

В. В. Рындин, В. В. Шалай

ТЕПЛОТЕХНИКА



Омск
Издательство ОмГТУ
2012

В. В. РЫНДИН, В. В. ПАЛАЙ

ТЕПЛОТЕХНИКА

Омск
Издательство ОмГТУ
2012

УДК 621.1
ББК 31.3
Р95

Рецензенты:

А. С. Ненишев, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Теплотехника и тепловые двигатели» Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии (СибАДИ);

А. К. Каракаев, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Двигатели и организация дорожного движения» Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова;

Г. М. Никитин, д-р техн. наук, проф. кафедры «Теплоэнергетика и металлургия» Инновационного Евразийского университета

Рындин В. В.

Р95 Теплотехника : учеб. пособие / В. В. Рындин, В. В. Шалай. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – 460 с. : ил.
ISBN 978-5-8149-1264-0

В учебном пособии изложены основы технической термодинамики и теории тепло- и массообмена. Новым является изложение первого (ПЗТ) и второго (ВЗТ) законов термодинамики. Уравнение ПЗТ выводится из закона сохранения энергии с одновременным введением понятий теплоты и работы. В основу ВЗТ положена концепция неравновесности; в качестве мер неравновесности вводятся энтропийная разность, эксергия, термодинамический потенциал. Уточнены термины и буквенные обозначения теории горения. Даны расчёты цикла ДВС и нестационарной теплопроводности в системе Mathcad.

Рассмотрены принципы работы тепловых двигателей (поршневых, газовых и паровых турбин), компрессоров, холодильных машин, тепловых насосов, ветроэнергетических установок, тепловых и атомных электростанций. Даны основы теплоснабжения (отопление, вентиляция, кондиционирование воздуха), энерготехнологии и пути использования вторичных энергетических ресурсов. Приводятся таблицы теплоёмкостей различных газов и водяного пара.

Книга предназначена для широкого круга инженеров и научных работников, работающих в области теплоэнергетики, для студентов энергетических и технических специальностей вузов, а также может быть полезна авторам учебников.

Ключевые слова: первый закон термодинамики, второй закон термодинамики, необратимость, неравновесность системы, меры неравновесности, термодинамический потенциал, эксергия, энтропия, теория горения, тепловые машины, энерготехнологии, ветроэнергетические установки, теплоснабжение, теплотехнические величины, аналогия.

УДК 621.1
ББК 31.3

Научное издание

Рындин Владимир Витальевич

Шалай Виктор Владимирович

ТЕПЛОТЕХНИКА

Учебное пособие

ISBN 978-5-8149-1264-0

© ОмГТУ, 2012

Предисловие

В реализации программы «Цели и приоритеты энергетической стратегии России на период до 2020 года» года значительная роль принадлежит инженерам, призванным создавать энергетические установки и машины на основе последних достижений науки и техники, а также эффективно их эксплуатировать. В связи с этим в учебные планы многих инженерных специальностей включена дисциплина «Теплотехника».

Предлагаемая книга даёт знания в области теплотехники в целом, которые необходимы инженеру для эффективной эксплуатации теплотехнического оборудования, выявления и использования вторичных энергетических ресурсов.

Курс теплотехники является одним из основополагающих среди общеинженерных курсов и единственным общеэнергетическим курсом, поскольку топливно-энергетический комплекс, изучаемый в нём, определяет объём и темпы научно-технического прогресса.

В теплотехнике, как и во всякой дисциплине, важно дать, прежде всего, теоретические основы знаний. Поэтому больше половины всего объёма учебника отведено изложению технической термодинамики и основ теории теплообмена.

Авторы поставили перед собой цель создать книгу, которая содержала бы расширенный круг вопросов, приемлемый для наибольшего количества специальностей, сохраняя при этом целостность характера изложения дисциплины. Естественно, книга должна по своему содержанию соответствовать общей тенденции к углублению знаний в области инженерного образования и современному состоянию науки.

В то же время, исходя из задач инженерной подготовки студентов, в учебник были включены ряд прикладных вопросов, удовлетворяющих требованиям широкого круга специальностей.

Курс разделён на теоретическую часть, включающую термодинамику и теорию тепломассообмена, и прикладную часть.

Обобщённое изложение материала во всех трёх разделах потребовало выйти за рамки традиционной терминологии узких отраслей вопреки привычкам специалистов, однако решение этой задачи уже давно назрело. В связи с этим была проведена унификация буквенных обозначений величин и уточнена терминология основных понятий.

С учётом современного развития науки дано изложение основ термодинамики – первого и второго законов термодинамики. Достижения компьютерной техники реализованы путём использования прикладной математической системы Mathcad на примерах расчёта нестационарной теплопроводности и теплового расчёта цикла четырёхтактного бензинового двигателя.

В большинстве книг по теплотехнике не приводятся (или приводятся в ограниченном количестве) сведения по теплофизическим свойствам рабочих тел (газов, воздуха, паров), которые необходимы при выполнении теплотехнических расчётов. В результате такие сведения приходится искать во многих источниках. В связи с этим в книге приводятся табличные сведения для теплоёмкостей различных газов и водяного пара, а также даются аналитические зависимости теплоёмкостей от температуры, необходимые для автоматизации расчётов тепловых двигателей.

Введение

Теплотехника – дисциплина, изучающая методы получения, преобразования, передачи и использования тепла¹, а также принципы действия и конструктивные особенности тепловых машин, аппаратов и устройств. Она даёт инженеру необходимый минимум сведений в области производства и использования тепловой энергии (тепла) и служит основой энергетического образования при изучении специальных дисциплин и в практической инженерной деятельности.

По существу, в курсе теплотехники объединены теория и техника всей первичной энергетики, т. е. генераторов полезной энергии, в которых энергия природных энергоресурсов (угля, нефти, урана, тепла недр Земли, солнечного излучения и т. д.) превращается в непосредственно используемые виды энергии – тепловую, механическую и электрическую.

Теплотехнику можно разделить на теоретическую теплотехнику (теоретические основы теплотехники – ТОТ), включающую техническую термодинамику (ТТ) и теорию тепло- и массообмена (ТМО), и прикладную теплотехнику – теплоэнергетику.

Теплоэнергетика – раздел теплотехники, охватывающий получение, транспортировку и преобразование тепла в другие виды энергии (механическую, электрическую и др.) с помощью теплоэнергетических установок (ПУ – паровые, ГТУ – газотурбинные установки) и двигателей внешнего сгорания (ДС – двигатели Стирлинга) и внутреннего сгорания (поршневые ДВС и реактивные двигатели – РД). Преобразование тепла в электрическую энергию осуществляется главным образом на тепловых электростанциях, где используется тепло, выделяющееся при сгорании топлива, а также внутреннее тепло Земли, энергия солнечной радиации. Для прямого преобразования тепла (ХД) в электроэнергию служат термоэлектрические генераторы, термоэмиссионные преобразователи; перспективны быстро совершенствуемые магнитогидродинамические генераторы.

С некоторой долей условности структурную схему теплотехники можно представить в таком виде.



Следует различать два принципиально различных направления использования тепла – *энергетическое* и *технологическое*. При энергетическом использовании тепло преобразуется в механическую работу. При технологическом (непосредственном) использовании тепло служит для направленного изменения свойств различных тел: например, изменяя тепловое состояние тел, можно добиться их расплавления, затвердевания, изменения структуры, механических, химических, физических свойств и т. д.

Основу развития экономики современного общества представляет топливно-энергетический комплекс (ТЭК), или иначе общеэнергетическая система, энергетика – совокупность энергетических ресурсов всех видов, предприятий по добыче первичных энергоресурсов и производству, транспортированию, преобразованию, распределению и использованию, обеспечивающих снабжение потребителей различными видами энергии

¹ В дальнейшем под **теплом** будем понимать движение в хаотической форме (хаотическое движение – ХД), а под **теплотой**, количеством тепла – физическую величину Q .

(электрической, тепловой, механической). Подсистемами ТЭК являются: электроэнергетическая система, системы газо-, нефте-, углеснабжения и система ядерной энергетики.

К первичным энергоресурсам принято относить традиционные: нефть, газ, уголь, атомную и гидроэнергию, а также нетрадиционные возобновляемые энергоресурсы. К конечной продукции ТЭК относят: топливо непосредственного использования, электроэнергию, тепловую энергию, моторное топливо, углеводородное и неуглеводородное сырьё для химии, ценные компоненты (сера, гелий, ванадий, никель и др.). К нетрадиционным возобновляемым источникам энергии (НВИЭ) относят: солнечную, ветровую, геотермальную, гидравлические энергии; энергию морских течений, волн, приливов, температурного градиента морской воды, низкотемпературного тепла Земли, воздуха; биомассу животного, растительного и бытового происхождения, водородную энергетику.

Важным показателем, характеризующим работу ТЭК, является топливно-энергетический баланс (ТЭБ). Топливо-энергетический баланс – соотношение добычи различных видов топлива, выработанной из них энергии и использование их в хозяйстве. Энергия, получаемая при сжигании разного топлива, неодинакова, поэтому для сравнения разных видов топлива его переводят в так называемое условное топливо (у. т.), теплота сгорания 1 кг которого равна 7000 ккал (удельная теплота сгорания коксующегося угля, 7000 ккал/кг = 29,3 МДж/кг). При пересчете в условное топливо применяются так называемые тепловые коэффициенты, на которые умножается количество пересчитываемого вида топлива. Так, тепловой коэффициент угля варьирует от 1 до 0,4, нефти – 1,43–1,5, природного газа – 1,19–1,40, а торфа – 0,3–0,5.

Важным аспектом энергетической политики стало создание экологически чистых энергетических установок на традиционных видах топлива, а также разработка и проведение мер по энерго- и ресурсосбережению. В РФ разработана Государственная научно-техническая программа «Экологически чистая энергетика», включающая набор проектов решения этой проблемы. Одним из перспективных путей решения возникших в традиционной энергетике проблем является использование нетрадиционных ВИЭ, позволяющих существенно снизить отрицательное воздействие традиционной теплоэнергетики на окружающую среду. Потенциальные возможности НВИЭ практически неограниченны. Однако несовершенство техники и технологии, отсутствие необходимых материалов пока не позволяют широко вовлекать НВИЭ в энергетический баланс. Достигнут прогресс в сооружении фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, ветроэнергетических агрегатов и биомассы.

Сейчас в мире действуют более 100 тыс. ветроэлектростанций мощностью 2500 МВт; 233 ГеоТЭС мощностью 5136 МВт. Доля биомассы и древесины в ТЭБ США составляет 4 %, Индии – 50 %. В КНР используется 328 млн т у.т./год биомассы для 800 млн человек сельского населения.

В таблицах 1 и 2 приведены энергобалансы производства первичных энергоресурсов для мирового сообщества и России¹. Согласно прогнозу Мирового энергетического конгресса на долю НВИЭ в 2020 г. придётся 1150–1450 млн т у.т. (5,6–5,8 %). При этом прогнозируется следующие доли каждого вида НВИЭ, %: биомасса – 35, солнечная энергия – 13, гидроэнергия – 16, ветроэнергия – 18, геотермальная энергия – 12, энергия океана – 6. В то же время отмечается отставание России от зарубежных стран по масштабам освоения ВНИЭ. Согласно таблице 2 планируется довести долю НВИЭ в ТЭБ РФ (от общего энергопотребления): 2010 г. – (0,6–1,0) %; 2020 г. – (2,0–3,0) %.

¹ Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебное пособие / Ю.Д. Сибикин, М.Ю. Сибикин. – М.: КНОРУС, 2010. – 232 с.

Таблица 1 – Мировой энергобаланс производства первичных энергоресурсов, млрд т у.т. (%)

Виды энергоресурсов	Годы				
	1990	2000	2010	2020	2030
1 Органическое топливо,	10,1 (87)	12 (86)	13 (81)	13,7 (76)	14,2 (71)
в том числе:					
твёрдое топливо	3,4 (29)	4,0 (28)	4–4,5 (27)	4–4,9 (25)	4–5(71)
жидкое топливо	4,3 (37)	4,7–4,8 (34)	4,6–4,8 (29)	4,5–4,7 (25)	4–4,3 (20)
природный и нефтяной газ	2,4 (21)	3,1–3,3 (24)	3,5–4,3 (25)	4,1–5,2 (26)	4,8–6,2 (29)
2 Электроэнергия,	1,45 (12)	1,9 (13)	2,5 (16)	3,3 (18)	4,0 (20)
в том числе:					
гидроэнергия	0,75 (6,5)	0,9 (6,0)	1,2 (7,9)	1,4 (7,5)	1,5 (7,5)
атомная энергия	0,7 (5,5)	1,0 (7,0)	1,3 (8,1)	1,9 (10,5)	2,5 (12,5)
3 НВИЭ	0,06 (1)	0,2 (1)	0,6 (3)	1,0 (6)	1,9 (9)
Всего:	11,6 (100)	14,0 (100)	16,0 (100)	18 (100)	20 (100)

Таблица 2 – Энергобаланс России в производстве первичных энергоресурсов

Виды энергоресурсов	Годы				
	1990	1995	2000	2010	2020
1 Органическое топливо, млн т у.т. (%),	1551 (91)	1083–1205 (83–90)	1190–1315 (90)	1330–1525 (90–89)	1480–1735 (90–88)
в том числе:					
нефть + конденсат, млн т (%)	515 (39)	208–305 (21–31)	270–305 (27)	270–340 (25–27)	280–375 (26–27)
природный и нефтяной газ, млрд м³ (%)	640 (39)	615–630 (50–49)	660–740 (52)	740–860 (52)	820–980 (52)
уголь, млн т (%)	396 (13)	260–270 (12...10)	260–270 (11)	20–325 (13–10)	380–385 (12)
2 Электроэнергия, млрд кВт.ч (%),	285 (9)	281–285 (17–10)	288–295 (10)	295–335 (10)	295–375 (10)
в том числе:					
гидроэнергия, млрд кВт.ч (%)	167 (5,3)	166–168 (10–53)	168–170 (6)	175–185 (6–5,5)	175–200 (6–5,5)
атомная энергия, млрд кВтч (%)	118 (3,7)	115–117 (3–3,7)	120–125 (4)	120–150 (4–4,5)	120–175 (4–4,5)
3 Нетрадиционная энергетика, млн т у.т. (%)	1 (0,05)	2–3 (0,14– 0,21)	4–6 (0,3–0,4)	10–17 (0,6– 0,94)	20–34 (2,0–3,0)
Всего:	1837 (100)	1306–1493 (100)	1482–1616 (100)	1635–1877 (100)	1670–2070 (100)

В настоящее время ТЭБ РФ можно охарактеризовать как нефтегазовый: если в 1940-х гг. доля нефти и газа в СССР не превышала 20 %, то в 80-х гг. и в 1995 г. составила более 80 %, а доля угля снизилась до 14,5 %. Сейчас доля нефти сокращается и возрастает доля газа (так как нефть выгоднее использовать как химическое сырьё).

