$C_X = \frac{\delta Q_X}{dT} = \frac{\delta Q_X}{dt}.$$

Теплоємність робочого тіла, що відповідає кінцевій зміні його температури (від t_1 до t_2), називається **середньою теплоємністю** (з індексом m):

$$C_{Xm} = \frac{Q_X}{(t_2 - t_1)}.$$

В залежності від обраної одиниці кількості речовини розрізняють теплоємності:

питому (масову), віднесену до 1 кг робочого тіла: c_X , кДж/(кг·К);

об'ємну, віднесену до 1 м³ речовини при нормальних умовах (температура 273,15 К і тиск 101325 Па): c'_X , кДж/(м³·К);

молярну, віднесену до 1 кмоль речовини: μc_X , кДж/(кмоль·К).

Ізохорною теплоємністю c_v називається теплоємність, що визначається при умові незмінності об'єму робочого тіла ($v = \text{const}$)

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT}.$$

Ізобарною теплоємністю c_p називається теплоємність робочого тіла, яка визначається при умові незмінності тиску ($p = \text{const}$)

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT}.$$

Таким чином теплоємності розрізняються в залежності від одиниці кількості речовини (питома, об'ємна, молярна) і в залежності від процесу (ізохорна та ізобарна).

Рівняння Майєра. У випадку ідеального газу його внутрішня енергія не залежить від об'єму, тому $(\frac{\partial u}{\partial v})_T = 0$ і, користуючись рівнянням стану $p v = RT$, знаходимо

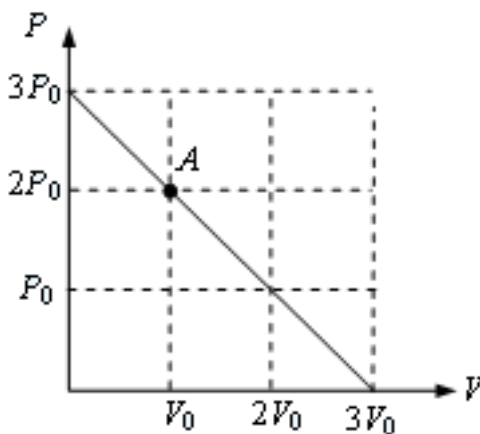
$$(\partial v / \partial T)_p = \frac{\partial}{\partial T} (RT/p)_p = R/p.$$

Тоді $c_p = c_v + R$, або

$$c_p - c_v = R.$$

Це співвідношення має важливе значення у теорії теплоємності і носить назву **рівняння Майєра**.

Приклад 15. З одним молем одноатомного газу проводять процес зображений на рисунку. Знайдіть теплоємність газу в точці А. В якій точці процесу теплоємність максимальна?



Розв'язання.

З визначення теплоємності, першого початку термодинаміки і формули внутрішньої енергії моля ідеального газу знаходимо

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} = \frac{C_v\Delta T + P\Delta V}{\Delta T} = C_v + P \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Визначимо співвідношення $\frac{V\Delta}{\Delta T}$ в точці А ($P_A = 2P_0$, $V_A = V_0$). Для даного процесу розглянемо нескінченно малу ділянку процесу від точки А до наближеної точки В $P_B = P_A + \Delta P$, $V_B = V_A + \Delta V$. З графіка видно, що ΔP та ΔV мають різні знаки. Знайдемо аналітичний вираз процесу, наведений на рисунку. Дане співвідношення є функцією виду $y = kx + b$. Позначимо $y = \frac{P}{P_0}$, $x = \frac{V}{V_0}$. За даними графіка заданого процесу маємо:

$$x = 0, y = \frac{P}{P_0} = \frac{3P_0}{P_0} = 3, \quad b = 3$$

$$y = 0, x = \frac{3V_0}{V_0} = 3, 0 = k \cdot 3 + 3, k = -1$$

Лінійна залежність набуде виду:

$$\frac{P}{P_0} + \frac{V}{V_0} = 3$$

В точці А:

$$\frac{P_A}{P_0} + \frac{V_A}{V_0} = 3$$

В точці В:

$$\frac{P_A + \Delta P}{P_0} + \frac{V_A + \Delta V}{V_0} = 3$$

Віднімаючи рівняння для точки А від рівняння для точки В, отримаємо:

$$\frac{\Delta P}{P_0} + \frac{\Delta V}{V_0} = 0$$

Використовуючи рівняння стану моля ідеального газу:

$$P_A V_A = R T_A$$

$$(P_A + \Delta P)(V_A + \Delta V) = R(T_A + \Delta T)$$

Розкриємо дужки і віднімемо рівняння для точки А від рівняння для точки В, отримаємо:

$$P_A \Delta V + V_A \Delta P = R \Delta T$$

Виключивши з останнього рівняння ΔP , знайдемо:

$$P_0 \Delta V = R \Delta T \quad \text{або} \quad \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{R}{P_0}$$

Теплоємність в точці А дорівнює $C_A = C_v + P_A \frac{\Delta V}{\Delta T}$

Підставивши в останнє рівняння $P_A = 2P_0$, $\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{R}{P_0}$ та $C_v = \frac{3}{2}R$, отримаємо

$$C_A = C_v + P_A \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{3}{2}R + 2R = \frac{7}{2}R$$

$$C_A = 29 \text{ Дж/}(\text{моль К})$$

Графік даного процесу дотикається до ізотерми в точці $(1,5P_0; 1,5V_0)$. Теплоємність газу в лівому околі цієї точки прямує до нескінченності, тому, максимальна.

Приклад 16. В закритому балоні об'ємом $V = 10 \text{ л}$ знаходиться вуглекислий газ під тиском $p = 1 \text{ МПа}$. Визначити кількість теплоти Q , яку потрібно передати газу для того, щоб його тиск збільшився втричі.

Розв'язання

Оскільки газ знаходиться в закритому балоні, то нагрівання газу здійснюється при постійному об'ємі. Елементарна кількість теплоти $dQ = \frac{m}{\mu} \cdot C_v \cdot dT$, що передається газу, йде на зміну його температури. Тоді кількість

теплоти, що обумовлює зміну температури від T_1 до T_2 , під час якої змінюється і його тиск з p_1 до p_2 , визначається формулою

$$Q = \frac{m}{\mu} \cdot C_v \cdot \Delta T.$$

Стани газу в балоні описують рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$p_1 V = \frac{m}{\mu} R T_1, \quad \text{та} \quad p_2 V = \frac{m}{\mu} R T_2.$$

Знайдемо різницю цих рівнянь:

$$V(p_2 - p_1) = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1).$$

$$V \Delta p = \frac{m}{\mu} R \Delta T$$

звідки

$$\frac{m}{\mu} \Delta T = \frac{V \Delta p}{R}.$$

Тоді, з урахуванням того, що молярна теплоємність при постійному об'ємі $C_v = \frac{i}{2} R$, кількість теплоти

$$Q = \frac{m}{\mu} \cdot C_v \cdot \Delta T = C_v \cdot \frac{V \Delta p}{R} = \frac{i \cdot V \Delta p}{2}.$$

Незважаючи на те, що молекула вуглекислого газу є триатомною, число ступенів свободи для неї таке, як і для двоатомної молекули з жорстким зв'язком, а саме $i = 5$.

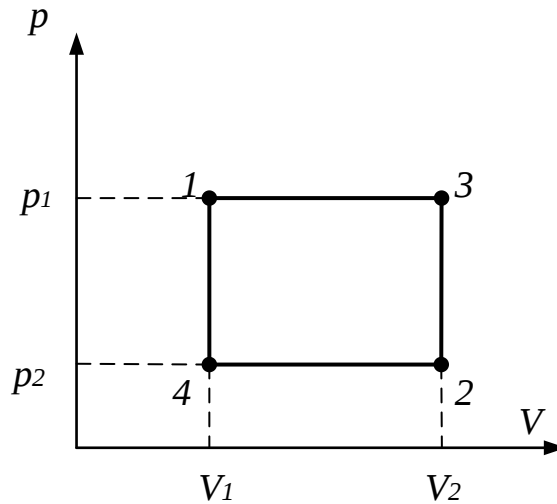
З відношення тисків $\frac{p_2}{p_1} = 3$, різниця тисків,

а кількість теплоти

$$Q = \frac{i \cdot V \Delta p}{2} = \frac{i \cdot V \cdot 2p_1}{2} = i \cdot V \cdot p_1 = 5 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6 = 5 \cdot 10^4 \text{ Дж.}$$

Приклад 17. Деяка маса кисню займає об'єм $V_1 = 3$ л при температурі $t_1 = 27^\circ\text{C}$ і тиску $p_1 = 820$ кПа (точка 1). В іншому стані (точка 2) газ має параметри $V_2 = 4,5$ л і $p_2 = 600$ кПа.