Мировые запасы ископаемого топлива являются ограниченными. По оценкам специалистов, мировые ресурсы угля составляют 15, а по неофициальным данным 30 триллионов тонн, нефти – 300 миллиардов тонн, газа – 220 триллионов кубометров. Разведанные запасы угля составляют 1685 миллиардов тонн, нефти – 137 миллиардов тонн, газа – 142 триллионов кубометров. Существует точка зрения, что при нынешней ситуации запасов угля хватит примерно на 270 лет, нефти на 35–40 лет, газа на 50 лет.

Человечество удовлетворяет около 80 % своих потребностей в энергии за счёт орга-

нического топлива: нефти, угля, природного газа. Доля их в балансе электроэнергетики несколько ниже – около 65 % (39 % – уголь, 16 % – природный газ, 9 % – жидкие топлива). По прогнозам международного энергетического агентства к 2020 г. при росте потребления первичных энергоносителей на 35 % доля органического топлива увеличится до более 90 %.

В то же время, начиная с 2020 г., прогнозируется уменьшение доли невозобновляемых источников энергии и рост доли возобновляемых источников (энергии воды, ветра, солнечной, геотермальной, биомассы и др.) в общем балансе используемой человечеством энергии.

Экономический потенциал внутренних источников энергии (ВИЭ) на территории России, выраженный в тоннах условного топлива (т у.т.), составляет по видам источников: энергия Солнца – 12,5 млн, энергия ветра – 10 млн, тепло Земли – 115 млн, энергия биомассы – 35 млн, энергия малых рек – 65 млн, энергия низкопотенциальных источников тепла – 31,5 млн, всего – 270 млн т у.т. Эти источники по объему составляют примерно 30 % от объема потребления топливно-энергетических ресурсов в России, составляющего 916 млн т у.т. в год, что создает благоприятные перспективы решения энергетических, социальных и экологических проблем в будущем.

Потенциальные запасы топливно-энергетических ресурсов РФ составляют около 6000 млрд т (почти 50 % мировых запасов), промышленные, разведанные запасы – около 300 млрд т.

На территории России сосредоточено 45 % мировых запасов природного газа, 13 % – нефти, 23 % – угля, 14 % – урана. Значение ТЭК в хозяйстве нашей страны очень велико и не только потому, что он снабжает топливом и энергией все отрасли хозяйства, но и потому что этот комплекс является главным поставщиком валюты (40 % – такова доля топливно-энергетических ресурсов в экспорте России).

Россия и Казахстан входят в один макрорегион с общей энергетической, транспортной и экологической инфраструктурой и перспективы их развития во многом связаны с дальнейшим углублением сотрудничества в топливно-энергетическом комплексе с восстановлением единой энергетической системы.

Структура запасов природных ресурсов (извлекаемых) РК:

Вид ресурсов	Млн т у.т.	%
Нефть, включая газовый конденсат	4 011,7	8,8
Уголь	15 507,2	34,2
Природный газ	2 956,8	6,5
Запасы природных битумов и битумосодержащих пород	1 890,0	4,2
Уран	21 024,0	46,3
Всего	45 389,7	100

Роль теплоэнергетики возрастает в связи с всё более заметным, иногда уже необратимым, изменением («загрязнением») окружающей среды, сопровождающим работу энергоустановок. Естественно, что экономное и экологически чистое расходование энергии становится одной из основных задач инженерной деятельности в любой отрасли и по любой специальности.

Задача теплотехники заключается в подготовке инженера, владеющего навыками грамотного руководства проектированием и эксплуатацией современного производства, представляющего собой совокупность технологических и тепловых процессов и соответствующего технологического и теплоэнергетического оборудования. Значение такой подготовки будет расти по мере вовлечения атомной, термоядерной и возобновляемых видов энергии в ряд практически значимых и эффективных производств.

Часть первая

Техническая термодинамика

1 ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Для установления наиболее рациональных способов использования тепла, анализа экономичности рабочих процессов тепловых установок, умелого комбинирования этих процессов и создания новых, наиболее совершенных типов тепловых агрегатов необходима глубокая разработка **теоретических основ теплотехники** – технической термодинамики и теории теплообмена. Без этого невозможно было бы создавать мощные паро- и газотурбинные установки с высокими начальными параметрами пара и газа, реактивные двигатели, межконтинентальные баллистические ракеты и другие виды сложнейших тепловых установок.

Очень непросто однозначно и исчерпывающе определить границы конкретной науки и строго выделить её среди смежных наук. Очевидно, в определениях необходимо использовать наиболее общие категории, наименования которых не совпадают с наименованиями каких-либо физических величин. Одним из таких наиболее **общих философских понятий** является «**движение**»¹, которое трудно спутать с физической величиной. Если в существующих определениях термодинамики, даваемых в учебниках, заменить многозначные термины «энергия», «теплота», «работа» на однозначные соответственно – «движение», «хаотическое движение (ХД)», «упорядоченное движение (УД)», а также учесть то обстоятельство, что термодинамика изучает не только процессы, но и свойства тел, то формулировка термодинамики как науки будет следующей:

термодинамика – наука о законах взаимопреобразования различных форм (видов) движения и о макроскопических свойствах тел, обусловленных хаотическим (тепловым) движением всех микрочастиц системы.

В зависимости от особенностей изучаемых видов (форм) движения термодинамика делится на физическую и химическую термодинамику, термодинамику плазмы, диэлектриков, ядерных превращений и др. Основным содержанием современной физической термодинамики является изучение закономерностей хаотической (тепловой) формы движения материи и связанных с ней физических явлений. Приложения термодинамики к тепловым двигателям, холодильным установкам и прочим вопросам теплотехники выделились в самостоятельный раздел, называемый технической термодинамикой.

Техническая термодинамика – наука о законах взаимопреобразования тепла (ХД) и работы (УД) и о свойствах тел, обусловленных тепловым движением микрочастиц этих тел.

В отличие от молекулярной физики термодинамика не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества, т. е. она рассматривает внешние стороны **явлений (феноменов)**. И в этом смысле **термодинамика** – наука **феноменологическая**: она рассматривает вещество как сплошную среду и использует

¹ В философии **движение** определяется как существенное, неотъемлемое **свойство материи**, важнейший её атрибут; форма, способ существования материи; **всякое взаимодействие материальных объектов**, способность материи к изменению, в самом общем виде **движение** – «это изменение вообще» [Ф. Энгельс. Диалектика природы. – М.: Политиздат, 1982.–359 с.].

для его исследования такие макропараметры, как давление, удельный объем, температура, определяемые путём прямого измерения.

Термодинамика построена по аксиоматическому принципу. Её основу составляют фундаментальные законы природы, принимаемые за **аксиомы**; из этих аксиом логическим путём выводятся все главнейшие следствия, касающиеся термодинамических систем. Фундаментальные законы, совокупность которых составляет аксиомы термодинамики, представляют собой обобщение опыта и называются **началами (законами) термодинамики**.

Классическая феноменологическая термодинамика явно недостаточна, несмотря на её большое значение в описании многочисленных явлений и общих выводов. Она недостаточна потому, что помимо систематики фактов и описания макропроцессов, мы стремимся ещё к объяснению этих фактов, а это без привлечения молекулярной теории строения вещества невозможно. Вот почему все классики термодинамики уделяли большое внимание молекулярно-кинетическому обоснованию результатов термодинамических процессов, а также представлению различных параметров термодинамики (давления, температуры, внутренней энергии и др.) через кинетическую энергию молекул. Поэтому и в данной книге при изложении термодинамики по возможности будут привлекаться необходимые качественные молекулярные представления.

Термодинамику издавна называют **королевой наук** за её **термодинамический метод** – ограничиваться минимальным количеством основных законов, использовать, по возможности, упрощённый математический аппарат и раскрывать суть явлений, не ограничиваясь их математическим описанием, а также **за обширные области её применения**. Её изучают и физики-теоретики, и химики, и философы, и биологи, и электрики, и, естественно, теплотехники – все, кого интересуют вопросы преобразования различных видов энергии (движения) и направление протекания процессов в неравновесных системах.

Техническая термодинамика – это первая специальная дисциплина, с которой встречаются студенты в процессе своей учёбы. Поэтому именно с неё начинается формирование будущих инженеров, и от того, как она будет усвоена, во многом зависит и успешное прохождение ими последующих специальных дисциплин (например, теории двигателей внутреннего сгорания). Знания и навыки, полученные студентами в процессе изучения технической термодинамики, определяют их общий технический уровень культуры.

В настоящее время в физике вообще и в теплотехнике в частности многие используемые термины являются многозначными. В результате возникают определённые затруднения в понимании отдельных контекстов. Например, в контексте «**Теплота – форма теплового движения**. Передача энергии (формы обмена энергией) происходит двумя способами – **работой L** и **теплотой Q** » [21] под термином теплоты одновременно понимаются три различных понятия: хаотическая форма движения, процесс (способ) передачи движения и физическая величина Q .

В связи с необходимостью разделения таких понятий, как **физическая величина и свойство реального объекта** ниже небольшая глава посвящена физическим величинам и их обозначениям.

2 УПОРЯДОЧЕНИЕ ТЕРМИНОЛОГИИ И БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

2.1 Физические величины

Этот раздел в учебниках обычно не рассматривается или даётся лишь краткий перечень символов, используемых в данном курсе для обозначения тех или иных величин. Выбор символов для обозначения величин зачастую произволен и не связан с обозначениями тех же величин в других дисциплинах. В результате нарушается преемственность в использовании буквенных обозначений одних и тех же величин в родственных дисциплинах, например, в термодинамике и в теории теплообмена.

За последние два-три десятилетия проведена большая работа по совершенствованию терминологии физических величин и их обозначений, о чём можно судить по возросшему числу публикаций. Так, в работе [29] на эту тему приведена библиография из 80 наименований. К сожалению, результаты работы по совершенствованию терминологии и обозначений величин, реализованные в стандартах, очень медленно проникают на страницы вузовских учебных пособий; во многих пособиях применяется устаревшая терминология, даются нестрогие определения физических величин и других научных понятий. Всё это создает серьёзные, ничем неоправданные трудности для студентов и специалистов, стремящихся освоить смежные дисциплины, входящие в состав теплотехники.

Поскольку изложение физических величин составляет содержание любого курса, то в зависимости от того, что понимается под физической величиной, будет зависеть и само изложение любой технической дисциплины, в том числе и теплотехники. В связи с этим **разделение** таких понятий, как **физическая величина** (ФВ) и **свойство реального объекта**, для количественной характеристики которого и вводится данная ФВ, является актуальной задачей физики вообще и теплотехники в частности.

Понятие «физическая величина». Поскольку в состав физической величины входит «чистое число» – продукт человеческого ума, предмет из мира идей, – то и саму **физическую величину** следует отнести к **предмету из мира идей**. Следовательно, *физическая величина – количественная характеристика одного из свойств физического объекта* (системы, явления или процесса). Можно дать и такое определение:

физическая величина – наиболее общее понятие (категория), служащее для количественного выражения свойств тел, явлений или процессов и для описания явлений природы с помощью математических уравнений.

В связи с данными определениями физическую величину (именованное число) нельзя измерять, как нельзя измерить вес невесты по её фотографии. Поэтому следует заменять словосочетания типа «измерения физических величин» на «измерения физических свойств».

Поскольку физическая величина (именованное число) не может быть мерой свойства (мерой является порция свойства или, менее точно, тело, содержащее эту порцию свойства). Поэтому в словосочетаниях типа «энергия – мера движения» слово «мера» следует заменить словом «характеристика», т. е. следует использовать словосочетание типа «энергия – количественная характеристика движения» (точнее одна из характеристик движения, наряду с импульсом и моментом импульса).

Атрибуты физической величины. Понятие «физическая величина» включает в себя три неотъемлемые части (атрибута).

1 **Название физической величины**, которое *конкретизирует измеряемое свойство*, выделяя его из бесчисленного множества других свойств. Например, термин «масса» указывает, что данная физическая величина используется для количественной оценки инерционных свойств тел; термины «импульс» и «энергия» указывают на то, что

2.1 Физические величины

данные величины являются различными количественными характеристиками такого общего **свойства** материи, как **движение**.

2 Числовое значение физической величины, показывающее во сколько раз размер измеряемого свойства в данном объекте отличается от размера этого свойства, принятого за единицу сравнения.

3 Наименование единицы физической величины, указывающее на размер (порцию) свойства, принятый в качестве основы для количественной оценки рассматриваемого свойства. Например, наименование единицы массы «килограмм» (сокращенно кг) указывает на то, что в качестве основы для количественной оценки инерционного свойства тел взят размер (количество) этого свойства, содержащегося в специально изготовленной гире; данный размер (количество) свойства является мерой, единицей сравнения и ему присвоено числовое значение равное единице, т. е. единицей массы является 1 кг.

Итак, **единица физической величины** – это **единичное значение физической величины**, характеризующее **порцию** (размер) **свойства**, **принятую за единицу сравнения**. Следовательно, единицей измерения физического свойства является порция этого свойства, имеющая одноимённое название с единицей ФВ. В связи с этим не следует говорить и писать «единица измерения физической величины», а следует писать, например, «единица физической величины давление 1 Па» или «единица давления 1 Па» (единичное значение давления 1 Па).

Таким образом, физическая величина выполняет следующие функции при измерении размера какого-либо физического свойства:

- 1) своим названием конкретизирует само измеряемое свойство;
- 2) названием своей единицы конкретизирует размер этого свойства, принятый за единицу сравнения (эталон);
- 3) своим числовым значением показывает, во сколько раз размер данного свойства отличается от размера этого свойства, принятого за единицу сравнения.

Все перечисленные атрибуты физической величины можно наглядно представить в виде формулы

$$X = \{X\} \cdot [X], \quad (2.1)$$

где X – значение конкретной физической величины;

$\{X\}$ – числовое значение физической величины (отвлечённое число) в принятой единице (число единичных порций свойства в данном размере свойства);

$[X]$ – принятая единица физической величины.

Например, в выражении для давления $p = 101$ кПа, 101 – отвлечённое число, представляющее числовое значение давления: $\{p\} = 101$; кПа – принятая в данном случае единица давления (вернее, обозначение единицы давления – килопаскаля): $[p] = 1$ кПа – единичное значение давления; 101 кПа – значение давления.

Ещё раз подчеркнём, что **нет размера** (количества) **физической величины**, но **есть значение** **физической величины**. Размер (количество) имеют само измеряемое свойство и порция этого свойства, принятая за единицу сравнения, – мера свойства. Поэтому следует заменять выражения типа «**количество** полученной **энергии** (количество работы, количество теплоты) равно 5 Дж» на выражение «**значение** полученной **энергии** (теплоты, работы) равно 5 Дж».

Размерность физических величин. В большинстве случаев при рассмотрении физических величин знание их размерности не требуется, т. к. достаточно знать единицу этой величины и её связь с единицами основных величин¹. В то же время в литературе широко укоренились утверждения (ошибочные) типа: «размерность скорости – метр в секунду». Ошибочность утверждений такого типа обусловлена отождествлением единицы физической величины и её обозначения с размерностью, а также тем, что раньше квад-

¹ Метод размерностей находит применение, например, в теории подобия при определении чисел подобия, когда уравнения исследуемых процессов неизвестны.

ратные скобки $[X]$, содержащие обозначение величины X , означали размерность величины, а теперь означают единицу физической величины. Сейчас принята такая запись $[p] = 1 \text{ Па}$, которая читается так: «единица давления 1 Па». Неправильно заключать в квадратные скобки единицу величины, например, $[\text{Па}]$, хотя такая запись встречается часто.

Символическое выражение производной (вторичной) величины через основные (первичные) называется **размерностью** физической величины. Она отражает связь данной величины с величинами, принятыми за основные в рассматриваемой системе величин. Так, для некоторых величин Международной системы единиц условно приняты следующие размерности: для длины – L , массы – M , времени – T , термодинамической температуры – Θ . Размерности записываются прописными буквами и печатаются прямым шрифтом.

Размерность величины X обозначается так: $\dim X$ (англ. *dimension* – размерность). Например, размерность силы: $\dim F = LMT^{-2}$; размерность работы: $\dim W = L^2MT^{-2}$.

Следует различать следующие понятия: «обозначение физической величины», «размерность физической величины», «единица физической величины», «обозначение единицы физической величины». Разграничение этих понятий можно наглядно представить в виде таблицы 2.1.

Таблица 2.1 – Атрибуты физической величины

Физическая величина (наименование величины)	Обозначение физической величины	Размерность физической величины	Единица физической величины (наименование единицы)	Обозначение единицы физической величины
Скорость	c	$\dim c = LT^{-1}$	метр в секунду	$[c] = 1 \text{ м/с}$

Определения физических величин в соответствии с уравнениями связи. Определения физических величин должны находиться в соответствии с уравнениями связи между величинами, из которых их выводят. *Уравнениями связи между физическими величинами* являются уравнения, в которых под буквенными символами понимаются физические величины. Определения физических величин в соответствии с уравнениями связи формулируются так:

Плотность однородного вещества – физическая величина, равная отношению его массы к объёму: $\rho = m/V$.

Часто плотность однородного вещества определяется как масса единицы объёма (1 м^3), или масса тела, отнесённая к единице объёма. Оба эти утверждения неправильны. **Плотность это вовсе не масса**, а физическая величина другой природы с размерностью массы, делённой на объём. Плотность не является также массой, отнесенной к единице объёма, т. е. $\rho \neq m/V^1$, где $V^1 = 1 \text{ м}^3$ – единичный объём (СИ). Кроме того, термины «единица объёма», «единичный объём» неоднозначны, поскольку любой объём (1 л , 1 см^3 , 1 м^3 и т. д.), может быть принят в качестве единичного объёма, а физическая величина не зависит от единиц, в которых её выражают.

Однако, кроме определения величины, следующего из формулы связи между физическими величинами, полезно давать дополнительные пояснения, которые способствуют усвоению физического смысла величины. Например, «единицей плотности СИ является килограмм на кубический метр, равный плотности однородного вещества, масса которого при объёме 1 м^3 равна 1 кг » или «числовое значение плотности равно числовому значению массы тела единичного объёма», т. е. **плотность может равняться массе** тела единичного объёма лишь **численно**.

Наименование физических величин. Первоначально наименование физических величин осуществлялось по схеме: «количество свойства» или «величина свойства». Например, «количество вещества», «количество движения», «количество тепла (теплоты)», «величина массы», «величина энергии» и др. Данные словосочетания имеют смысл, если под словом «величина» понимать количество, размер свойства, наименование которого следует за словом «величина». Например, «величина массы» дословно должно означать количество свойства, именуемого словом «масса» («количество инертности»), «количество тепла» – количество свойства, именуемого словом «тепло» (например, «количество теплорода», «количество хаотического движения»).

Постепенно стали применяться сокращенные наименования физических величин, названия которых зачастую совпадали с названиями свойств. Например, под массой стали понимать в первую очередь не свойство тела (инертность), а физическую величину, характеризующую это свойство с количественной стороны. Поэтому стали критиковаться выражения типа «на нити висит масса 5 кг» (правильно – «на нити висит тело массой 5 кг»). Для вновь вводимых величин стали использовать названия, не совпадающие с названиями физических свойств, например, «энтальпия», «энтропия», «эксергия» (уже никому в голову не придёт мысль сказать, что «энтропия превратилась в вероятность состояния», т. е. всем ясно, что это физические величины, а они превращаться ни во что не могут).

В настоящее время для наименования физических величин используются только два составных термина: **«количество вещества»** и **«количество теплоты»**. В последнем термине слово «теплота» должно означать наименование свойства (хаотического движения), количество которого и определяется. Однако термин «теплота» часто используется, даже в одних и тех же учебниках, в качестве сокращенного наименования той же физической величины, т. е. термины **«теплота»** и **«количество теплоты»** рассматриваются как **синонимы**. В результате возникает путаница с категориями. Поэтому целесообразно для сокращенного наименования **хаотического движения** использовать, как уже отмечалось в сноске, термин **«тепло»** (например, «перенос тепла»), а для **наименования физической величины** использовать термины **«теплота»**, или «количество тепла» (количество хаотического движения), но не «количество теплоты» (количество физической величины).

Для производных величин, получаемых **от деления** какой-либо величины **на массу** тела, следует дополнительно применять прилагательное **«удельный»**; при отношении к **объёму** – **«объёмный»**, или «пространственный»; при отношении к **количеству вещества** – **«молярный»**; при отношении к **числу частиц (молекул)** – **«молекулярный»**; при отношении к **длине** – **«линейный»**; при отношении к **площади поверхности** – **«поверхностный»**.

Примеры: «удельная теплоёмкость» (а не «массовая теплоёмкость»), Дж/(кг·К); «удельная теплота парообразования воды» (сокращённо «теплота парообразования»), кДж/кг; «объёмная энергия», Дж/м³; «молярная газовая постоянная» (а не «молекулярная газовая постоянная»), Дж / (моль·К).

Не следует использовать устаревшие наименования физических величин, даже если они встречаются в литературе. Например, следует использовать термины вместимость сосуда, а не ёмкость сосуда; динамическая вязкость, а не коэффициент динамической вязкости; теплопроводность материала, а не коэффициент теплопроводности; **количество вещества**, а не **число молей**; **молярная масса**, а не **молярная** или **молекулярная масса**; **массовый** или **объёмный расход**, а не **весовой**, **часовой** или **секундный расход**; **энтальпия**, а не **теплосодержание**, **чёрное тело**, а не **абсолютно чёрное тело**, **теплота сгорания топлива**, а не **теплотворность топлива** и др. Примеры использования современных терминов теплотехнических величин приведены в приложении А.

2.2 Буквенные обозначения физических величин

Значение упорядочения буквенных обозначений величин. В настоящее время отсутствует единая система буквенных обозначений величин (ЕСБОВ). В отдельных отраслях науки и техники имеются стандарты на основные буквенные обозначения. Однако в каждом из этих стандартов на буквенные обозначения зачастую одна и та же величина обозначается различными буквами. Это затрудняет обмен опытом в различных отраслях науки и техники, усложняет учебно-педагогический процесс

Основная трудность построения ЕСБОВ заключается в необходимости обозначения многих тысяч величин в различных отраслях науки и техники при крайне ограниченном количестве букв и символов; в необходимости увязки рациональных обозначений, намечаемых к применению, с действующими обозначениями и, наконец, в силе традиции применения нередко нерациональных обозначений.

Традиционное обозначение различных величин одной и той же буквой, а также недостаток буквенных обозначений по сравнению с количеством понятий затрудняет создание идеальной системы, когда каждая величина представляется одной буквой, и требуются иные пути создания единой унифицированной системы буквенных обозначений величин.

Рекомендации по обозначению общенаучных величин. Для обеспечения преемственности между дисциплинами необходимо из всех величин выбрать такие, буквенные обозначения которых во всех дисциплинах должны сохранять свой вид. Например, давление везде должно обозначаться символом p , энергия – E , масса – m и т. п.

К таким величинам, имеющим одно единственное обозначение, следует отнести, прежде всего, основные величины Международной системы (СИ), а также наиболее распространённые производные величины СИ.

В настоящее время большинство величин имеют синонимичные буквенные обозначения, поэтому необходимо **выбрать одну букву** для каждой **основной величины**. Наибольшие трудности возникают с обозначением площади, скорости, работы и энергии, т. к. они встречаются практически во всех дисциплинах, имея при этом разные обозначения.

Площадь имеет следующие синонимичные обозначения $A, S, F, f, \omega, \Omega$. В физике площадь наиболее часто обозначается буквой S . Однако эта буква близка по написанию букве s -малое, которой обозначается путь. Но самое главное, буквами S и s обозначаются энтропия системы и удельная энтропия, которые вошли во все отрасли науки и техники. Поэтому в соответствии с международными рекомендациями для обозначения площади рекомендуется буква A (англ. *area* – **площадь**). Такое обозначение площади уже встречается [3, 21].

Остальные синонимичные обозначения площади должны использоваться для обозначения других основных величин: F – силы, f – удельной силы, Ω – телесного угла и ω – угловой скорости.

Работу принято обозначать буквами A (нем. *arbeit* – **работа**), L (англ. *labour* – **труд, работа**) и W (англ. *work* – **работа**). Поскольку буква A использована для обозначения площади, то остаются буквы L и W для обозначения работы и соответственно l и w для обозначения удельной работы. Поскольку буквой l принято обозначать длину, то для обозначения работы и удельной работы остаются буквы W и w , которые также рекомендуются международными стандартами для обозначения этих величин [3].

Скорость принято обозначать буквами c , v , w , u . Поскольку буквы w и v используются для обозначения удельной работы и удельного объёма, то для обозначения скорости остаются буквы c и u . Так как буква u используется для обозначения удельной внутренней энергии, то для обозначения **скорости** (тела, материальной точки, элемента потока) рекомендуется использовать букву c [3]. Для обозначения скорости света и звука необходимо использовать соответствующие индексы: c_0 и c_a . Такое индексированное обозначение с сохранением основного символа удобно при составлении общих таблиц буквенных обозначений величин. Однако в специальных дисциплинах, где отдельные величины встречаются часто, целесообразно использовать запасное (синонимичное) обозначение, например, для скорости звука в газовой динамике используется символ a .

Количество вещества принято обозначать n , $\mathcal{V}$. Поскольку буквой n принято обозначать концентрацию частиц, то для обозначения количества вещества чаще используется символ $\mathcal{V}$. В то же время через $\mathcal{V}$ обозначается общенаучная величина – частота. Целесообразно **количество вещества** обозначить буквой μ (такое обозначение встречается, например, в [25, стр. 36]), которая созвучна по произношению и близка по написанию символам массы m и молярной массы M – величин, через которые определяется количество вещества: $\mu = m/M$, или молярная масса: $M = m/\mu$.

В соответствии с Международными и государственными стандартами и рекомендациями по буквенным обозначениям величин [29], а также соображениям, изложенным выше, для обозначения общетехнических (наиболее распространённых) величин рекомендуются следующие символы (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Рекомендуемые символы основных величин

Латинский алфавит (наклонный шрифт)

A – площадь	P – мощность
c – скорость	p – давление
d – диаметр	Q – теплота
E – энергия	r – радиус
F – сила	s – путь
g – ускорение свободного падения	S – энтропия
H – энтальпия	t – время
I – сила электрического тока	T – температура
K – импульс	U – электрическое напряжение
l – длина	V – объём
m – масса	$\mathcal{V}$ – удельный объём
M – молярная масса	W – работа
N – число (частиц, молекул, импульсов, оборотов и т. п.)	w – удельная работа

Греческий алфавит (прямой шрифт)

η – коэффициент полезного действия	τ – касательное напряжение
Θ – электрический заряд	Φ – поток энергии, энергетический поток (тепловой, световой, звуковой), Вт
μ – количество вещества (молярность)	Φ – поверхностная плотность потока энергии (теплового потока), Вт/м ²
ν – частота	Ψ – угол (плоский)
ρ – плотность	ω – угловая скорость
σ – нормальное напряжение	χ – химический потенциал

Недопустимо использовать символ одной основной величины для обозначения другой основной величины, например, для массы использовать символ молярной массы M ,

для обозначения работы использовать символ площади A , для обозначения импульса – символ давления p и т. п. В то же время за каждым из этих символов сохраняется многозначность, т. е. они могут использоваться для обозначения не только основных величин, но и других величин, не входящих в таблицу основных величин. Например, буквой U можно обозначать не только электрическое напряжение, но и внутреннюю энергию; буквой M не только молярную массу, но и момент силы и т. п.

Использование индексации при обозначении однородных величин. Расчленение общего понятия на частные может быть достигнуто применением:

1) **самостоятельных буквенных обозначений** в специальных дисциплинах, например, при обозначении составляющих сил (F, P, Q, R, G) в теоретической механике;

2) **индексации**, т. е. применения индексов у одних и тех же буквенных обозначений в общих дисциплинах, таких как физика, например, для обозначения различных видов энергии E : E_k – для кинетической энергии, E_p – для потенциальной энергии. В этой связи нерационально загружать память обучаемого требованием запомнить, что в одном разделе курса физики буква T используется для обозначения кинетической энергии, а в других разделах – для обозначения температуры и периода колебаний. Следовательно, применение индексации позволяет использовать одну и ту же букву для различных видов одной и той же величины и тем самым уменьшить многозначность букв, используемых для обозначения разнородных величин.

Индексы имеют уменьшенный размер символов и, как правило, располагаются справа внизу у основания буквенного обозначения величины; при этом не рекомендуется использовать для индекса более трёх букв. Буквы, используемые в индексах, печатают прямым шрифтом.

Если могут возникнуть затруднения в понимании символа, то индексы, конкретизирующие разновидности одной и той же величины, могут подниматься выше уровня строки, например, для **работы** изменения **объёма** (работы объёмной деформации) можно использовать символ W^V , для **работы** изменения **давления** (работы результирующей сил давления по перемещению элемента среды как целого) – W^p .

Некоторые индексы физических величин имеют специальное значение. Например, звёздочка служит для обозначения параметров заторможенного потока: p^* , T^* , H^* ; знак нуля – для обозначения стандартных состояний: H^0 , или p_0 , ρ_0 , T_0 ; знак градуса – обратимости процесса: Q^0 , dS^0 ; точка над символом – производную по времени, например, обозначение массового расхода $\dot{m} = dm / dt$.