- Знайти: 1) кількість теплоти Q , що була отримана газом;
 2) роботу A , здійснену газом при розширенні;
 3) зміну внутрішньої енергії газу при переході із стану 1 в стан 2:
 а) по шляху 132;
 б) по шляху 142.



Розв'язання

Розглянемо процес переходу газу із стану 1 в стан 2 по шляху 132: ізобарне розширення до об'єму V_2 та ізохорне охолодження до тиску p_2 . На ділянці 13 газ, розширюючись, здійснює роботу:

$$A_{13} = p_1 \cdot (V_2 - V_1).$$

На ділянці 32 об'єм не змінюється, а це означає, що робота $A = 0$.

Повна робота на шляху 132:

$$A_{13} = p_1 \cdot (V_2 - V_1) = 820 \cdot 10^3 \cdot (4,5 - 3) \cdot 10^{-3} = 1,23 \text{ кДж}.$$

Зміна внутрішньої енергії на шляху 132:

$$\Delta U_{132} = \Delta U_{13} + \Delta U_{23} = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} R (T_3 - T_1) + \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{\mu} R (T_2 - T_3).$$

Розкривши дужки, отримаємо:

$$\Delta U_{132} = \frac{i}{2} \cdot \left(\frac{m}{\mu} RT_2 - \frac{m}{\mu} RT_1 \right).$$

Рівняння Менделєєва-Клапейрона для першого та другого станів газу:

$$\frac{m}{\mu} RT_1 = p_1 V_1,$$

$$\frac{m}{\mu} RT_2 = p_2 V_2.$$

Ліві частини цих виразів входять у формулу для визначення зміни внутрішньої енергії на шляху 132. Поміняємо їх на праві частини і отримаємо:

$$\Delta U_{132} = \frac{i}{2} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{5}{2} \cdot (4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^{-3} \cdot 820 \cdot 10^3) = 600 \text{ Дж.}$$

Повна кількість теплоти:

$$Q_{132} = A_{12} + \Delta U_{132} = 1,23 \cdot 10^3 + 0,6 \cdot 10^3 = 1,83 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Коли кисень переходить із стану 1 в стан 2 по шляху 142, то на ділянці 14 робота не здійснюється ($V_1 = \text{const}$), а на ділянці 42 робота

$$A_{42} = p_2 (V_2 - V_1) = 600 \cdot 10^3 \cdot (4,5 - 3) \cdot 10^{-3} = 900 \text{ Дж.}$$

Зміна внутрішньої енергії на усьому шляху:

$$\Delta U_{142} = \Delta U_{14} + \Delta U_{42} = \frac{i}{2} \left[\frac{m}{\mu} R(T_4 - T_1) + \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_4) \right] = \frac{i \cdot m}{2 \cdot \mu} R(T_2 - T_1) = \Delta U_{132}.$$

Таким чином, зміна внутрішньої енергії газу не залежить від форми шляху, а залежить лише від параметрів початкового та кінцевого станів газу.

Кількість теплоти, яка витрачається в другому випадку, становить:

$$Q_{142} = A_{42} + \Delta U = 900 + 600 = 1500 \text{ Дж.}$$

Легко побачити, що у другому випадку кількість теплоти, що витрачається, менша, ніж у першому.

Хімічна термодинаміка. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.

Термодинамічними потенціалами, або характеристичними функціями, називають термодинамічні функції, які містять в собі всю термодинамічну інформацію про систему. Найбільше значення мають чотири основні термодинамічні потенціали:

- 1) внутрішня енергія $U(S, V)$,
- 2) ентальпія $H(S, p) = U + pV$,
- 3) енергія Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$,
- 4) енергія Гіббса $G(T, p) = H - TS$

Залежність термодинамічних потенціалів від їхніх природних змінних описується основним рівнянням термодинаміки, яке поєднує перший і другий початки закони термодинаміки. Це рівняння можна записати в чотирьох еквівалентних формах:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Ці рівняння записані в спрощеному вигляді - тільки для закритих систем, в яких виконується тільки механічна робота. Знаючи будь-який з чотирьох потенціалів як функцію природних змінних, можна за допомогою основного рівняння термодинаміки знайти всі інші термодинамічні функції і параметри системи.

Інший важливий фізичний зміст термодинамічних потенціалів полягає в тому, що вони дозволяють передбачати напрямок термодинамічних процесів. Так, наприклад, якщо процес відбувається при постійній температурі і тиску, то нерівність, що виражає другий закон термодинаміки:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

еквівалентна нерівності $dG_{p,T} \leq 0$ (врахували, що при постійному тиску $\delta Q_p = dH$), де знак рівності відноситься до оборотних процесів, а нерівності - до необоротних. Таким чином, при необоротних процесах, що протікають при постійних температурі і тиску, енергія Гіббса завжди зменшується. Мінімум енергії Гіббса досягається при рівновазі. Аналогічно, будь-який термодинамічний потенціал в необоротних процесах при сталості природних змінних зменшується і досягає мінімуму при рівновазі:

Потенціал	Природні змінні	Умови самовільності	Умови рівноваги
U	$S = \text{const}, v = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, v = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Найбільше значення в термодинамічних розрахунках мають два останні потенціали – енергія Гельмгольца F і енергія Гіббса G . Зменшення енергії Гельмгольца в якому-небудь процесі при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ дорівнює максимальній механічній роботі, яку може виконати система в цьому процесі:

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{об}}).$$

Таким чином, енергія F дорівнює тій частині внутрішньої енергії ($U = F + TS$), яка може перетворитися на роботу.

Аналогічно, зменшення енергії Гіббса в якому-небудь процесі при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ дорівнює максимальній корисній (тобто, немеханічній) роботі, яку може виконати система в цьому процесі:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{кор}}$$

Залежність енергії Гельмгольца (Гіббса) від об'єму (тиску):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

Залежність цих функцій від температури можна описати за допомогою основного рівняння термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

або за допомогою рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{U}{T^2}$$

Розрахунок зміни функцій F і G в хімічних реакціях можна проводити різними способами. Розглянемо два з них на прикладі енергії Гіббса.

1) За визначенням, $G = H - TS$. Якщо продукти реакції і вихідні речовини знаходяться при однаковій температурі, то стандартна зміна енергії Гіббса в хімічній реакції дорівнює:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукти}) - \sum G(\text{реагент}) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0,$$

де тепловий ефект можна розрахувати за допомогою стандартних ентальпій утворення, а стандартну зміну ентропії - за абсолютними ентропіями учасників реакції.

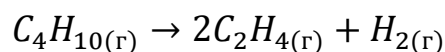
2) Аналогічно тепловому ефекту реакції, зміну енергії Гіббса можна розрахувати, використовуючи енергії Гіббса утворення речовин:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукти}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенти}).$$

Чим більше $\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$ відрізняється від нуля, тим більше система віддалена від стану рівноваги. $\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 < 0$, тим більше вихідні речовини схильні до взаємодії, у випадку $\Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 > 0$ – до взаємодії схильні продукти реакції.

Сприятлива дія фактору	Несприятлива дія фактору	Умови перебігу за стандартних умов
$\Delta H^0 < 0, \Delta S^0 > 0,$ $-T\Delta S < 0$	відсутні	$\Delta G < 0$
$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0, -T\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$, за умови переважного впливу $ \Delta H^0 > -T\Delta S $
$\Delta S^0 > 0, -T\Delta S < 0$	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta G < 0$, за умови переважного впливу $ \Delta H^0 < -T\Delta S $

Приклад 18. Використовуючи довідкові термодинамічні дані, визначити чи може при 298,15 К самовільно перебігати реакція



Речовина	$C_4H_{10(g)}$	$C_2H_{4(g)}$	$H_{2(g)}$
$G_{f,298}^0$, кДж/моль	-17,19	68,14	0
S_{298}^0 , Дж/(моль К)	310,12	219,45	130,52

Розв'язання.