Производные обозначения разнородных величин. Производное обозначение физической величины – это обозначение производной физической величины, состоящее из буквенных обозначений основных величин, входящих в определяющее эту величину уравнение. В качестве основного символа производной величины берётся символ величины, стоящей в числителе определяющего уравнения, а обозначения **величин** (одной или двух), стоящих **в знаменателе**, записываются в виде *нижнего индекса (точнее мелкого символа, смещённого вниз) курсивом* (с наклоном, как и символ основной величины).

Примерами производных обозначений величин являются обозначения массового расхода: $m_t = m / t$, кг/с и объёмного расхода: $V_t = V / t$, м³/с. Для сравнения приведём обозначения индексированных величин, например, массы протона m_p и теоретической скорости c_t , у которых индексы записаны без наклона.

Усложнение буквенных обозначений величин (в разумных пределах) путём использования производных обозначений в соответствии с уравнениями связи целесообразнее применения синонимичных буквенных обозначений в общетехнических дисциплинах, где данная величина не является главной (основной).

Используемые в книге обозначения теплотехнических величин приведены в приложении Б.

3 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1 Термодинамическая система

Макроскопическое тело (или совокупность макроскопических тел), выделенное (фактически или мысленно) в какой-либо ограниченной области пространства из окружающего нас мира с целью термодинамического анализа, принято называть **термодинамической системой** или **просто системой**.

Иногда термодинамическую систему называют **термодинамическим телом** или **просто телом**. **Всё, что находится вне системы**, называется внешней средой, или **окружающей средой (ОС)**. Часть окружающей среды также может быть выделена как другая система.

В качестве термодинамической системы можно рассматривать только макроскопические тела, т. е. тела, состоящие из огромного количества частиц. Наличие огромного количества частиц в термодинамических системах обуславливает второстепенность механических закономерностей для отдельных частиц и – первичность закономерностей их совокупного движения, которые и являются объектом изучения термодинамики.

Система отделяется от внешней среды материальной или воображаемой ограничивающей поверхностью – **границей системы**, которую называют **контрольной поверхностью**; граница выбирается таким образом, чтобы обеспечить чёткое (однозначное) определение системы. Границам часто приписывают идеализированные свойства, особенно с точки зрения их проницаемости для вещества (атомов или молекул) и движения (энергии).

Если границы системы непроницаемы для атомов и молекул, то система называется **закрытой**. В закрытой системе сохраняется масса вещества, однако объём системы может изменяться, если границы системы подвижны. Например, газ в цилиндре с подвижным поршнем образует закрытую систему переменного объёма.

Если перенос движения (энергии) связан с макроскопическим переносом вещества (атомов или молекул) через границы системы, то система называется **открытой**. Примером открытой системы может служить контрольное пространство цилиндра в момент открытия впускных и выпускных клапанов, когда непрерывно меняется как состав газа (макротела), так и его количество (масса). В случае **открытой системы** на первое место выдвигается не конкретно исследуемое макротело (вещество), а **область пространства**, для которой и составляются соответствующие уравнения сохранения массы и энергии.

Если через границу системы передача движения (энергии) не происходит (ни за счёт переноса вещества, ни за счёт взаимодействия микрочастиц системы на её границе с ОС), т. е., если система совершенно **не взаимодействует с окружающей средой**, то такая система называется **изолированной**. Каждая изолированная система (ИС) является закрытой, но закрытая система может быть и неизолированной.

Метод исследования состояния подвижного элемента вещества (закрытой системы) в гидромеханике принято называть методом Лагранжа, а метод исследования состояния жидких тел, занимающих контрольное пространство (находящихся внутри открытой системы) в тот или иной момент времени – методом Эйлера.

В термодинамике макроскопические тела, входящие в состав системы, по их роли делят на **горячие и холодные тела** (источники тепла, или теплоотдатчики и теплоприёмники), **рабочие тела (РТ)** и **источники работы (ИР)** и **потребители (приёмники) работы (ПР)** (рисунок 3.1).

Горячим телом (источником тепла, теплоотдатчиком) называется тело, имеющее, как правило, наиболее высокую температуру и отдающее своё хаотическое движение (тепло) рабочим телам системы в процессе теплообмена.

Холодным телом (теплоприёмником) называется тело, к которому подводится хаотическое движение (тепло) рабочего тела в процессе теплообмена. В технических системах в качестве холодного тела, как правило, используется окружающая среда – воздух (**атмосфера**) и **вода в открытых водоёмах** (гидросфера).

Рабочим телом является вещество, выполняющее главную роль в тепловой машине – преобразование хаотического движения (тепла), получаемого от горячего тела, в упорядоченное движение поршня (в работу). Для осуществления такого процесса преобразования хаотического движения в упорядоченное рабочее тело должно хорошо расширяться и сжиматься. Этому требованию удовлетворяют **газы и пары: водяной пар, продукты сгорания топлива**, гелий, водород, сжатый воздух и т. п.

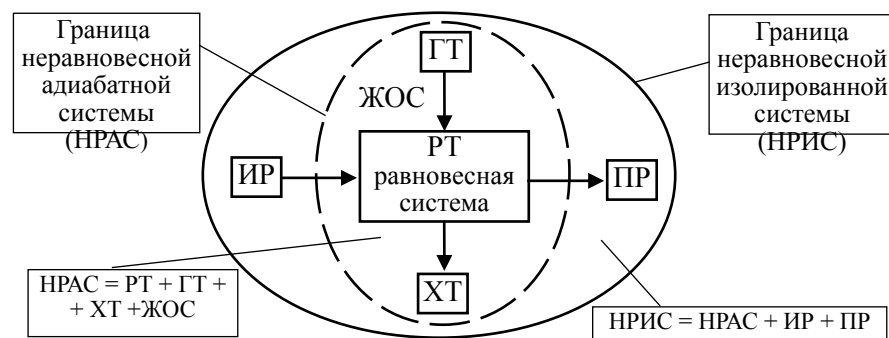


Рисунок 3.1 – К понятию термодинамической системы

В качестве **источников и приёмников работы** (упорядоченного движения) в простейшем случае могут рассматриваться механические системы (**пружина, груз, маховик**), но могут быть и **термодинамические системы**, например, источником работы, необходимой для сжатия рабочего тела в одном цилиндре многоцилиндрового двигателя может быть рабочее тело, совершающее процесс расширения в другом цилиндре, а приёмником работы может быть жидкость в термостате, температура которой повышается только за счёт вращения вертушки (опыт Джоуля).

Источники работы, в отличие от рабочего тела, могут обмениваться с другими телами только работой (упорядоченным движением). Поэтому в качестве источников работы следует рассматривать не все термодинамические системы, а только **адиабатные системы** – системы, которые могут обмениваться с ОС только работой (УД).

Необходимость введения источников работы появляется при рассмотрении второго начала термодинамики. Именно источники (приёмники) работы позволяют накопить работу, совершаемую адиабатной системой при её переходе в равновесное состояние, и вернуть эту адиабатную систему из равновесного в первоначальное неравновесное состояние в случае протекания обратимого процесса [16].

В качестве адиабатных систем (адиабатных источников работы) могут рассматриваться как отдельное рабочее тело, находящееся в равновесном состоянии внутри цилиндра с **адиабатными (теплоизолирующими) стенками**, так и неравновесная система, состоящая из РТ, ГТ, ХТ и так называемой «жидкой окружающей среды» (ЖОС), под которой понимают атмосферу и гидросферу (см. рис. 3.1).

Чаще всего под термином «**система**» следует понимать **рабочее тело**, например, газ в цилиндре двигателя. Все остальные тела образуют окружающую среду. Атмосферу

и гидросферу можно назвать «жидкой окружающей средой» (ЖОС). Тогда состав ОС для РТ можно представить в виде (см. рис. 3.1)

$$ОС = ЖОС + ГТ + ХТ + ИР + ПР.$$

Под **расширенной (обобщённой)** системой будем понимать **неравновесную адиабатную систему (НРАС)**, состоящую из **рабочего тела, источников тепла и жидкой окружающей среды**:

$$НРАС = РТ + ЖОС + ГТ + ХТ.$$

Неравновесная адиабатная система совместно с источниками (приёмниками) работы образуют **изолированную систему**:

$$ИС = НРАС + ИР.$$

На рисунке 3.1 граница НРАС обозначена пунктирной линией, а граница ИС – сплошной линией.

Состояние термодинамической системы, параметры состояния. Термодинамическое состояние системы – это состояние хаотического движения всей совокупности микрочастиц системы.

Задать термодинамическое состояние тела – значит указать скорости и положения всех микрочастиц тела. Что практически осуществить невозможно, так как число параметров состояния будет чрезвычайно велико. Так, для задания состояния воздуха объёмом 1 см^3 потребуется $3 \cdot 27 \cdot 10^{19}$ функций (микропараметров) от времени и координат молекул, содержащихся в этом объёме [18].

Макроскопические величины, однозначно характеризующие термодинамическое состояние тела (состояние хаотического движения микрочастиц системы), называются **параметрами состояния (макропараметрами)**, так как они характеризуют состояние всего тела в целом). Макропараметры отражают собой некоторое усреднённое состояние сложной молекулярной системы. Поэтому число таких параметров небольшое. Например, для описания состояния газа требуется всего три параметра – давление, температура и плотность.

Параметры состояния подразделяются на **интенсивные и экстенсивные, термические и калорические**.

Интенсивными называются величины (параметры состояния), значения которых **не зависят от того, сколько вещества в системе** (следовательно, они характеризуют состояние движения отдельных частиц или неизменных порций частиц системы). Например, плотность ρ , давление p и температура T системы не изменяются, если систему разделить на несколько частей.

Экстенсивными или **аддитивными** (суммируемыми) называются величины, значения которых **зависят от запаса (количества) вещества** в системе (следовательно, они характеризуют состояние движения всех частиц системы или её отдельных частей). Например, масса m (внутренняя энергия U , энтропия S) системы складывается из масс отдельных частей системы.

К интенсивным параметрам можно отнести и величины, получаемые путём деления экстенсивных величин на массу или количество вещества. Следовательно, к **интенсивным** величинам следует отнести все **удельные** (удельная внутренняя энергия u , энтальпия h и энтропия s) и **молярные** (молярная внутренняя энергия U_μ , энтальпия H_μ и энтропия S_μ) величины, характеризующие состояние движения неизменных порций микрочастиц, содержащихся в телах единичной массы (1 кг), или равных числу Авогадро.

Калорическими называют величины, в состав единицы которых входит единица энергии – джоуль (калория). Такими величинами являются сама **энергия**, **теплота** (единица которой называлась раньше *калорией* – отсюда и название *калорический*), **теплёмкость** и др.

К **термическим** параметрам относятся основные величины (параметры) термодинамической системы, поддающиеся непосредственному измерению простыми техническими средствами, – **давление, температура и удельный объём**.

Состояние, в которое переходит изолированная система за достаточно длительный промежуток времени, называется **равновесным состоянием**. Термодинамическое равновесие может быть охарактеризовано как динамическое равновесие. Например, динамическое равновесие наступает в закрытом сосуде между парами и жидкостью, когда жидкость испаряется, а пар конденсируется в равных количествах. Следовательно, при достижении **равновесного** состояния в системе отсутствуют результирующие потоки переноса вещества и движения (энергии), т. е. **отсутствует термодинамическое взаимодействие** между частями изолированной системы.

С понятием равновесное состояние тесно связано понятие «однородное состояние», когда во всех точках системы соответствующие параметры имеют одинаковые значения. Следовательно, понятие «**равновесное состояние**» **шире** понятия «**однородное состояние**», так как при наличии перегородок или гравитационного поля состояние системы может быть равновесным, но не однородным.

Тем не менее, в термодинамике в основном под **равновесным** состоянием **понимается однородное** состояние, так как чаще всего исследуется состояние отдельного тела сравнительно небольших размеров (рабочего тела). Если же в качестве системы берётся столб воздуха высотой несколько километров, то такую равновесную систему уже нельзя считать однородной, так как перепады давления и температуры по высоте получаются значительными. Только для описания однородных (равновесных) состояний достаточно нескольких параметров, характеризующих состояние системы. Поэтому **в классической термодинамике ограничиваются описанием однородных (равновесных) состояний и переходов системы из одного равновесного состояния в другое**.

Система называется **гомогенной**, если её химический **состав и физические свойства** в пределах границ системы всюду **одинаковы**. В гомогенных системах свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому. Частным случаем гомогенных систем является физически однородные системы (смеси различных газов и растворы). **Отдельные гомогенные области** системы называются по Гиббсу **фазами**. Гомогенная система состоит, таким образом, из единственной фазы.

Система из двух или более фаз (гомогенных областей) называется **гетерогенной**. На границах фаз свойства системы изменяются скачкообразно. Например, сосуд, наполненный водой и водяным паром, является гетерогенной двухфазной системой. Хотя здесь химический состав во всей системе одинаков, плотность и другие физические свойства воды (жидкой фазы) существенно отличаются от свойств водяного пара. Нельзя путать и отождествлять агрегатное состояние с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре – твёрдое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз – неограниченное число. Так, в жидком состоянии в равновесии может находиться несколько фаз, например, вода и масло, керосин и вода и др.

В большинстве случаев система в термодинамическом равновесии должна быть также гомогенной. Гетерогенная система при определённых условиях также может быть в состоянии равновесия. Например, для воды, водяного пара и льда – система из трёх фаз – имеется единственное равновесное состояние, называемое **тройной точкой воды**.

Квазистатический (квазиравновесный) процесс. Термодинамика изучает не только состояния систем, обусловленные хаотической формой движения (ХФД), но и взаимопреобразования хаотической и упорядоченной форм движения, т. е. термодинамические процессы.

Термодинамическим процессом называется последовательность взаимосвязанных изменений состояния системы. Процессы (изменения состояния системы), протекающие бесконечно медленно – так, что система всё время находится в равновесном состоянии, называются **квазистатическими** (почти неизменными во времени), или **квазиравновесными** (почти равновесными), сокращённо – равновесными. Для квазиравновесного процесса относительный перепад значений величин по длине системы должен быть малым: $\Delta p / p \ll 1$; $\Delta T / T \ll 1$. Как показывает опыт для большинства поршневых машин (кроме двухтактных) это условие равновесности выполняется.

Условие медленности протекания процесса – **условие квазистатичности процесса** – является основным условием **внутренней равновесности**. Концепция внутренней равновесности позволяет во многих случаях однозначно охарактеризовать состояние всей системы заданием только одного значения соответствующего параметра и изобразить это состояние графически.

Локальная равновесность. Во многих случаях в рассматриваемых телах (системах) имеется такое распределение значений параметров (давления, температуры, плотности и т. п.), когда их перепадом по длине системы по сравнению со средним значением во всей системе пренебречь нельзя. О таких системах говорят, что они находятся в неравновесном (неоднородном) состоянии. К таким системам относятся, например, газ в цилиндре двухтактного двигателя с щелевой продувкой, поток жидкости (газа) в канале, твёрдое тело, неравномерно нагретое по длине, и др.

Для того чтобы к системам с неоднородным состоянием можно было применять методы равновесной термодинамики, их разбивают на совокупность отдельных частей (**подсистем, локальных систем**) достаточно малых размеров (элементарных). Размеры таких подсистем должны быть такими, чтобы, с одной стороны, можно было пренебречь этими размерами и перепадами значений соответствующих величин по длине подсистемы по сравнению с характерными размерами всей системы (например, диаметром трубы, толщиной пластины и т. п.) и средними значениями соответствующих величин в этих подсистемах, а с другой стороны, они должны быть **макроскопически малыми**, т. е. должны быть значительно больше длины свободного пробега микрочастиц, образующих эти подсистемы, чтобы обеспечить статистические закономерности, свойственные достаточно большому числу микрочастиц, образующих подсистему.

В качестве таких подсистем могут рассматриваться малые элементы подвижной среды (в гидромеханике их называют “жидкими частицами”, “микрочастицами”, или просто “частицами”) или малые области пространства, ограниченные контрольными поверхностями, в жидких или твёрдых телах. Для таких **локально равновесных систем** справедливы все законы равновесной термодинамики (в частности, **состояния** таких подсистем и **процессы**, протекающие в них, **можно изображать графически**).

Таким образом, введение локальной равновесности позволяет распространить методы равновесной термодинамики на неравновесные системы, под неравновесностью которых понимается отсутствие внешней равновесности между отдельными частями системы, каждая из которых сама по себе находится во внутренне равновесном состоянии. Примером такой неравновесной системы является изолированная система, изображённая на рисунке 3.1, каждая часть которой (РТ, ГТ, ХТ, ЖОС) находится в локальной равновесности (во внутренне равновесном состоянии).

3.2 Термические параметры состояния

К термическим параметрам состояния, как уже отмечалось, относятся **удельный объём** (плотность), **давление** и **температура**.

Удельным объёмом называется отношение объёма однородного вещества к его массе ($\text{м}^3/\text{кг}$)

$$v = V / m, \quad (3.1)$$

Удельный объём **численно** равен объёму, занимаемому веществом единичной массы.

Плотность – величина, определяемая для однородного вещества отношением массы тела к его объёму ($\text{кг}/\text{м}^3$)

$$\rho = m / V \quad (3.2)$$

Плотность **численно** равна массе вещества, заключённого в единице объёма.

Между удельным объёмом и плотностью существует однозначная связь

$$v = 1 / \rho \quad (3.3)$$

При рассмотрении течения несжимаемой жидкости часто применяется понятие объёмного (удельного) веса. Под **объёмным весом** понимается отношение веса однородного вещества к его объёму ($\text{Н}/\text{м}^3$)

$$\gamma = G / V = mg / V = \rho g, \quad (3.4)$$

где $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$ – ускорение свободного падения.

Давление – величина, равная отношению элементарной силы, действующей на элемент поверхности нормально к ней, к элементарной площади этого элемента $p = \delta F / \delta A_{\perp}$.

При равномерном распределении силы F по поверхности площадью A , расположенной нормально к силе, давление выражается формулой

$$p = F / A \quad (3.5)$$

Единица давления СИ: $[p] = [F] / [A] = 1 \text{ Н} / 1 \text{ м}^2 = 1 \text{ Па}$.

Единице давления СИ присвоено специальное наименование **паскаль** (Па) в честь французского математика Блеза Луи Паскаля (1623–1662).

Давление 1 Па очень маленькая величина и для практического пользования используется внесистемная единица бар: **1 бар = 10^5 Па = 0,1 МПа**.

В технической литературе прошлых лет издания, а также при проведении измерений использовались (и до сих пор используются, хотя не рекомендуются) в качестве единицы давления **техническая атмосфера** (единица системы МКГСС) и внесистемные единицы: **бар**, **физическая атмосфера** (атмосфера физическая), **мм рт. ст** и **мм вод. ст** (с помощью последних измеренное давление сравнивают с давлением столба жидкости – воды, ртути, спирта).

Связь между различными единицами давления следующая:

$$\begin{aligned} 1 \text{ атмосфера техническая} &= 1 \text{ ат} = 1 \text{ кгс}/\text{см}^2 = 0,981 \cdot 10^5 \text{ Па} = \\ &= 735,6 \text{ мм рт. ст} = 10 \text{ м вод. ст}; \quad 1 \text{ ат} \approx 0,1 \text{ МПа} = 10^5 \text{ Па}; \\ 1 \text{ атмосфера физическая} &= 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст} = 101\,325 \text{ Па} = \\ &= 1,033 \text{ ат} = 10,33 \text{ м вод.ст}; \\ 1 \text{ мм вод. ст} &= 9,81 \text{ Па}; \quad 1 \text{ мм рт. ст} = 133,322 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Различают **абсолютное** давление p (в дальнейшем – просто **давление**), **барометрическое** или **атмосферное** давление $p_6 = p_a$, измеряемое барометром, **избыточное** давление p_n , измеряемое манометром, и **разрежение** p_p (не следует применять термин «вакуум» вместо разрежения, т. к. вакуум не является физической величиной), измеряемое вакуумметром.

Термодинамическое (абсолютное) давление газа в сосуде

$$p \equiv p_{\text{абс}} = p_{\text{ат}} + p_{\text{изб}}.$$

Избыточным давлением называется разность между давлением газа в сосуде и атмосферным давлением:

$$p_{\text{и}} = p - p_{\text{а}}. \quad (3.6)$$

Если давление в сосуде меньше атмосферного, то разность между атмосферным давлением и давлением в сосуде называется **разрежением**:

$$p_{\text{р}} = p_{\text{а}} - p. \quad (3.7)$$

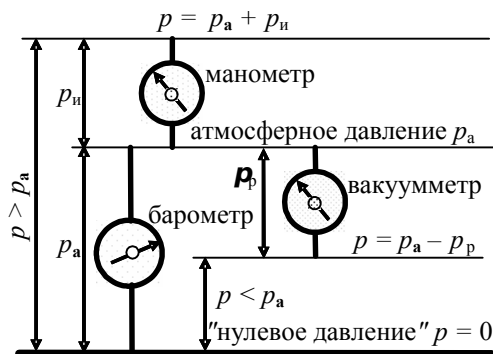


Рисунок 3.2 – Графическая интерпретация видов давления

между рассмотренными видами давлений, а на рисунке 3.3 показаны способы их измерения.

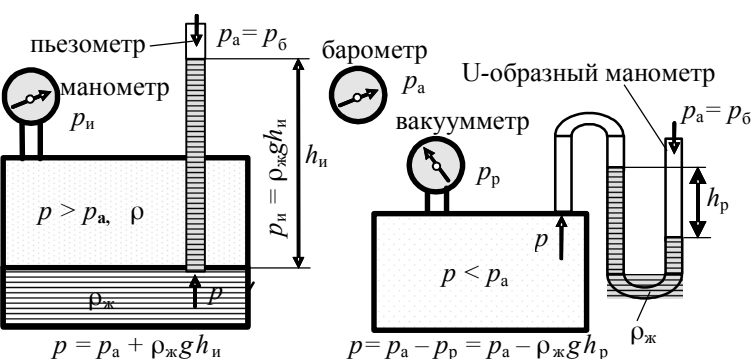


Рисунок 3.3 – Способы измерения давления

Температура. Температура характеризует степень нагретости тела (интенсивность хаотического, теплового движения микрочастиц тела). Непосредственно измерить температуру пока не удаётся. Однако с изменением температуры изменяются многие **свойства тел**, которые относительно легко **измерить**, например, **объём, давление, электрическое сопротивление** и другие.¹

Первый современный термометр был описан в 1724 г. немецким физиком Д. Фаренгейтом (1686–1736). Интервал от точки таяния льда до точки кипения воды по шкале Фаренгейта равен 180°. Применяют термометры со шкалой Фаренгейта в англоязычных странах (Великобритания, США, Канада и др.). Читая английские книги, не следует удивляться, что температура ребёнка 98° не вызывает тревоги у матери.

В 1742 году шведский физик А. Цельсий (1701–1744) разделил интервал между температурами плавления льда и кипения воды на 100 частей. Эта шкала получила название стоградусной термодинамической температурной шкалы или шкалы Цельсия.

¹ Как уже отмечалось в главе 1, наименования физических величин – количественных характеристик свойств тел – могут совпадать с наименованиями самих **свойств**, которые и **измеряются** в опытах.

Жидкостные термометры, заполненные ртутью или этиловым спиртом, а при низких температурах – пентаном, применяют и в настоящее время, несмотря на присущие им недостатки, связанные с зависимостью их показаний от свойств термометрического вещества (с зависимостью температурного коэффициента объёмного расширения от температуры).

Особое место занимают **газовые термометры**, в которых термометрическим веществом являются газы (азот, водород, гелий) при малых давлениях. Принцип действия газовых термометров основан на линейной зависимости объёма газа от температуры при постоянном давлении, устанавливаемой законом Гей-Люссака

$$V = V_0(1 + \beta T_C), \quad (3.8)$$

где V_0 – объём при температуре Цельсия $T_C = 0^\circ\text{C}$;

$\beta = 1/273,15 \text{ K}^{-1} = 0,003661 \text{ K}^{-1}$ – температурный коэффициент объёмного расширения газа при постоянном давлении, остающийся практически постоянным в большом интервале температур при малом давлении для многих газов.

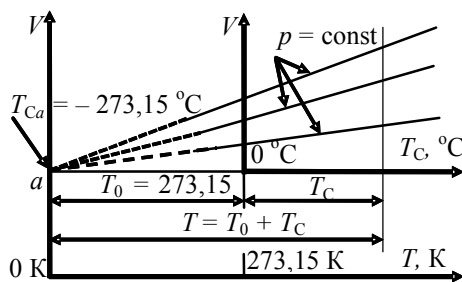


Рисунок 3.4 – Температурные шкалы Цельсия и Кельвина

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется изобарным. Для газа такой процесс для различных давлений в соответствии с зависимостью (3.8) изобразится прямыми линиями в диаграмме $T_C - V$ (рис. 3.4). Все изобары пересекают ось T_C в одной и той же точке a , определяемой из условия $V_a = 0$ или

$$1 + \beta T_{Ca} = 0, \text{ откуда } T_{Ca} = -1/\beta = -273,15^\circ\text{C}.$$

Сместив начало отсчёта температур в эту точку, мы перейдём от шкалы температур по Цельсию к другой температурной шкале, которая назы-

вается **абсолютной термодинамической шкалой**¹ или **шкалой Кельвина**; единица температуры в этой шкале получила наименование **кельвин** (К) в честь английского физика В.Томсона (1824–1907), который первым в 1848 году предложил отсчитывать температуру от абсолютного нуля (шкалу Кельвина)².

Связь между температурой по шкале Кельвина T (в дальнейшем **термодинамической температурой**, т. к. она имеет глубокий физический смысл, связанный с движением отдельных молекул) и температурой T_C по шкале Цельсия (в дальнейшем **температурой Цельсия**) устанавливается соотношением (см. рис. 3.4)

$$T = T_C + 1/\beta = T_C + 273,15 \text{ K} = T_C + T_0 = t + T_0, \quad (3.9)$$

где T – термодинамическая температура (температура Кельвина), К;

$t = T_C$ – температура Цельсия, $^\circ\text{C}$;

$T_0 = 273,15 \text{ K}$ – термодинамическая температура таяния льда.

Таким образом, шкалы Кельвина и Цельсия просто смещены друг относительно друга (температура Цельсия равна разности температур Кельвина):

$$T_C \equiv t = T - T_0.$$

¹Если при нуле температурной шкалы термометрическая величина обращается в нуль (в данном случае объём газа V_a), то такая шкала называется **абсолютной шкалой**, а температура, отсчитанная по такой шкале, называется **абсолютной температурой** (в настоящее время эту температуру принято называть **термодинамической температурой**).

² В 1892 году Вильяму Томсону был присвоен титул **лорда Кельвина** (по имени реки Кельвин, протекающей вблизи университета в г. Глазго, где он преподавал) за научные заслуги при разработке первого трансатлантического кабеля (1856–1865).

Единицы температур Цельсия и Кельвина равны по значению, так как характеризуют одну и ту же порцию измеряемого свойства (как будет показано далее – интенсивность хаотического движения отдельных молекул газа):

$$[T_C] = 1^\circ\text{C} = [T] = 1\text{ K}, \quad (3.10)$$

следовательно, термины «градус Цельсия» и «кельвин» являются синонимичными наименованиями одной и той же порции измеряемого свойства.¹ Поэтому разность температур (температурный интервал) может выражаться как в кельвинах, так и в градусах Цельсия (см. рис. 3.4):

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \Delta T_C = T_{C_2} - T_{C_1} = 117^\circ\text{C} = T_2 - T_1 = 117\text{ K} = \Delta T. \quad (3.11)$$

Для лучшего понимания сказанного можно провести аналогию между термодинамическим (абсолютным) давлением p и термодинамической (абсолютной) температурой T , между атмосферным давлением p_a и температурой таяния льда T_0 , избыточным давлением p_n и температурой Цельсия T_C . Данные величины имеют аналогичную математическую

$$\begin{aligned} p &= p_a + p_n; \\ T &= T_0 + T_C. \end{aligned}$$

и графическую связь (рис. 3.5).

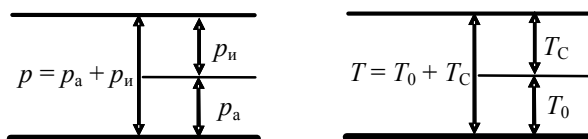


Рисунок 3.5 – Аналогия между термодинамическими температурами и давлениями

Если температурный интервал между точкой плавления льда и кипения воды принять **равным 180**, как в **шкале Фаренгейта**, то связь между температурой T_R по ещё одной **абсолютной температурной шкале (шкале Ренкина²)** и температурой T_F по шкале Фаренгейта устанавливается соотношением:

$$T_R = T_F + 459,67. \quad (3.12)$$

Соотношения между различными видами температур, выраженных в кельвинах (T , K), в градусах Цельсия (T_C , $^\circ\text{C}$), в градусах Фаренгейта (T_F , $^\circ\text{F}$) и в градусах Ренкина (T_R , $^\circ\text{R}$), и единицами этих температур таковы:

$$\begin{aligned} t &= T_C = T - 273,15 = (T_F - 32)/1,8 = T_R/1,8 - 273,15; \\ T &= t + 273,15 = T_C + 273,15 = T_F/1,8 + 255,372 = T_R/1,8; \\ [T_C] &= 1^\circ\text{C} = [T] = 1\text{ K} = 1,8[T_F] = 1,8^\circ\text{F} = 1,8[T_R] = 1,8^\circ\text{R}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Шкала Кельвина просуществовала в качестве международной до 1954 г., когда она была отменена. Основные причины отмены: шкала основана на двух реперных точках (плавления льда и кипения воды). Взамен отменённой шкалы конференция приняла **абсолютную термодинамическую шкалу**, которая определяется с помощью **одной реперной точки – тройной точки воды** (вторая точка – точка абсолютного нуля — 0 K).