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукти}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенти}).$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= 2\Delta_f G_{298}^0(C_2H_{4(g)}) + \Delta_f G_{298}^0(H_{2(g)}) - \Delta_f G_{298}^0(C_4H_{10(g)}) = \\ &= 2 \cdot 68,14 + 0 - (-17,19) = 153,47 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Оскільки, $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, то при $T=298$ К дана реакція самовільно перебігати не може

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2\Delta S_{298}^0(C_2H_{4(g)}) + \Delta S_{298}^0(H_{2(g)}) - \Delta S_{298}^0(C_4H_{10(g)}) = \\ &= 2 \cdot 219,45 + 130,52 - 310,12 = 259,30 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta_r S_{298}^0 > 0$, то при температурі $T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ величина $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ і процес зможе перебігати самовільно.

Приклад 19. Використовуючи довідкові термодинамічні дані $G_{f,298}^0$ та S_{298}^0 , визначити ΔH_{298}^0 реакції $N_2O_{(г)} + 3H_{2(г)} \rightarrow N_2H_{4(г)} + H_2O_{(п)}$

Речовина	$N_2O_{(г)}$	$H_{2(г)}$	$N_2H_{4(г)}$	$H_2O_{(п)}$
$G_{f,298}^0$, кДж/моль	104,12	0	159,10	-237,23
S_{298}^0 , Дж/(моль К)	219,83	130,52	238,50	69,95

Розв'язання.

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукти}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенти})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{298}^0(N_2H_{4(г)}) + \Delta_f G_{298}^0(H_2O_{(п)}) - \Delta_f G_{298}^0(N_2O_{(г)}) - 3\Delta_f G_{298}^0(H_{2(г)}) \\ &= 159,10 + (-237,23) - 104,12 - 0 = -182,25 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= \Delta S_{298}^0(N_2H_{4(г)}) + \Delta S_{298}^0(H_2O_{(п)}) - \Delta S_{298}^0(N_2O_{(г)}) - 3\Delta S_{298}^0(H_{2(г)}) = \\ &= 238,50 + 69,95 - 219,83 - 3 \cdot 130,52 = -302,94 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

$$\Delta H_{298}^0 = -182,25 \cdot 10^3 + 298 \cdot (-302,94) = -272526,12 \text{ Дж} = -272,53 \text{ кДж}$$

Термодинаміка реальних газів. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Визначення критичних параметрів рівняння Ван-дер-Ваальса. Приведене рівняння стану.

При достатньо високих тисках, а також при порівняно низьких температурах, гази не підпорядковуються законам ідеальних газів. Гази при цьому називають *реальними*. Основні відмінності реальних газів від ідеальних пов'язані з проявом впливу сил взаємодії між молекулами, які мають електромагнітну і квантову

природу, і розмірів молекул, а також з іншими особливостями механізму молекулярної взаємодії (наприклад, асоціацією молекул газу). Внаслідок сил взаємодії між молекулами і скінченності їх об'єму закони ідеальних газів ні за яких умов не можуть бути точно застосовані до реальних газів, зокрема для реального газу непридатне рівняння стану ідеального газу: для реальних газів $pv \neq RT$. Відмінність властивостей реального газу від ідеального характеризує коефіцієнт стисливості z , який дорівнює

$$\frac{pv}{RT} = z$$

Для ідеального газу $z = 1$, а для реальних газів z залежить від тиску і температури газу, і може бути як більше, так і менше за одиницю і тільки при дуже малому тиску та великих температурах z практично дорівнює одиниці. Для довільної маси реального газу використовують рівняння:

$$\left[p + \left(\frac{m}{M} \right)^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right] \left(V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT$$

Це рівняння Ван-дер-Ваальса, або рівняння стану реального газу. Сталі a і b називаються сталими Ван-дер-Ваальса, де b – поправка на врахування об'єму молекул, a – поправка, що враховує сили притягання та відштовхування між молекулами.

Визначення критичних параметрів рівняння Ван-дер-Ваальса. Критичним станом речовини називається такий її стан, який характеризується відсутністю відмінності між двома фазами: рідиною і парою. Для чистих речовин критична температура $T_{кр}$ – найбільша температура, при якій можливо існування рідини у стані рівноваги з парою. При $T > T_{кр}$ речовина може перебувати тільки у газоподібному стані. Критичний тиск $p_{кр}$ – найбільший тиск насиченої пари речовини. Критичний питомий об'єм $v_{кр}$ – найбільший питомий об'єм рідкої фази речовини у стані насичення.

Термодинамічна подібність. З аналізу рівняння Ван-дер-Ваальса стосовно до критичного стану можна виразити критичні параметри через константи рівняння a і b або визначити константи a і b , якщо відомі критичні параметри. Вихідним положенням для отримання залежності між критичними параметрами і константами a і b є той факт, що у критичній точці ізотерма має перегин і дотична у точці перегину горизонтальна. Якщо у рівнянні Ван-дер-Ваальса розкрити дужки, отримаємо рівняння третього степеня відносно питомого об'єму газу: $pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0$. Продиференціювавши це рівняння двічі і прирівняти до нуля похідні, отримаємо:

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, v_{\text{кр}} = 3b, T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}$$

звідки

$$a = \frac{27R^2T_{\text{кр}}^2}{64p_{\text{кр}}}; \quad b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}}; \quad R = \frac{8p_{\text{кр}}v_{\text{кр}}}{3T_{\text{кр}}}.$$

Після підстановки цих виразів в основне рівняння отримаємо так зване *приведене рівняння стану*

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

де $\pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}}$; $\varphi = \frac{v}{v_{\text{кр}}}$; $\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}}$ – безрозмірні змінні (відповідно приведені тиск, об'єм і температура).

В це рівняння входять тільки приведені параметри π , φ і τ і числові коефіцієнти, але не входять величини, що характеризують дане робоче тіло і його індивідуальні властивості. Тому приведене рівняння стану має узагальнений універсальний характер і однаково придатне для всіх речовин, які підпорядковуються рівнянню Ван-дер-Ваальса.

Стани речовин, у яких приведені параметри однакові, називають *відповідними*. У критичних точках усі приведені параметри дорівнюють одиниці, тому критичні стани усіх речовин є відповідними. Якщо речовини, які задовольняють одному й тому ж приведенному рівнянню стану, мають які-небудь два однакові приведені параметри, то й третій приведений параметр у них буде

однаковий. Це твердження відоме як *закон відповідних станів*. Речовини, які підпорядковуються закону відповідних станів і задовольняють одному й тому ж приведену рівнянню стану, називають *термодинамічно подібними*. Термодинамічна подібність дозволяє оцінювати властивості однієї речовини, якщо відомі властивості іншої.

Задача 20. Один моль кисню розширили від об'єму $V_1=1$ л до $V_2=5$ л при постійній температурі $T = 280$ К. Обчислити кількість поглиненого газом теплоти, газ вважати ван-дер-ваальсовим.

Розв'язання.

Для відповіді на питання завдання запишемо перший закон термодинаміки, до якого входить величина Q . Елементарна теплота $\delta Q = dU + pdV$. Тоді поглинена газом теплота в ході кінцевих перетворень:

$$Q = \int dU + \int pdV \quad (1)$$

Внутрішня енергія реального газу:

$$U = C_V^M \cdot T - \frac{a}{V}$$

або

$$dU = C_V^M \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV,$$

а тиск p :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

Підставимо отримані вирази в (1), тоді:

$$Q = C_V^M \int dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV.$$

Перший інтеграл дорівнює нулю, так як процес йде при постійній T . З другого і третього інтегралів отримаємо ($b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{моль}$):

$$Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - b} = RT \cdot \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = 8,31 \cdot 280 \ln \frac{5 \cdot 10^{-3} - 3,17 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-3} - 3,17 \cdot 10^{-5}} = 3,8 \text{ Кдж}$$

Задача 21. Знайти для газу Ван-дер-Ваальса рівняння адіабати в змінних (T , V), якщо відома його теплоємність при постійному об'ємі C_V .

Розв'язання.

Для вирішення завдань подібного роду в якості вихідного співвідношення використовується перший початок в диференціальній формі $\delta Q = dU + p dV$.