¹ Похожее положение раньше было с давлением, когда единица давления имела различные наименования в зависимости от вида давления: **ата** (атмосфера абсолютная) для абсолютного давления; **ати** (атмосфера избыточная) – избыточного давления. Затем был выбран единый термин для единицы давления – паскаль. Аналогичным образом следует выбрать единый термин для наименования единицы термодинамической температуры и температуры Цельсия, а виды температур различать по их наименованиям.

² По имени шотландского физика Дж. Ренкина (1820–1872), правильное Ранкина, впервые предложившего эту шкалу.

Под **тройной точкой воды** понимается такая точка на диаграмме состояния, в которой жидкое, твёрдое и газообразное агрегатные состояния воды одновременно находятся в равновесии друг с другом. Параметры тройной точки воды: давление **611 Па**, температура 273,16 К (**0,01 °C**).

Нижней границей шкалы является температура абсолютного нуля (практически недостижимая, сейчас получены низкие температуры порядка 10^{-8} К). Единица температуры по термодинамической температурной шкале получила название кельвин (К). **Кельвин равен 1/273,16 части термодинамической температуры тройной точки воды.**

Молекулярный смысл температуры. Согласно кинетической теории газов средняя кинетическая энергия молекулы $E_{к,м}$ и температура газа связаны соотношением [18]

$$E_{к,м} = \frac{j}{2} k_B T, \quad (3.14)$$

где j – число степеней свободы, зависящее от числа атомов в молекуле;
 k_B – постоянная Больцмана.

Если разделить кинетическую энергию молекулы на числовое значение температуры $\{T\}$, то получим *единичную кинетическую энергию* молекулы – *энергию молекулы при единичной температуре* (при $T = 1$ К) $E_{к,м}^1 \equiv (E_{к,м})_{T=1K} = E_{к,м} / \{T\} = (j k_B / 2) [T] = (j k_B / 2) \cdot 1K$.

$$\text{Отсюда} \quad \{T\} = E_{к,м} / E_{к,м}^1$$

и физический смысл температуры – числовое значение температуры равно **относительной КЭ молекул**, т. е. *температура показывает во сколько раз кинетическая энергия молекулы газа в данном состоянии отличается от кинетической энергии молекулы при единичной температуре, принятой за основу (1 К)*. Если представить энергию молекулы при единичной температуре в виде энергетического кубика, то температура (числовое значение) будет показывать число таких энергетических кубиков, составляющих энергию молекулы при этой температуре. Таким образом, температура T позволяет сравнить малые энергии молекул и их изменения (для одноатомного газа $j = 3$ и $E_{к,м}^1 = 2,070987 \cdot 10^{-23}$ Дж) в виде конечных значений, удобных для практики.

3.3 Уравнение состояния идеального газа

Количество вещества. Количество (совокупность) частиц (структурных единиц, элементов – атомов, молекул, ионов и т. п.), содержащихся в теле, характеризуется **числом частиц** N , которое не имеет собственной единицы. Число частиц N – величина, имеющая большое числовое значение даже для тел малой массы (например, водород массой 2 г содержит число молекул порядка 10^{23}) и поэтому она мало пригодна для практических расчетов изменения запаса вещества в системе. В связи с этим возникла необходимость задавать количество частиц системы не числом отдельных частиц N , а числом укрупнённых порций таких частиц $\{U\}$.

В качестве такой укрупнённой порции частиц принято брать **число атомов**, содержащихся в **порции** изотопа **углерода** ^{12}C массой 0,012 кг (**12 г**). Это число частиц можно получить, если разделить массу m этой порции углерода на массу одного атома углерода $m(^{12}\text{C}) = 1,9926482 \cdot 10^{-26}$ кг – по данным на 1987 год [ГСССД 1-87],

$$N_A = m / m(^{12}\text{C}) = 0,012 \text{ кг} / 1,9926482 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 6,0221367 \cdot 10^{23}. \quad (3.15)$$

Этому числу частиц было присвоено наименование «**число Авогадро**» в честь итальянского физика **Амедео Авогадро** (1776–1856), сформулировавшего в 1811 г. закон (закон Авогадро), согласно которому в равных объёмах различных газов при

одинаковых условиях содержится одинаковое количество *молекул*¹.

Порция вещества, соответствующая числу частиц $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$, названа **молем** (моль), а физическая величина, характеризующая запас (количество) вещества в таких укрупнённых порциях, – **количеством вещества** μ , **единичное значение** которого $[\mu]$ в СИ так же названо **молем**.

Числовое значение количества вещества $\{\mu\}$ есть не что иное, как **относительное число частиц** – число укрупнённых порций частиц (молей), содержащихся в данном теле,

$$\{\mu\} = N / N_A. \quad (3.16)$$

Именно так и следует пояснять смысл этой величины.

Если в уравнении (3.16) числовое значение количества вещества в соответствии с выражением (2.1) представить в виде $\{\mu\} = \mu / [\mu]$, то можно установить связь между числом частиц N и количеством вещества μ :

$$N = N_A \{\mu\} = N_A \mu / [\mu] = k_A \mu, \quad (3.17)$$

где $k_A = N_A / [\mu] = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – **постоянная Авогадро**², равная отношению **числа Авогадро** N_A к единице количества вещества $[\mu] = 1 \text{ моль}$.

Из выражения (3.17) так же следует, что постоянная Авогадро равна молярному числу частиц

$$k_A \equiv N_\mu = N / \mu.$$

Заметим, что если число Авогадро есть постоянная величина ($N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$), то числовое значение постоянной Авогадро зависит от единицы количества вещества, например, для 1 кмоль $k_A = 6,0221367 \cdot 10^{26}$, т. е в 1000 раз больше числа Авогадро.

Исходя из (3.17), получаем следующее уравнение связи для **количества вещества**:

$$\mu = N / k_A; \quad [\mu] = 1 \text{ моль}. \quad (3.18)$$

Следовательно, **количество вещества** – *физическая величина, характеризующая количество частиц* (структурных единиц, элементов) системы *в укрупнённых порциях этих частиц – молях*.

Единицей количества вещества является **моль** – одна из основных единиц СИ, – определяемый как количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов (такую порцию частиц), сколько содержится **атомов в изотопе углерода ^{12}C массой 0,012 кг**.

С точки зрения современной физики термин «**количество вещества**» является довольно расплывчатым (многозначным) термином, что затрудняет понимание самой величины, именуемой таким термином. Учитывая широкое применение **молярных** величин, получаемых от деления какой-либо величины на количество вещества (например, молярный объём, молярная масса, молярная теплоёмкость и т. п.), то целесообразно эту величину назвать «**молярность вещества**», или просто **молярность**³ (термин мольность не подходит, так как происходит от наименования единицы физической величины моль).

Молярная масса. Отношение массы вещества к количеству вещества (молярности) называется молярной массой (кг/моль)

¹ Несмотря на то, что Авогадро ввёл новое для науки понятие “**молекула**” (от греч. – массочка) в 1811 году, только на химическом конгрессе 1860 года была принята резолюция, закрепляющая различные понятия атома и молекулы.

² В настоящее время **постоянную Авогадро** обозначают символом N_A , в основу которого положен символ N , используемый для обозначения числа частиц, что даёт основание, как это иногда встречается, **постоянную Авогадро**, имеющую единицу моль^{-1} , называть **числом Авогадро**, не имеющим обозначения своей единицы. Чтобы избежать такой путаницы, **постоянную Авогадро** рекомендуется обозначать символом k_A (по аналогии с обозначением постоянной **Больцмана** k_B), а число Авогадро – N_A .

³ Раньше термин “**молярность**” использовался для наименования величин, получаемых от деления количества вещества растворённого вещества (количества растворённого вещества) к объёму раствора. В настоящее время эту величину называют “**молярная концентрация вещества**”, или “**концентрация количества вещества**”.

$$M = m / \mu. \quad (3.19)$$

Рекомендуемые дольные единицы молярной массы – г/моль и кг/кмоль.

Значение молярной массы вещества, выраженной в г/моль или кг/кмоль, численно равно относительной молекулярной массе вещества, определяемой по таблице Д. И. Менделеева: $\{M\} = M_r$. Например, $M_{H_2} = 2,0158 \text{ г/моль} = 2,0158 \text{ кг/кмоль}$. Молярная масса численно равна массе молекул, число которых равно числу Авогадро, $\{M\} = \{m \cdot N_A\}$, если в качестве единицы молярной массы берётся г/моль или кг/кмоль.

Молярный объём. Отношение объёма однородного вещества к количеству вещества (молярности) называется молярным объёмом ($\text{м}^3/\text{моль}$)

$$V_\mu = V / \mu, \quad (3.20)$$

Молярный объём разрежённого газа при **нормальных физических условиях** (НФУ): $T_0 = 273,15 \text{ К}$ (0°C) и $p_0 = 101\,325 \text{ Па}$ равен (по данным на 1986 год) $V_{\mu 0} = 22,4141 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 22,4141 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ [27].

Газовые постоянные. Путём объединения (обобщения) газовых законов Гей-Люссака и Бойля-Мариотта можно получить следующее соотношение

$$pV/T = \text{const} = R_{\text{тела}}; \quad [R_{\text{тела}}] = 1 \text{ Дж/К}, \quad (3.21)$$

из которого следует, что для данного количества (данной массы) газа при малых давлениях отношение произведения давления на объём к термодинамической температуре есть величина постоянная. Эту постоянную величину, поскольку она относится ко всему телу (системе), назовём **газовой постоянной тела** (газообразного тела) и обозначим $R_{\text{тела}}$.

Отношение газовой постоянной тела к массе газа называется **удельной газовой постоянной**, Дж/(кг · К),

$$R = R_{\text{тела}} / m. \quad (3.22)$$

Отношение газовой постоянной тела к количеству вещества (молярности) газа называется молярной (универсальной) газовой постоянной, Дж/(моль · К),

$$R_\mu = R_{\text{тела}} / \mu. \quad (3.23)$$

Решая совместно уравнения (3.20), (3.21) и (3.23), можно выразить молярную газовую постоянную через параметры состояния и вычислить её значение по соответствующим значениям параметров состояния, например, для значений параметров состояния при нормальных физических условиях (по данным на 1986 г) [27]

$$\begin{aligned} R_\mu &= p_0 V_{\mu 0} / T_0 = 101\,325 \cdot 22,4141 \cdot 10^{-3} / 273,15 = \\ &= 8,314\,51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = \mathbf{8314,51 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Поскольку молярный объём $V_{\mu 0}$ при НФУ для всех разрежённых газов имеет одинаковое значение, то и **молярная** газовая постоянная R_μ для всех газов также имеет одинаковое значение. Это дало основание называть эту газовую постоянную **универсальной** газовой постоянной. Однако этот термин не соответствует уравнению связи (3.23) для молярной газовой постоянной и поэтому считается устаревшим.

Решая совместно уравнения (3.22), (3.23) и (3.19), можно установить связь между удельной и молярной газовыми постоянными

$$R = R_{\text{тела}} / m = R_\mu \mu / m = R_\mu / M. \quad (3.24)$$

Используя это соотношение, определим в качестве примера удельную газовую постоянную водорода ($M_{H_2} = 2,0158 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$)

$$R_{H_2} = 8,31451 / 2,0158 \cdot 10^{-3} = 4124,670 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Удельная газовая постоянная **водяного пара** ($M_{H_2O} = M_{H_2} + M_O = 2,0158 + 15,9994 = 18,0152 \text{ кг/кмоль}$) в соответствии с (3.24)

$$R_{H_2O} = 8314,51 / 18,0152 = 461,5275 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

3.3 Уравнение состояния идеального газа

Для сравнения удельная газовая постоянная **воздуха** $R_{\text{воз}} \cong 287 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Отношение газовой постоянной тела к числу молекул газа можно назвать **молекулярной газовой постоянной**

$$R_N = R_{\text{тела}}/N, \quad [R_N] = 1 \text{ Дж/К}. \quad (3.25)$$

Молекулярная газовая постоянная определяет «долю» газовой постоянной тела, приходящуюся на одну молекулу.

Если $R_{\text{тела}}$ выразить с помощью (3.23) через молярную газовую постоянную, то с учётом (3.17) получим

$$R_N = R_{\mu} \mu / N = R_{\mu} / k_A = k_B. \quad (3.26)$$

Отношение двух констант даёт новую константу, которую принято называть **постоянной Больцмана**

$$k_B = R_{\mu} / k_A = 8,31451/6,0221367 \cdot 10^{23} = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Следовательно, в соответствии с выражением (3.26), **постоянная Больцмана** есть не что иное, как **молекулярная газовая постоянная**, определяемая отношением **газовой постоянной тела к числу молекул газа** (3.25).

Разновидности записи уравнения состояния идеального газа. Уравнение, выражающее связь между параметрами равновесного состояния термодинамической системы или локально равновесных её частей, $F(p, V, T) = 0$ называется уравнением состояния.

В связи с данным определением уравнение (3.21) $pV/T = R_{\text{тела}}$ является уравнением состояния идеального газа. С учётом введённых газовых постоянных это уравнение можно записать в следующих видах:

$$\text{– через газовую постоянную тела } R_{\text{тела}} \quad pV = R_{\text{тела}} T; \quad (3.27)$$

$$\text{– через удельную газовую постоянную } R \text{ (виды уравнения Клапейрона):}$$

$$\text{для газа объёмом } V \quad pV = mRT; \quad (3.28)$$

$$\text{для удельного объёма } v \quad pv = RT$$

$$(3.29)$$

$$\text{и для плотности } \rho$$

$$(3.30) \quad p = \rho RT;$$

$$\text{– через молярную газовую постоянную } R_{\mu} \text{ (виды уравнения Менделеева):}$$

$$\text{для газа массой } m \quad pV = m \frac{R_{\mu}}{M} T; \quad (3.31)$$

$$\text{для количества вещества (молярности) } \mu \quad pV = \mu R_{\mu} T; \quad (3.32)$$

$$\text{для молярного объёма } V_{\mu} \quad pV_{\mu} = R_{\mu} T; \quad (3.33)$$

$$\text{– через молекулярную газовую постоянную } R_N, \text{ или через постоянную Больцмана } k_B$$

$$\text{для числа молекул } N \quad pV = N R_N T = N k_B T \quad (3.34)$$

$$\text{и для концентрации частиц } N_V \quad p = N_V R_N T = N_V k_B T. \quad (3.35)$$

Молекулярный смысл газовых постоянных. Исследуя на максимум функцию распределения Максвелла, в курсах физики получают следующее выражение для наиболее вероятной скорости¹ поступательного движения молекул [18]:

$$c_{\text{вер}} = \sqrt{2k_B T / m_m}, \quad (3.36)$$

где m_m – масса молекулы.