В адіабатному процесі $\delta Q = 0$, тому:

$$dU + p \cdot dV = 0 \quad (2)$$

За умовою завдання необхідно знайти рівняння процесу в координатах (T , V), тому виразимо dU і p через ці змінні. Як випливає з попередньої задачі:

$$dU = C_V \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV$$

і

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

Підставляючи ці вирази в (2), отримаємо:

$$C_V \cdot dT + \frac{a}{V^2} \cdot dV + \frac{RT}{V - b} dV - \frac{a}{V^2} \cdot dV = 0.$$

Розділимо змінні в цьому виразі і проінтегруємо:

$$\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V - b} = 0,$$

$$\frac{C_V}{R} \int_{(T)} \frac{dT}{T} + \int_{(V)} \frac{dV}{V - b} = 0,$$

тоді:

$$\frac{C_V}{R} \cdot \ln T + \ln(V - b) = \text{const.}$$

Після потенціювання одержимо:

$$T(V - b)^{R/C_V} = \text{const.}$$

Задача 22. На яку величину збільшилася б тиск води на стінки посудини, якби зникли сили тяжіння між її молекулами?

Розв'язання.

При виведенні рівняння Ван-дер-Ваальса було показано, що зменшення тиску на стінки посудини за рахунок взаємного тяжіння молекул дорівнює a/V_M^2 , де V_M – молярний об'єм речовини, незалежно від її стану. Тому, якби зникли сили тяжіння між молекулами, то додатковий тиск, що виник в результаті цього, $\Delta p \approx a/V_M^2$. Так як для води $a = 0,554 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$, $V_M = M/\rho$ (M – молярна маса, ρ – густина), то:

$$\Delta p \approx \frac{a\rho^2}{M^2} \approx 1,7 \cdot 10^4 \text{ атм.}$$

Задача 23. Визначити тиск p , який чинитиме кисень, що містить речовину в кількості $\nu = 1$ моль, якщо він займає об'єм $V = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при температурі $T = 300 \text{ К}$. Порівняйте отриманий результат з величиною тиску, розрахованого за рівнянням Менделєєва-Клапейрона.

Розв'язання.

1. Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної кількості речовини:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

2. Виразимо з рівняння Ван-дер-Ваальса величину тиску p :

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2},$$

де $a=0,136 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$, $b=3,17\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для кисню.

$$p = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} - 1^2 \frac{0,136}{25 \cdot 10^{-8}} \cong 4,7 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

3. Визначимо тиск кисню за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$p' = \frac{\nu RT}{V} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-4}} \cong 4,98 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

$$4. \frac{p'}{p} = \frac{4,98 \cdot 10^6}{4,7 \cdot 10^6} = 1,06, \text{ тобто похибка становить } 4,1\%$$

Задача 23. Вуглекислий газ в кількості $\nu = 600$ моль, займає об'єм $V = 0,5 \text{ м}^3$ при тиску $p=3 \text{ МПа}$. У скільки разів потрібно збільшити температуру, щоб тиск газу збільшився вдвічі. Газ вважати реальним.

Розв'язання.

1. Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної кількості речовини:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

де $a=0,361 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$, $b=4,28\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для вуглекислого газу.

2. Отримаємо вирази для двох значень температури:

$$T_1 = \frac{1}{\nu R} \left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b)$$

$$T_2 = \frac{1}{\nu R} \left(2p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\frac{1}{\nu R} \left(2p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b)}{\frac{1}{\nu R} \left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b)} = \frac{2p + \nu^2 \frac{a}{V^2}}{p + \nu^2 \frac{a}{V^2}} = \frac{6 \cdot 10^6 + 600^2 \cdot \left(\frac{0,361}{0,5^2}\right)}{3 \cdot 10^6 + 600^2 \cdot \left(\frac{0,361}{0,5^2}\right)} \cong 1,85$$

Задача 24. В герметичній посудині об'ємом $V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ знаходиться $\nu = 1$ моль водню при температурі $T = 1000 \text{ К}$. Чи можна газ в такому стані вважати ідеальним.

Розв'язання.

1. Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної кількості речовини:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

2. Виразимо з рівняння Ван-дер-Ваальса величину тиску p :

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2},$$

де $a = 0,0244 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для водню.

$$p = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 1000}{1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 2,63 \cdot 10^{-5}} - 1^2 \frac{0,0244}{(1 \cdot 10^{-3})^2} \cong 8,524 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

3. Визначимо тиск водню за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$p' = \frac{\nu RT}{V} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 1000}{1 \cdot 10^{-3}} \cong 8,3 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

4. Похибка становить 2,3%, тому можна вважати водень в даному стані ідеальним газом.

Задача 25. Визначити величини критичного тиску та температури для кисню та води.

Розв'язання.

1. $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для кисню, $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для води.

$$T_{k(O_2)} = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 0,136}{27 \cdot 8,31 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5}} \cong 156 \text{ К}$$

$$p_{k(O_2)} = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,136}{27 \cdot (3,17 \cdot 10^{-5})^2} \cong 5 \text{ МПа}$$

$$T_{k(H_2O)} = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 0,545}{27 \cdot 8,31 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} \cong 648 \text{ K}$$

$$p_{k(H_2O)} = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,545}{27 \cdot (3 \cdot 10^{-5})^2} \cong 22,4 \text{ МПа}$$

Задача 26. Визначити критичний об'єм кисню масою $m_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ кг і води $m_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ кг.

Розв'язання.

$a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для кисню, $a = 0,545 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – поправки Ван-дер-Ваальса для води.

$$V_{k1} = v \cdot 3b_1 = 3 \cdot b_1 \cdot \frac{m_1}{M_1} = 3 \cdot 3,17 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-4}}{32 \cdot 10^{-3}} \cong 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$$V_{k2} = v \cdot 3b_2 = 3 \cdot b_2 \cdot \frac{m_2}{M_2} = 3 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} \cong 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

Задача 27. Отримати співвідношення, що зв'язують критичні параметри одного моля речовини.

Розв'язання.

Критичний стан речовини описується рівнянням Ван-дер-Ваальса. Запишемо його для одного моля через критичні параметри:

$$\left(p_{\text{кр}} + \frac{a}{(V_{\text{кр}}^M)^2}\right)(V_{\text{кр}}^M - b) = R \cdot T_{\text{кр}}. \quad (1)$$

Замінімо постійні a і b через критичні параметри $b = \frac{V_{\text{кр}}^M}{3}$, $a = 3(V_{\text{кр}}^M)^2 \cdot p_{\text{кр}}$.

Підставляючи їх в (1), отримаємо:

$$p_{\text{кр}} \cdot V_{\text{кр}}^M = \frac{3}{8} RT_{\text{кр}} \quad (2)$$

Задача 28. При якій температурі знаходиться оксид азоту, якщо його об'єм і тиск в три рази перевищують критичні значення V_k та p_k ? Критична температура оксиду азоту 180 К.

Розв'язання.

1. Запишемо *приведене рівняння стану*:

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

де $\pi = p/p_k$; $\varphi = V/V_k$; $\tau = T/T_k$ – безрозмірні змінні (відповідно приведені тиск, об'єм і температура).

$$\begin{aligned} \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) &= 8\frac{T}{T_k}, \\ \left(3 + \frac{3}{3^2}\right)(3 \cdot 3 - 1) &= 8\frac{T}{160} \Rightarrow T \cong 600 \text{ K} \end{aligned}$$

Термодинамічні цикли. Теплова характеристика оборотних циклів. Прямий оборотний цикл Карно та його термічний ККД. Перший закон термодинаміки, який є частинним випадком загального закону збереження та перетворення енергії, говорить, що теплота може перетворюватись в роботу, а робота в теплоту, не визначаючи умов, за яких таке перетворення можливе.

Закон, який дозволяє вказати напрямок теплового потоку і встановлює максимально можливу межу перетворення теплоти в роботу в теплових машинах, називається другим законом термодинаміки.

Для системи із сталою температурою існує певна функція стану S — ентропія, яка визначається таким чином, що

1. Адіабатний перехід із рівноважного стану А в рівноважний стан В можливий лише тоді, коли

$$S(B) \geq S(A).$$

2. Приріст ентропії у квазістаціонарному процесі дорівнює

$$dS = \Delta Q/T,$$

де T – температура.

Рівноважність та оборотність процесів.

Термодинамічна система перебуватиме в рівноважному стані, якщо у всіх точках системи будуть однакові температура й тиск.

Будь-яка ізольована система з часом приходять у рівноважний стан, що залишається незмінним доти, поки система не буде виведена з нього зовнішнім впливом.

Процес, в ході якого в системі в кожний момент часу встановлюється рівноважний стан, є рівноважним. Нескінченно повільне протікання процесу в разі взаємодії термодинамічної систем з навколишнім середовищем можливе, якщо температура і тиск у системі відрізняються на нескінченно малі величини від температури і тиску навколишнього середовища. Тобто, рівноважним можна назвати процес, що протікає при нескінченно малій різниці температур і тисків між робочим тілом і навколишнім середовищем.