Откуда можно найти **наиболее вероятную КЭ поступательного** движения отдельной молекулы при температуре T

$$E_{\text{вер}} = E_{\text{вер.пост}} = m_m c_{\text{вер}}^2 / 2 = k_B T. \quad (3.37)$$

¹Наиболее часто встречающейся скорости молекул (около этой скорости группируются скорости наибольшего числа молекул газа).

Разделив обе части этого выражения на температуру T , получим

$$k_B = E_{\text{вер}} / T = E_{\text{вер}}^1 / 1 \text{ К} = E_{\text{вер}}^1 / [T], \quad (3.38)$$

где
$$E_{\text{вер}}^1 = (E_{\text{вер}})_{T=1 \text{ К}} = k_B \cdot (1 \text{ К}) = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \quad (3.39)$$

– наиболее вероятная единичная *по температуре*, т. е. взятая при единичной температуре $T = 1 \text{ К}$, кинетическая энергия поступательного движения молекулы.

Из выражения (3.38) можно дать такой физический смысл постоянной Больцмана k_B : *постоянная Больцмана численно равна наиболее вероятной КЭ поступательного движения одной молекулы при температуре 1 К, или 1 / 273,16 части наиболее вероятной КЭ поступательного движения отдельной молекулы идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии с водой в тройной точке (короче, постоянная Больцмана численно равна единичной по температуре наиболее вероятной кинетической энергии отдельной молекулы).*

Учитывая пропорциональную связь между газовыми постоянными и числом частиц N , нетрудно дать молекулярную интерпретацию этих газовых постоянных.

Согласно выражениям (3.25) и (3.38) **газовая постоянная тела**

$$R_{\text{тела}} = R_N \cdot N = k_B N = N E_{\text{вер}}^1 / (1 \text{ К}) = N E_{\text{вер}}^1 / [T] \quad (3.40)$$

численно равна наиболее вероятной КЭ всех молекул тела при температуре 1 К. Поскольку число частиц N в различных телах различно, то и газовые постоянные для различных тел будут различными.

Если газовую постоянную тела в (3.40) умножить на температуру T , то с учётом (3.37) получим

$$R_{\text{тела}} T = k_B N T = N E_{\text{вер}} \quad (3.41)$$

Откуда следует, что **произведение** газовой постоянной тела на температуру, **входящее** в правую часть уравнения состояния (3.27), есть не что иное, как наиболее вероятная КЭ поступательного движения всех молекул тела при заданной температуре T .

Покажем, что и левая часть уравнения состояния (3.27) также равна этой величине. Давление p , определяемое известным соотношением (3.35), в соответствии с выражением (3.37) может быть представлено новым соотношением для давления

$$p = N_V k_B T = N_V E_{\text{вер}} = N E_{\text{вер}} / V. \quad (3.42)$$

В соответствии с этим выражением *давление идеального газа численно равно наиболее вероятной кинетической энергии поступательного движения молекул, содержащихся в единице объёма.*

Из этого соотношения также следует, что произведение давления идеального газа на его объём

$$pV = N E_{\text{вер}} = R_{\text{тела}} T$$

равно наиболее вероятной КЭ поступательного движения всех молекул этого газа, а уравнение состояния (3.27) **выражает баланс наиболее вероятной КЭ всех молекул газа**, записываемый для левой и правой частей уравнения через различные макроскопические величины.

Решая совместно уравнения (3.26), (3.39) и (3.17), получим

$$R_{\mu} = k_A k_B = k_A E_{\text{вер}}^1 / (1 \text{ К}) = N_A E_{\text{вер}}^1 / (1 \text{ К} \cdot 1 \text{ моль}). \quad (3.43)$$

Следовательно, **молярная газовая постоянная численно равна наиболее вероятной КЭ поступательного движения совокупности молекул, число которых равно числу Авогадро N_A , при единичной температуре газа ($T = 1 \text{ К}$).** Поскольку при определении

молярной газовой постоянной для любых газов берётся одно и то же число молекул, равное числу Авогадро, то и значение молярной газовой постоянной для всех газов имеет одинаковое значение; отсюда и первоначальное наименование этой величины – *универсальная газовая постоянная*.

Решая совместно уравнения (3.22) и (3.40), получим следующее выражение для **удельной газовой постоянной**:

$$R = R_{\text{тела}} / m = (N/m) [E_{\text{вер}}^1 / (1\text{К})] = N_m E_{\text{вер}}^1 / (1\text{К}), \quad (3.44)$$

где $N_m = N / m$, кг^{-1} , – удельное число молекул, численно равно числу молекул, масса которых равна 1 кг. Отсюда можно дать такой молекулярный смысл удельной газовой постоянной: *удельная газовая постоянная R численно равна наиболее вероятной КЭ поступательного движения молекул с общей массой 1 кг при температуре 1 К*. Поскольку масса отдельных молекул различных газов различна, то и число молекул газа массой 1 кг будет различным, а значит будут различными и удельные газовые постоянные для различных по строению молекул газов.

3.4 Смеси идеальных газов

Закон Дальтона. В инженерной практике часто приходится иметь дело не с однородными газами, а с их смесями. Примерами газовых смесей могут служить атмосферный воздух, состоящий из азота, кислорода, водяного пара и других компонентов; продукты сгорания твёрдых, жидких и газообразных топлив, содержащие углекислый газ, азот, водяной пар и другие газы. Если в смеси газов отсутствуют химические реакции, то такая **смесь подчиняется основным газовым законам** и для неё справедливо уравнение состояния, т. е. смеси во многих случаях можно рассматривать как идеальные газы.

Согласно **закону Дальтона**¹ (1801): давление смеси химически не реагирующих между собой газов равно сумме парциальных давлений отдельных газов, входящих в смесь,

$$p_{\text{см}} = p_1 + \dots + p_i + \dots p_n = \sum_{i=1}^n p_i, \quad (3.45)$$

где n – число компонентов смеси.

Выражение (3.45) называют также **законом парциальных давлений**.

Парциальным давлением (от лат. *partialis* – *частичный*, часть) называется давление, которое оказывал бы компонент смеси, если бы он один занимал весь объём, предназначенный для смеси, при температуре смеси. Например, если представить, что воздух состоит только из молекул азота и кислорода, то, откачав каким-либо образом кислород, мы получим давление меньшее атмосферного; это давление – давление оставшегося азота – и будет его парциальным давлением. В соответствии с данным определением **уравнение состояния (3.28) для парциального давления** записывается в виде

$$p_i V_{\text{см}} = m_i R_i T_{\text{см}}. \quad (3.46)$$

Способы задания состава газовой смеси. Состав смеси может быть задан массовыми g_i , объёмными r_i или молярными x_i долями компонентов (рекомендуемые различными официальными изданиями обозначения массовой доли буквами c_i или w_i не пригод-

¹ **Дальтон Джон** (1766–1844) – англ. химик и физик. Образование получил самостоятельно, был учителем математики. Изучал состав и свойства земной атмосферы. Разработал атомистическую теорию строения вещества, дал понятие атомного веса и составил первую таблицу атомных весов элементов. Предложил обозначения для атомов и молекул химических элементов в виде сочетания кружков и точек, которые из-за сложности письма и типографского набора не получили распространения.

В 1794 г. впервые описал дефект зрения, получивший название **дальтонизма**.

ны для термодинамики, так как совпадают с обозначениями основных термодинамических величин).

Массовая доля¹ i -го компонента газовой смеси представляет собой отношение массы этого компонента к массе всей смеси:

$$g_i = m_i / m_{\text{см}}. \quad (3.47)$$

Очевидно, что сумма массовых долей $\sum g_i = 1$. Если массовые доли выразить в процентах, то сумма их составит 100 %.

Благодаря хаотическому движению молекул, каждый компонент смеси равномерно распределяется по всему объёму сосуда и занимает весь объём смеси $V_{\text{см}}$. Как уже отмечалось, для получения парциального давления азота в воздухе потребовалось откачать из воздуха кислород. Если теперь изотермически сжать оставшийся азот до первоначального давления смеси, то получим парциальный, или приведённый объём азота.

Парциальный объём – это объём i -го компонента газовой смеси при температуре и давлении смеси. Следовательно, парциальный, или приведённый объём – это условный (расчётный) объём, на самом деле любой компонент смеси занимает весь объём сосуда.

Объёмной долей компонента смеси называется отношение парциального объёма к объёму смеси:

$$r_i = V_i / V_{\text{см}}. \quad (3.48)$$

Уравнение состояния для парциального объёма имеет вид

$$p_{\text{см}} V_i = m_i R_i T_{\text{см}}. \quad (3.49)$$

Из уравнений состояния для парциального давления (3.46) и парциального объёма (3.49) следует пропорциональность парциальных объёмов и давлений

$$r_i = V_i / V_{\text{см}} = p_i / p_{\text{см}}. \quad (3.50)$$

Если просуммировать левые и правые части этого соотношения, то с учётом закона Дальтона получим:

$$\sum r_i = \sum V_i / V_{\text{см}} = \sum p_i / p_{\text{см}} = p_{\text{см}} / p_{\text{см}} = 1.$$

Следовательно, сумма парциальных объёмов равна объёму смеси

$$\sum V_i = V_{\text{см}}, \quad (3.51)$$

а сумма объёмных долей компонентов равна единице: $\sum r_i = 1$.

Соотношение (3.51) носит название **закона Амага**. Из соотношения (3.50) можно определить парциальное давление i -го компонента через объёмную долю

$$p_i = r_i p_{\text{см}}. \quad (3.52)$$

Молярной долей i -го компонента смеси называется отношение количества вещества (молярности) i -го компонента к количеству вещества смеси:

$$x_i = \mu_i / \mu_{\text{см}}. \quad (3.53)$$

Если записать уравнения состояния для парциального давления и давления смеси в виде (3.32):

$$\begin{aligned} p_i V_{\text{см}} &= \mu_i R_{\mu} T_{\text{см}}; \\ p_{\text{см}} V_{\text{см}} &= \mu_{\text{см}} R_{\mu} T_{\text{см}}, \end{aligned}$$

а затем поделить левые и правые части, то с учётом (2.52) и (2.53), получим

$$r_i = p_i / p_{\text{см}} = \mu_i / \mu_{\text{см}} = x_i. \quad (3.54)$$

¹ Обозначение массовой доли символом g_i объясняется тем, что раньше использовалась весовая доля $g_i = G_i / G_{\text{см}}$, где символом G обозначался вес. Сейчас иногда массу обозначают символом G .

Следовательно, в случае идеальных газов молярные и объёмные доли равны: $x_i = r_i$. В теплотехнике чаще всего используются объёмные доли, а не молярные.

В таблице 3.1 приведены объёмный и массовый составы атмосфер Земли, Венеры и Марса.

Таблица 3.1 – Химический состав атмосфер Земли, Венеры и Марса

Газ	Молярная масса M , кг/кмоль	Массовый состав g_i сухого воздуха Земли	Объёмный состав r_i , % атмосферы		
			Земли	Венеры	Марса
Азот N_2	28,0134	0,7553	78,03	3,5	2,5–2,7
Кислород O_2	31,9988	0,2314	20,99	$< 10^{-3}$	0,1–0,15
Аргон Ar	39,948	0,0128	0,94	0,0015	1,5–1,6
Диоксид углерода CO_2	44,0098	0,0005	0,03	96,5	95
Водород H_2	2,0158	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-3}$	—

Из таблицы видно, что на Венере и Марсе основными компонентами атмосферы являются CO_2 и N_2 , на Земле – O_2 и N_2 . Причины такого различия следующие:

– на Земле имеется много жидкой воды, которая растворяет CO_2 и переводит его в осадочные породы;

– растительный покров Земли перерабатывает CO_2 и O_2 .

Температура атмосферы Венеры у поверхности планеты 735 К (462 °С), давление 9 МПа, плотность газа в 60 раз больше, чем в земной атмосфере. Высокая температура атмосферы у поверхности объясняется парниковым эффектом: значительная часть солнечного излучения достигает поверхности и нагревает её, а сильная непрозрачность для собственного инфракрасного излучения плотной углекислой атмосферы с примесью водяного пара препятствует остыванию поверхности. Природа частиц облаков до конца не выяснена: с большой вероятностью частицы диаметром 2–3 мкм являются каплями концентрированной серной кислоты.

Атмосфера Марса довольно разрежена, давление у поверхности в зависимости от рельефа изменяется от 0,18 до 1 кПа (7,5 мм рт. ст). В полдень на экваторе температура на поверхности около 280 К, ночью температура снижается до 200 К (– 73 °С). Минимальная температура на полярных шапках зимой спускается ниже температуры конденсации CO_2 , составляющей 148 К при 0,61 кПа.

Уравнение состояния и кажущаяся молярная масса смеси газов. Если сложить уравнения состояния (3.46), записанные для парциальных давлений компонентов смеси,

$$\sum p_i V_{cm} = \sum m_i R_i T_{cm},$$

то с учётом (3.45) получим уравнение состояния для смеси газов

$$p_{cm} V_{cm} = m_{cm} R_{cm} T_{cm}, \quad (3.55)$$

где сделана замена $m_{cm} R_{cm} = \sum m_i R_i$; откуда находится удельная газовая постоянная смеси

$$R_{cm} = \sum m_i R_i / m_{cm} = \sum g_i R_i. \quad (3.56)$$

Выражая в этом уравнении удельную газовую постоянную i -го компонента через молярную газовую постоянную $R_i = R_\mu / M_i$, получим

$$R_{\text{см}} = \sum g_i R_{\mu} / M_i = R_{\mu} / (1 / \sum g_i / M_i) = R_{\mu} / M_{\text{см}}, \quad (3.57)$$

где

$$M_{\text{см}} = 1 / (\sum g_i / M_i) \quad (3.58)$$

– **кажущаяся (средняя) молярная масса газовой смеси** (условная величина).

Понятие кажущейся молярной массы смеси позволяет условно рассматривать смесь как однородный газ, что существенно упрощает расчёты.