Всі реальні термодинамічні процеси протікають при кінцевій різниці тисків і температур робочого тіла і навколишнього середовища. Отже, реальні процеси завжди нерівноважні.

З поняттям нерівноважності процесів пов'язане поняття їх оборотності. Припустимо, що в деякій ізольованій системі протікає процес 1-2 (зі стану 1 система переходить у стан 2). Тоді для зворотного переходу системи зі стану 2 у стан 1 маємо два випадки:

1) зворотний процес можливий і протікає без яких би то не було змін у навколишньому середовищі. У цьому разі процес 1-2 прийнято вважати оборотним;

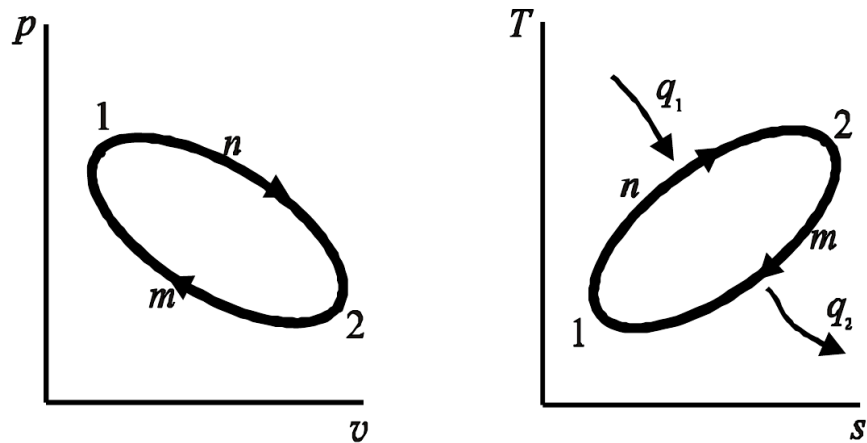
2) зворотний процес, що протікає без змін у навколишньому середовищі неможливий. У цьому разі процес 1-2 буде необоротним.

Кругові термодинамічні процеси (цикли).

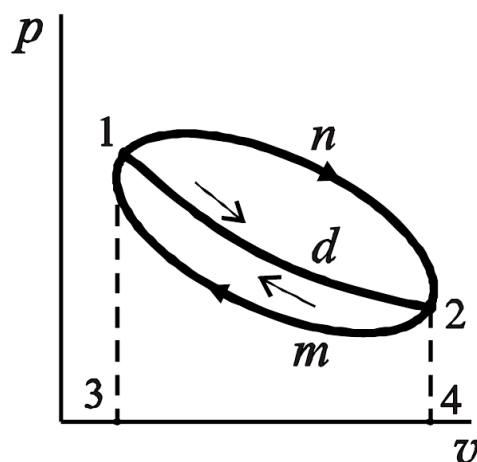
Для перетворення теплоти в роботу використовують механізми, що називаються тепловими машинами або тепловими двигунами.

При передачі будь-якої кількості теплоти у випадку одноразового розширення газу в циліндрі можна отримати лише обмежену кількість роботи. При будь-якому процесі розширення газу в циліндрі настає момент, коли температура і тиск робочого тіла стають рівними температурі і тиску навколишнього середовища. На цьому виконання роботи завершується.

Для повторного виконання роботи необхідно в процесі стиснення повернути робоче тіло в вихідний стан, що супроводжується відводом теплоти та зменшенням ентропії.



З аналізу циклу в p, v -координатах випливає, що якщо робоче тіло розширюється по кривій 1-d-2, то воно виконує роботу 1-d-2-4-3. При досягненні точки 2 робоче тіло має повернутися в початковий стан (в точку 1), для того, щоб воно знову могло виконати роботу. Процес повернення тіла в початковий стан може бути здійснений трьома шляхами:



1) крива стиснення 2-d-1 співпадає з кривою розширення 1-d-2. В такому процесі вся отримана при розширенні робота (площа 1-d-2-4-3) дорівнює роботі стиснення (площа 2-d-1-3-4) і корисна робота дорівнює нулю.

2) крива стиснення 2-n-1 розташована над лінією розширення 1-d-2. При цьому на стиснення витрачається більша кількість роботи (площа 4-2-n-1-3), ніж буде отримано при її розширенні (площа 3-1-d-2-4).

3) крива стиснення 2-m-1 розташована під лінією розширення 1-d-2. В круговому процесі робота розширення (площа 3-1-d-2-4) буде більше роботи стиснення (площа 4-2-m-1-3). В результаті на зовні буде віддана додатна робота, що зображується площею 1-d-2-m-1 всередині замкненої лінії **кругового процесу** або **циклу**.

Повторюючи цикл необмежене число разів, можна за рахунок тепла, що підводиться отримати будь-яку кількість роботи.

Цикл, в результаті якого отримується додатна робота, називається **прямим циклом** (або **циклом теплового двигуна**). В ньому робота розширення більша роботи стиснення.

Цикл, в результаті якого витрачається робота, називається **оборотним**, в ньому робота стиснення більша роботи розширення. За оборотними циклами працюють холодильні установки.

Цикли бувають оборотними і необоротними. Цикл, що складається з рівноважних оборотних процесів, називають **оборотним**. Робоче тіло в такому циклі не має піддаватися хімічним змінам.

Якщо хоч один з процесів, що входить до складу циклу є необоротним, то весь цикл є необоротним.

Ефективність роботи теплової машини може бути оцінена коефіцієнтом корисної дії (термічним ККД) прямого циклу:

$$\eta_t = \frac{A_0}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Значення η_t - показник бездоганності циклу теплового двигуна. Чим більше η_t , тим більша частина підведеної питомої кількості тепла перетворюється в корисну роботу. Термічний ККД циклу завжди менший одиниці і міг би бути меншим одиниці, якби $q_1 \rightarrow \infty$ або $q_2 = 0$, чого здійснити неможна $\eta_t < 1$.

Неможна створити вічний двигун другого роду, тобто теплову машину з $\text{ККД} > 1$. В замкнутому круговому процесі теплота може перетворитися в механічну роботу лише за наявності різниці температур між тепловіддавачем та теплоприймачем. Чим більша ця різниця, тим вищий ККД циклу теплового двигуна.

В оберненому циклі від теплоприймача до робочого тіла підводиться питома кількість теплоти q_2 і витрачається питома робота A , що переходить в рівну питому кількість теплоти, які разом передаються теплопередавачу:

$$q_1 = q_2 + A.$$

Без затрати роботи сам по собі такий перехід неможливий. Ступінь бездоганності оберненого циклу визначається так званим холодильним коефіцієнтом циклу:

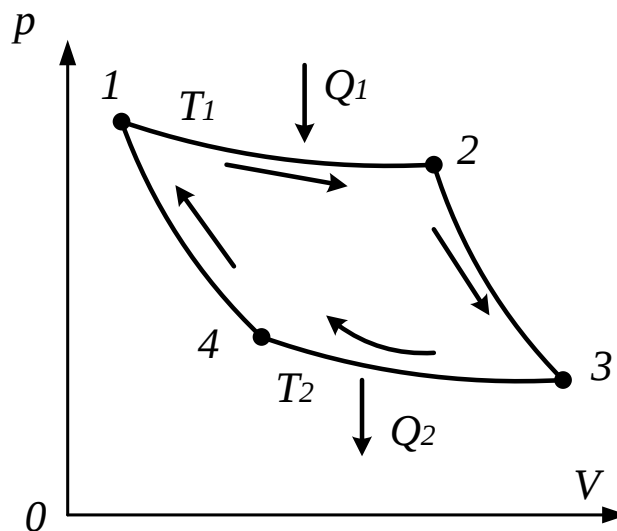
$$\varepsilon = \frac{q_2}{A}.$$

Холодильним коефіцієнт показує, яка кількість теплоти віднімається від теплоприймача при затраті однієї одиниці роботи. Його величина, зазвичай, більше одиниці.

Цикл Карно. Теорема Карно.

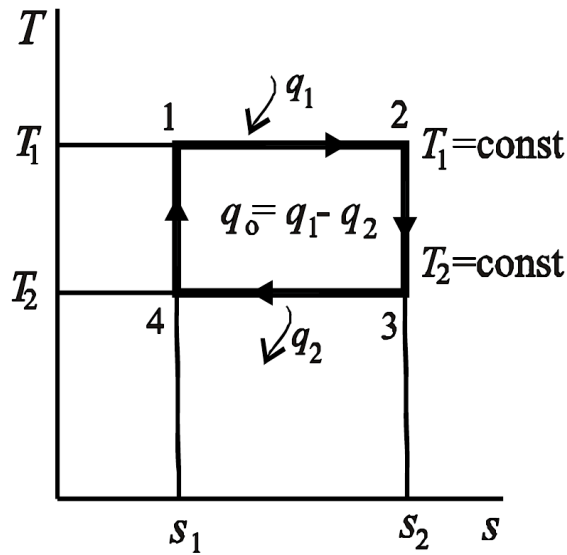
Згідно з другим законом термодинаміки для здійснення циклу має бути як мінімум два джерела теплоти: верхній (теплопередавач) з постійною температурою T_1 і нижній (теплоприймач) з постійною температурою T_2 ($T_2 < T_1$).

При дотриманні умов оборотності підведення і відведення теплоти в циклі може здійснюватися лише за ізотермами $T_1 = \text{const}$ та $T_2 = \text{const}$. Оборотний перехід між T_1 та T_2 можливий лише за адіабатами 2-3 та 4-1.



Таким чином, найпростіший оборотний цикл має складатися з двох ізотерм 1-2 та 3-4 та двох адіабат 2-3 та 4-1 та отримав назву **циклу Карно**.

З аналізу циклу в T, s -координатах витікає, що кількість підведеної в циклі теплоти $q_1 = \text{пл. } 12s_1s_21 = T_1(s_2 - s_1)$, а відведеної $q_2 = \text{пл. } 34s_1s_23 = T_2(s_2 - s_1)$.



Тоді термодинамічний ККД циклу Карно:

$$\eta_t^K = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Або через роботу

$$A_1 = q_1 = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT_1}{v} dv = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

$$A_2 = \frac{R(T_1 - T_2)}{k - 1},$$

k - показник адіабати.

$$A_3 = q_2 = -RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

$$A_4 = -\frac{R(T_1 - T_2)}{k - 1}.$$

$$A_{\text{ц}} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{R(T_1 - T_2)}{k - 1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4} - \frac{R(T_1 - T_2)}{k - 1}.$$

$$A_{\text{ц}} = R \left(T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - T_2 \ln \frac{v_3}{v_4} \right).$$

$$\eta_t = \frac{A_{\text{ц}}}{q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}.$$

Оскільки для адіабат 2-3 і 4-1 справедливі залежності:

$$T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1};$$

$$T_1 v_{21}^{k-1} = T_2 v_{34}^{k-1}.$$

Поділивши перше рівняння на друге

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1}.$$

Логарифмуючи

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{v_3}{v_4}$$

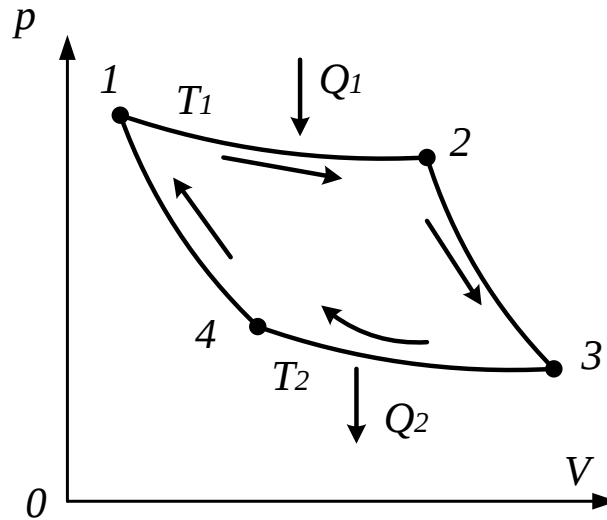
$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Термічний ККД циклу Карно залежить тільки від абсолютних температур верхнього та нижнього джерел теплоти і не залежить від властивостей робочого тіла, тобто не залежить від того, чи буде робочим ідеальний, чи якийсь інший газ. Це положення має строге доведення і має назву теореми Карно. Величина термічного ККД циклу Карно буде тим більша, чим більша температура теплопередавача і нижча температура теплоприймача. Його величина завжди менша одиниці, так як для отримання ККД рівного одиниці, необхідно, щоб $T_2 = 0$ або $T_1 = \infty$, що нездійсненно. При $T_1 = T_2$ ККД дорівнює нулю, тобто якщо тіла знаходяться в тепловій рівновазі, то неможливо теплоту перетворити в роботу.

Термічний ККД циклу Карно має найбільше значення порівняно з ККД будь-якого циклу, що здійснюється в одному й тому ж інтервалі температур. Тому порівняння термічних ККД будь-якого циклу і циклу Карно дозволяє робити висновок про ступінь бездоганності використання теплоти в машині, що працює за даним циклом.

Задача 29. Ідеальна теплова машина працює за циклом Карно, термічний ККД якого 40%. Температура теплоприймача 0°C . Знайти температуру тепловіддавача і роботу ізотермічного стиснення, якщо робота ізотермічного розширення 8 Дж.

Розв'язання.



ККД циклу Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

де T_1 – температура нагрівача (тепловіддавача), T_2 – температура теплоприймача.

Тоді T_1 :

$$T_1 = \frac{T_2}{(1 - \eta)} = \frac{273}{(1 - 0,4)} = 455 \text{ K} = 182^\circ\text{C}$$

Крім того, ККД циклу також дорівнює:

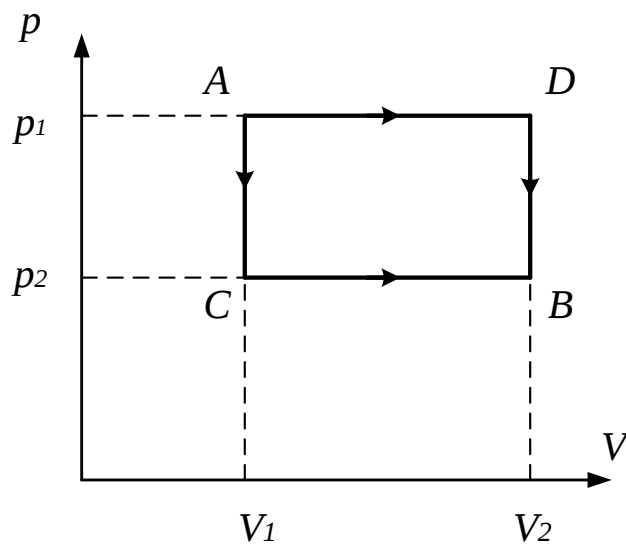
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

де Q_1 – теплота, що підводиться на ділянці ізотермічного розширення, яка дорівнює роботі A_1 , оскільки на цій ділянці зміна внутрішньої енергії $\Delta U = 0$, а Q_2 – теплота, що відводиться на ділянці ізотермічного стиснення і дорівнює A_2 (роботі стиснення). Тоді $\eta = \frac{(A_1 - A_2)}{A_1}$, звідки A_2 :

$$A_2 = A_1(1 - \eta) = 8(1 - 0,4) = 4,8 \text{ Дж}$$

Задача 30. Один моль ідеального двоатомного газу, що займає об'єм $V_1 = 12,3$ л під тиском $p_1 = 2$ атм, нагрівається при постійному об'ємі до $p_2 = 3$ атм. Потім газ розширюється при постійному тиску до $V_2 = 24,6$ л, після чого охолоджується при постійному об'ємі до початкового тиску і потім, при постійному тиску, стискається до початкового об'єму. Визначити: 1) температуру точок циклу; 2) термічний ККД циклу.

Розв'язання.



Температуру можна визначити:

$$p_1 V_1 = \nu R T$$

$$T_1 = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 1,23 \cdot 10^{-2}}{8,31} = 290 \text{ K}$$

2) Процес 1-2. $V_1 = \text{const}$ – ізохорний.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot p_2}{p_1} = \frac{290 \cdot 3 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^5} = 435 \text{ K}$$

3) Процес 2-3. $p_2 = \text{const}$ – ізобарний.

$$\frac{V_1}{T_2} = \frac{V_2}{T_3}$$

$$T_3 = \frac{T_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{435 \cdot 2,46 \cdot 10^{-2}}{1,23 \cdot 10^{-2}} = 870 \text{ K}$$

4) Процес 3-4. $V_2 = \text{const}$ – ізохорне охолодження.

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_3}{T_4}$$

$$T_4 = \frac{T_3 \cdot p_1}{p_2} = \frac{870 \cdot 2 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^5} = 580 \text{ K}$$

ККД циклу:

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

де A – робота, що здійснюється в циклі, Q_1 – кількість теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівача. Повна робота циклу

$$A = A_{1-2} + A_{2-3} + A_{3-4} + A_{4-1}$$

Роботи A_{1-2} та A_{3-4} дорівнюють нулю, оскільки в ізохорному процесі зміна об'єму дорівнює нулю, тому корисна робота циклу

$$A = A_{2-3} + A_{4-1}$$

В ізобарному процесі робота дорівнює $A = p\Delta V$, тоді

$$A_{2-3} = p_2(V_2 - V_1);$$

$$A_{4-1} = p_1(V_1 - V_2).$$

Оскільки $V_2 > V_1$, то $A_{4-1} = -p_1(V_2 - V_1)$

$$A = A_{2-3} - A_{4-1} = (V_2 - V_1)(p_2 - p_1)$$

Корисна робота циклу чисельно дорівнює площі циклу.

Q_1 – кількість теплоти, отримане в циклі при ізохорному та ізобарному нагріванні, тобто в процесах 1-2 та 2-3:

$$Q_{1-2} = \nu C_v(T_2 - T_1),$$

$$Q_{2-3} = \nu C_p(T_3 - T_2)$$

$$Q_1 = \nu C_v(T_2 - T_1) + \nu C_p(T_3 - T_2),$$

$$C_v = \frac{i}{2} R,$$

$$C_p = \frac{i+2}{2} R$$

$$Q_1 = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \nu \frac{i+2}{2} R(T_3 - T_2),$$

ККД циклу

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{2(V_2 - V_1)(p_2 - p_1)}{\nu R[i(T_2 - T_1) + (i+2)(T_3 - T_2)]} = \\ &= \frac{2(2,46 \cdot 10^{-2} - 1,23 \cdot 10^{-2})(3 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5)}{1 \cdot 8,31(5 \cdot 145 + 7 \cdot 435)} = 0,078 = 7,8\% \end{aligned}$$

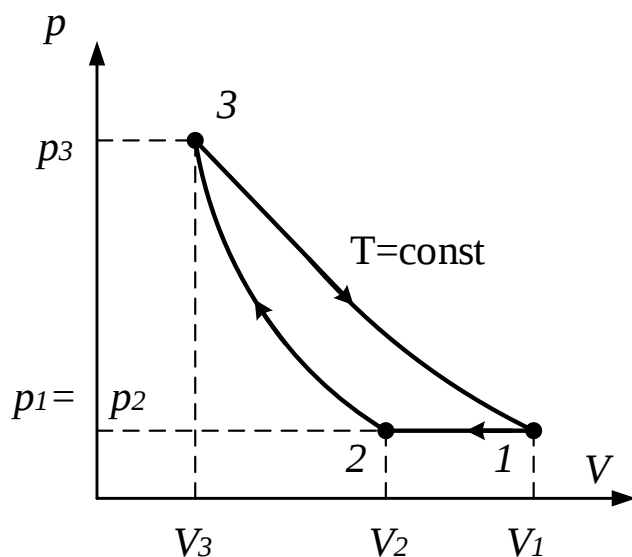
6) Порівняємо ККД даного циклу з ККД оборотного циклу Карно:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{870 - 290}{870} = 0,67 = 67\%$$

Задача 31. Одноатомний газ, що містить кількість речовини $\nu = \frac{m}{\mu} = 0,1$ кмоль, під тиском $p_1 = 100$ кПа займає об'єм $V_1 = 5$ м³. Газ стискався ізобарно до об'єму 1 м³, потім стискався адіабатно і розширювався при постійній температурі до початкових об'єму та тиску. Побудувати графік процесу. Знайти:

- 1) температури T_1 і T_2 , об'єми V_2 і V_3 та тиск p_3 , відповідні характерним точкам циклу;
- 2) кількість теплоти Q_1 , отриману газом від нагрівача;
- 3) кількість теплоти Q_2 , передану газом охолоджувачу;
- 4) роботу A , здійснену газом за один цикл;
- 5) термічний коефіцієнт корисної дії η циклу.

Розв'язання



Визначимо параметри стану газу для трьох характерних точок

Точка 1:

$$p_1; V_1; T_1 = \frac{p_1 \cdot V_1}{\nu \cdot R} = 600 \text{ К.}$$

Точка 2:

$$p_2 = p_1; V_2; T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 120 \text{ К.}$$

Оскільки газ ізотермічно стискається, то T_2 буде менше, ніж T_1 .

Точка 3:

Згідно з умовами задачі $T_3 = T_1$, тоді тиск p_3 знайдемо за допомогою закону

Бойля - Маріотта для ізотермічного процесу 31: $p_1 V_1 = p_3 V_3$, з якого $p_3 = \frac{V_1}{V_3} p_1$.

Але об'єм V_3 також невідомий. Для того, щоб його знайти, використаємо рівняння Пуассона $PV^\gamma = \text{const}$, що описує адіабатне стиснення на ділянці 23:

$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$. Врахуємо, що $p_1 = p_2$, тобто

$$p_1 V_2^\gamma = p_1 \frac{V_1}{V_3} V_3^\gamma.$$

Звідки

$$V_2^\gamma = V_1 \cdot V_3^{\gamma-1}; \quad V_3^{\gamma-1} = \frac{V_2^\gamma}{V_1}.$$

Остаточно,

$$V_3 = \left(\frac{V_2^\gamma}{V_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

.

Для одноатомного газу число ступенів свободи $i = 3$, а показник степеня адіабати:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i} = \frac{5}{3}.$$

Отже,

$$\gamma - 1 = \frac{2}{3},$$

а

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{3}{2}.$$

Таким чином, об'єм і тиск газу в стані 3:

$$V_3 = \left(\frac{1^{\frac{2}{3}}}{5} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{1}{5} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{125}} = \frac{1}{11,18} = 0,09 \text{ м}^3,$$

$$p_3 = p_1 \cdot \frac{V_1}{V_3} = 10^5 \cdot \frac{5}{0,9} = 5,56 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Кількість теплоти, отриману газом від нагрівача, знайдемо з першого закону термодинаміки, застосувавши його для процесу 31 (оскільки в ньому відбувається поглинання енергії).

Для ізотермічного процесу $Q = A$, оскільки $\Delta U = 0$. Робота при ізотермічному розширенні визначається:

$$A = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_3}^{V_1} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_3}.$$

Кількість теплоти

$$Q_1 = A = 0,1 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 600 \cdot \ln \frac{5}{0,91} = 2 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Передача теплоти охолоджувачу відбувається на ділянці 12 при ізобарному стисненні. Для цього процесу перший закон термодинаміки набуває вигляду:

$$Q_1 = A_{12} + \Delta U.$$

Робота стиснення

$$A_{12} = P_1(V_2 - V_1) = 10^5(1 - 5) = -4 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Зміна внутрішньої енергії газу:

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} R \cdot T(T_2 - T_1) = 0,1 \cdot 10^3 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (120 - 600) = -6 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Таким чином,

$$Q_2 = -4 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 = -10^6 \text{ Дж.}$$

Знак «мінус» в правій частині свідчить про те, що енергія газом не поглинається, а віддається.

Робота A , здійснена газом на один цикл, дорівнюватиме різниці роботи розширення A_{31} та робіт стиснення на ділянках 12 та 23, тобто повна робота може бути визначена як площа циклу. Роботи A_{31} та A_{12} вже знайдені. Треба знайти роботу адіабатного стиснення A_{23} . З першого закону термодинаміки для адіабатного процесу за умов $Q = 0$ впливає:

$$\begin{aligned} A &= -\Delta U = -\frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} \cdot R \cdot (T_3 - T_2) = -0,1 \cdot 10^3 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (600 - 120) \\ &= -6 \cdot 10^5 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Тоді корисна робота за цикл

$$A = A_{31} - A_{12} - A_{23} = 2 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 = 10^6 \text{ Дж.}$$

Коефіцієнт корисної дії циклу визначається відношенням корисної роботи здійсненої за цикл, до кількості теплоти, отриманої від нагрівача:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{10^6}{2 \cdot 10^6} = 0,5.$$

Коефіцієнт корисної дії $\eta = 50\%$.

Ентропія в оборотних та необоротних циклах.

Якщо внутрішня енергія газу є функцією його термодинамічного стану, тобто визначається параметрами стану P , V , T , то теплота є характеристикою процесу теплообміну і залежить від характеру процесу. Розглянемо тепер зведену кількість теплоти $\frac{Q}{T}$ і введемо поняття функції стану, яку визначимо як $S = \int \frac{dQ}{T}$. Ця функція стану, диференціал якої $dS = \frac{dQ}{T}$, називається *ентропією* S . Основною властивістю цієї функції є те, що для будь-якого кругового оборотного процесу її зміна дорівнює нулю: $\Delta S_{121} = \oint \frac{dQ}{T} = 0$. Ентропія визначається з точністю до постійного доданка і, подібно до потенціальної енергії, фізичний зміст має тільки зміна ентропії для даного процесу (1)→(2): $\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$. Кожному стану тіла відповідає одне визначене значення ентропії. Тому *ентропія* є однозначною функцією стану, яка характеризує напрямок перебігу самодовільних процесів у замкненій термодинамічній системі.

Для довільної замкненої системи виконується *нерівність Клаузіуса*: $\Delta S \geq 0$, тобто ентропія замкненої системи або зростає (для необоротних процесів) або залишається постійною (для оборотних процесів).

Оскільки всі реальні процеси необоротні, то всі процеси у замкненій системі ведуть до збільшення її ентропії – у цьому полягає принцип зростання ентропії, який лежить в основі формулювання *другого закону термодинаміки*: в макроскопічній термодинамічній системі можливі лише такі процеси, які ведуть до збільшення ентропії.

Знайдемо зміну ентропії у процесах ідеального газу. Для будь-якого термодинамічного процесу, згідно з першим законом термодинаміки:

$dQ = dU + dA$. Оскільки $dU = \frac{m}{M} C_V dT$, $dA = PdV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}$, $dS = \frac{dQ}{T}$, тоді отримуємо:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Зміна ентропії ідеального газу при переході зі стану (1) у стан (2) не залежить від виду переходу (1)→(2).

Процес, у якому ентропія залишається постійною $S = \text{const}$, називається *ізоентропійним процесом*. Прикладом ізоентропійного процесу є оборотний адіабатний процес, для якого $dQ = 0$, $\Delta S = 0$ і $S = \text{const}$.

Для ізотермічного процесу $T_1 = T_2$ і $\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$.

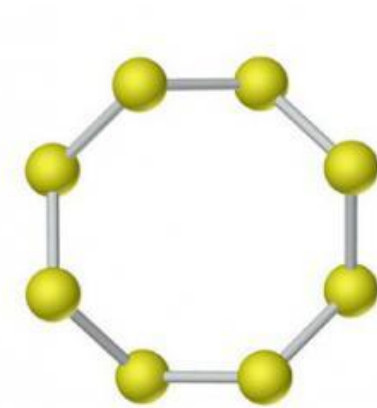
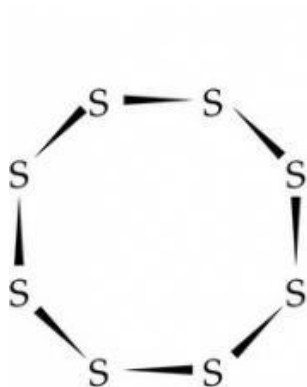
Для ізохорного процесу $V_1 = V_2$ і $\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Задача 32. Розрахуйте зміни ентропії при нагріванні 0,7 моль моноклінної сірки від 25 до 200°C. Температура сірки дорівнює:

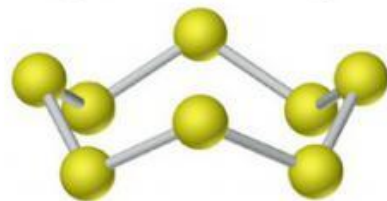
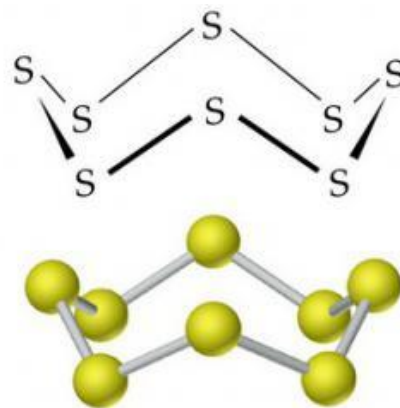
$$C_p(S_{\text{ТВ}}) = 23,64 \text{ Дж/(моль К)}$$

$$C_p(S_p) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль К)}$$

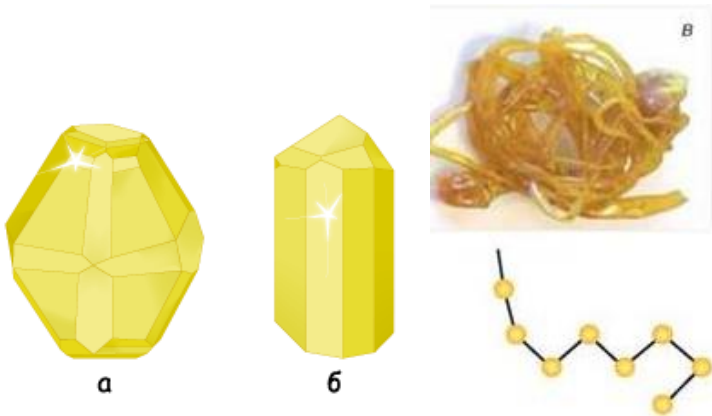
Температура плавлення моноклінної сірки 119 °С, питома теплота плавлення 45,2 Дж/г



(а) ромбічна



(б) моноклінна



(в) пластикна

Розв'язання.

Загальна зміна ентропії складається з трьох складових: 1) нагрівання твердої сірки від 25 до 200°C, 2) плавлення, 3) нагрівання рідкої сірки від 119 до 200°C.

$$\Delta S_1 = \nu \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{\text{р(ТВ)}}}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = \nu \frac{\Delta H_{\text{пл}} \cdot M}{T_{\text{пл}}} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \nu \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{\text{р(ТВ)}}}{T} dT = 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} (473 - 392) + 0,7 \cdot 35,73 \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,54 + 2,58 + 4,76 = 11,88 \text{ Дж/К}$$

Задача 33. Кисень масою $m = 2$ кг збільшив свій об'єм в $n = 5$ разів. Знайти зміну ентропії, якщо ця зміна сталася у ході:

- 1) ізотермічного процесу;
- 2) адіабатного процесу.

Розв'язання

Як відомо, зміна ентропії виражається формулою

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

- 1) При ізотермічному розширенні температуру T , як незмінну величину, можна винести з-під знаку інтегралу:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q_{12}}{T}.$$

З першого закону термодинаміки для ізотермічного процесу: $Q = A_{12}$, тобто вся теплота витрачається на роботу розширення, значить $\Delta S = \frac{A_{12}}{T}$. При цьому робота розширення

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Згідно з умовами задачі $V_2 = 5V_1$, отже, робота $A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln 5$.

Враховуючи, що молярна маса кисню дорівнює $\mu_{O_2} = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, в першому випадку отримаємо зміну ентропії:

$$\Delta S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln 5 = \frac{2}{32 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,31 \cdot 1,5 = 836 \text{ Дж/К}.$$

- 2) При адіабатному розширенні кисню немає теплообміну з навколишнім середовищем $dQ = 0$, тому зміна ентропії $\Delta S_2 = 0$, тобто ентропія газу залишається незмінною: $S = \text{const}$.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. **Несмашний Є.О.** Класична механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – Кривий Ріг: КП «Криворізька друкарня», 2010. – 211 с.
2. **Приходько М.А., Герасимов Г.Г.** Термодинаміка та теплопередача. Навчальний посібник. - Рівне: НУВГП, 2008. –250 с.: іл..
3. **Буляндра, О.Ф.** Технічна термодинаміка [Текст] : підручник / О. Ф. Буляндра. – 2-ге. вид., випр. – К. : Техніка, 2006. – 320 с.
4. **Чепурний М.М., Ткаченко С.Й.** Основи технічної термодинаміки. – Вінниця: «Поділля-2000». – 2004. – 352 с.
5. **Дудик М. В.** Термодинаміка і статистична фізика (курс лекцій) : навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів фізико-математичних спеціальностей / М. В. Дудик. – Умань : ПП «Жовтий», 2015. – 132 с.
6. **Ігнатенко В. М.** Основи молекулярної фізики та термодинаміки [Текст]: навч. посіб. / В. М. Ігнатенко. - Суми: СумДУ, 2011. – 248 с.