Если в уравнении состояния (3.49) парциальный объём выразить через объём смеси, а удельную газовую постоянную через молярную газовую постоянную, то получим

$$p_{\text{см}} r_i V_{\text{см}} = m_i R_{\mu} T_{\text{см}} / M_i.$$

Переносим M_i влево и суммируя по всем компонентам смеси, получим

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} \sum r_i M_i = \sum m_i R_{\mu} T_{\text{см}} = m_{\text{см}} R_{\mu} T_{\text{см}}.$$

Откуда с учётом (3.55) и (3.57)

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = m_{\text{см}} (R_{\mu} / \sum r_i M_i) T_{\text{см}} = m_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}} = m_{\text{см}} (R_{\mu} / M_{\text{см}}) T_{\text{см}}.$$

Следовательно, **кажущуюся молярную массу смеси** можно определить через объёмные доли по формуле

$$M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i M_i. \quad (3.59)$$

Так, например, кажущаяся молярная масса воздуха

$$\begin{aligned} M_{\text{воз}} &= \sum_{i=1}^5 r_i M_i = r_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + r_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + r_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} + r_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = \\ &= 0,2099 \cdot 31,9982 + 0,7803 \cdot 28,0134 + 0,0094 \cdot 39,948 + \\ &\quad + 0,0003 \cdot 44,0098 + 5 \cdot 10^{-7} \cdot 2,0158 = 28,966 \text{ кг/кмоль}. \end{aligned}$$

С учётом остальных компонентов воздуха (Ne, Kr, NO₂, CH₄ и др.) получают более точное значение **молярной массы воздуха**

$$M_{\text{воз}} = 28,966 \cong \mathbf{28,97 \text{ кг/кмоль}}.$$

Удельная газовая постоянная сухого воздуха

$$R_{\text{воз}} = R_{\mu} / M_{\text{воз}} = 8314,51 / 28,97 = \mathbf{287,00 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}}.$$

Связь между массовыми и объёмными долями. Плотность газовой смеси. Если записать уравнение состояния для парциального объёма компонента смеси и для смеси через молярную газовую постоянную

$$p_{\text{см}} V_i = m_i R_{\mu} T_{\text{см}} / M_i,$$

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = m_{\text{см}} R_{\mu} T_{\text{см}} / M_{\text{см}},$$

а затем поделить эти уравнения друг на друга, то с учётом (3.58) можно получить формулу, устанавливающую связь между массовыми и объёмными долями в виде

$$r_i = (g_i / M_i) M_{\text{см}} = (g_i / M_i) / \sum g_i / M_i \quad (3.60)$$

Если заданы объёмные доли, то массовые доли можно определить из этого же соотношения, которое с учётом (3.59) примет вид

$$g_i = r_i M_i / M_{\text{см}} = r_i M_i / \sum r_i M_i. \quad (3.61)$$

Плотностью компонента смеси называется отношение массы компонента смеси к его объёму (парциальному объёму)

$$\rho_i = m_i / V_i. \quad (3.62)$$

С учётом уравнения состояния для парциального объёма (3.49) получим

$$\rho_i = p_{\text{см}} / (R_{\text{см}} T_{\text{см}}). \quad (3.63)$$

Следовательно, плотность компонента смеси определяется при давлении и температуре смеси. Такую плотность можно получить, если компонент смеси, занимающий при своём парциальном давлении p_i весь объём сосуда, сжать до давления смеси $p_{см}$, поэтому эту плотность следовало бы назвать приведённой плотностью, или условной плотностью.

Если числитель и знаменатель в выражении (3.62) разделить на количество вещества μ_i i -го компонента, то получим

$$\rho_i = (m_i / \mu_i) / (V_i / \mu_i) = M_i / V_{\mu_i} \quad (3.64)$$

При нормальных физических условиях молярные объёмы всех газов одинаковы $V_{\mu_0} = V_{\mu_{i0}} = 22,4141 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ и соотношение (3.64) имеет вид

$$\rho_{i_0} = M_i / V_{\mu_0} . \quad (3.65)$$

Плотность воздуха при НФУ: $\rho_{в_0} = M_v / V_{\mu_0} = 28,97 / 22,4141 = 1,293 \text{ кг/м}^3$.

При расчёте процессов горения требуется знать парциальные объёмы компонентов продуктов сгорания V_{i_0} при НФУ. Выражение для них можно получить из (3.65), если произвести замену $\rho_{i_0} = m_i / V_{i_0}$ и решить относительно V_{i_0} :

$$V_{i_0} = (m_i / M_i) V_{\mu_0} = \mu_i V_{\mu_0} . \quad (3.66)$$

Если отнести массу компонента смеси m_i к объёму смеси, то получим **массовую концентрацию компонента смеси**¹,

$$\rho'_i = m_i / V_{см} . \quad (3.67)$$

Эту величину называют также **парциальной плотностью компонента смеси**. Она определяется из уравнения состояния для **парциального давления**

$$\rho'_i = p_i / (R_i T_{см}) . \quad (3.68)$$

Связь между парциальной плотностью компонента смеси и плотностью можно получить, подставив в (3.67) $m_i = \rho_i V_i$,

$$\rho'_i = m_i / V_{см} = \rho_i V_i / V_{см} = r_i \rho_i . \quad (3.69)$$

Отношение массы смеси к её объёму называется **плотностью смеси**

$$\rho_{см} = m_{см} / V_{см} . \quad (3.70)$$

Связь между плотностью смеси и плотностью компонентов смеси легко устанавливается, если в (3.70) подставить $m_{см} = \sum m_i$,

$$\rho_{см} = m_{см} / V_{см} = \sum m_i / V_{см} = \sum \rho'_i = \sum r_i \rho_i . \quad (3.71)$$

Таким образом, плотность смеси равна сумме парциальных плотностей (массовых концентраций) всех компонентов смеси или сумме произведений плотностей компонентов смеси на их объёмные доли.

¹ Отношение массы или количества вещества компонента ко всему объёму смеси (раствора, сплава) в химии принято называть соответственно массовой и молярной концентрацией.

4 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ПЗТ)

4.1 Внутренняя энергия термодинамической системы

Понятие внутренней энергии было введено Р. Клаузиусом (1850) под термином "полная **теплота** тела" и У. Томсоном (Кельвином) под термином "**энергия** тела" (1851). Термин "**внутренняя энергия**" предложил В. Ренкин.

Внутренняя энергия (ВЭ) какого-либо тела (системы) – *это энергия хаотического движения* (движения в хаотической форме) *собственных микро- и субмикрочастиц¹*, из которых состоит данное тело. Хаотическая форма движения присуща только большому числу частиц, совершающих в своей совокупности ненаправленное перемещение в пространстве, поэтому **понятие внутренней энергии неприменимо для отдельных частиц**, а только для их большой совокупности².

Внутренняя энергия (её принято обозначать $U \equiv E_{\text{внутр}}$) складывается из КЭ беспорядочного поступательного и вращательного движения молекул, кинетической и потенциальной энергий колебательного движения атомов в молекулах, потенциальной энергии взаимодействия молекул на расстоянии и внутримолекулярной энергии (её часто называют **нулевой** энергией), представляющей собой энергию взаимодействия электронов с ядрами (**химическую** энергию) и **внутриядерную** энергию (энергию взаимодействия нуклонов в атомных ядрах):

$$E_{\text{внутр}} \equiv U = (U_{\text{к пост}} + U_{\text{к вр}})_{\text{мол}} + U_{\text{к кол. ат}} + U_{\text{р кол. ат}} + \\ + U_{\text{р мол}} + U_{\text{хим}} + U_{\text{ядер}} = U_{\text{к}} + U_{\text{р}} + U_{\text{хим}} + U_{\text{ядер}} = U_{\text{т}} + U_0.$$

Внутренняя энергия тела может быть представлена как бы состоящей из двух частей:

– **энергии теплового движения** (*тепловой энергии*) – кинетической и потенциальной энергий атомов и молекул тела $U_{\text{т}} = U_{\text{к}} + U_{\text{р}}$ (эта часть ВЭ названа тепловой, т. к. она может быть изменена в процессах теплообмена при температурах тел, отличных от нуля) и так называемой

– **нулевой энергии** – внутримолекулярной энергии, включающей в себя **химическую и внутриядерную** энергию $U_0 = U_{\text{хим}} + U_{\text{ядер}}$ (нулевая энергия равна ВЭ тела условно охлаждённого до температуры 0 К):

В химических реакциях и ядерных превращениях происходит взаимное превращение теплового и внутримолекулярного видов движения с изменением значений соответствующих энергий ($U_{\text{т}}$ и U_0). Во всех процессах, не связанных с химическими реакциями и другими превращениями электронных оболочек атомов и ионов, а также с ядерными реакциями нулевую составляющую ВЭ не учитывают.

Поэтому в дальнейшем, рассматривая, например, **внутреннюю энергию газа**, мы будем под ней понимать только *сумму кинетической энергии хаотического движения молекул (поступательного, вращательного и колебательного) и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия*, т. е. **энергию теплового движения** (тепловую энергию)

$$U = U_{\text{т}} = \sum (E_{\text{к}} + E_{\text{р}})_{i \text{ молек}}. \quad (4.1)$$

В **идеальном газе** пренебрегают силами межмолекулярного взаимодействия на расстоянии, следовательно, **внутреннюю энергию** такого газа можно считать

¹ Субмикрочастицы – частицы, размер которых ещё меньше размера микрочастиц (гравитоны, фотоны, фононы, инертны и др.).

² Вследствие этого и ПЗТ, в который входит ВЭ, будет частным случаем всеобщего закона сохранения энергии, применимого как для совокупности частиц, так и для отдельных тел и частиц.

равной сумме кинетических энергий беспорядочного движения всех молекул

$$U_{\text{ид.г}} = \sum E_{k \text{ i молек.}}$$

В термодинамические формулы обычно входит не сама ВЭ, а её изменение, либо производная по какому-нибудь параметру. Поэтому ВЭ можно определить с точностью до произвольной аддитивной постоянной, выбирая её так, чтобы выражение для энергии было предельно простым. В частности, как уже отмечалось, обычно излучаются процессы, при которых внутримолекулярная (нулевая) энергия остаётся постоянной, в связи с чем эту энергию можно не учитывать (условно принять её равной нулю: $U_0 = U_{\text{вн-мол}} = 0$).

ВЭ системы тел складывается из **внутренней энергии каждого из тел** в отдельности и **энергии взаимодействия** между телами

$$U = \sum U_i + U_{\text{взаимод.}}$$

Энергия взаимодействия макроскопических подсистем пропорциональна площади поверхности, вдоль которой они соприкасаются между собой. В большинстве случаев поверхностной энергией пренебрегают, т. к. ею обладают только молекулы тонкого пограничного слоя, объём которого пренебрежимо мал по сравнению с объёмами самих подсистем. Но пренебречь поверхностной энергией можно не всегда. Например, этого нельзя делать при рассмотрении явлений поверхностного натяжения, т. к. сами эти явления обусловлены именно наличием поверхностной энергии. **Если энергией взаимодействия можно пренебречь**, то ВЭ системы тел будет равна сумме внутренних энергий этих тел. Следовательно, в этом случае **внутренняя энергия есть величина аддитивная**.

Кинетическая энергия тела как целого (энергия направленного, упорядоченного движения) и его потенциальная энергия во внешнем силовом поле (энергия движения, которое можно передать рассматриваемой системе от субмикрочастиц поля при её перемещении из бесконечности, где напряжённость поля равна нулю, в данную точку поля) во внутреннюю энергию тела не входят.

4.2 Уравнения энергии в общем виде. Теплота и работа

Для вывода уравнения изменения энергии какой-либо системы в самом общем виде рассмотрим изолированную систему (ИС), состоящую из рабочего тела (РТ) в цилиндре с подвижным поршнем, источника тепла (ИТ) и окружающей среды, включающей в себя приёмник работы ПР (гирия), поршень (П) и жидкую окружающую среду (ЖОС), например, атмосферу (рис. 4.1), и применим к ней закон сохранения энергии (ЗСЭ):

$$E_{\text{ИС}} = E_{\text{РТ}} + E_{\text{ИТ}} + E_{\text{ОС}} = \text{const} \text{ или } dE_{\text{РТ}} + dE_{\text{ИТ}} + dE_{\text{ОС}} = 0.$$

Перепишем последнее уравнение в виде

$$dE = dE_{\text{РТ}} = -dE_{\text{ИТ}} - dE_{\text{ОС}}. \quad (4.2)$$

Согласно ЗСЭ (4.2) приращение энергии РТ равно убыли энергий ИТ и ОС.

На практике правые части уравнения (4.2) принято рассчитывать не через параметры источника тепла и окружающей среды, а через параметры, характеризующие особенности протекания процессов на границе системы (РТ).

Процессы переноса движения от ИТ к РТ и от РТ к ОС, включающую в себя приёмник работы, имеют различные особенности. Подвод движения от ИТ к РТ происходит в результате взаимодействия молекул газа с молекулами стенок без их макроскопического перемещения, т. е. движение подводится в хаотической форме (ХФ). Процесс подвода движения в хаотической форме принято называть **процессом теплообмена** (теплообменом).

При взаимодействии молекул газа с подвижным поршнем возникает макроскопическое перемещение поршня, т. е. здесь движение передаётся в упорядоченной форме (УФ). Процесс переноса движения в упорядоченной форме принято называть **процессом совершения работы** (работой).

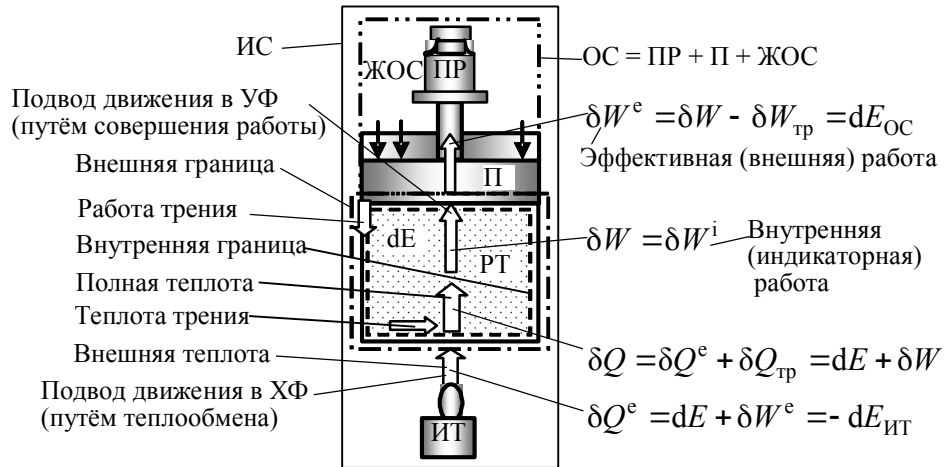


Рисунок 4.1 – К выводу уравнения первого закона термодинамики из ЗСЭ

Поскольку энергия (как физическая величина) является мерой движения как содержащегося в системе, так и переданного через границу системы, то, следовательно, мерами движения, переданного в процессах теплообмена (в ХФ) и совершения работы (в УФ), будут соответственно элементарные энергии $\delta E_{\text{передХФ}}$ и $\delta E_{\text{передУФ}}$, которые принято называть соответственно теплотой δQ и работой δW :

$$\delta Q = \delta E_{\text{передХФ}} = -dE_{\text{ИТ}} \quad \text{и} \quad \delta W = \delta E_{\text{передУФ}} = -dE_{\text{ОС}}.$$

С учётом принятых обозначений уравнение ПЗТ (4.2) запишется в виде¹

$$dE = dE_{\text{ПТ}} = \delta E_{\text{передХФ}} + \delta E_{\text{передУФ}} = \delta Q + \delta W. \quad (4.3)$$

Согласно этому **балансовому уравнению энергии** *полное приращение (изменение) энергии системы равно сумме элементарных энергий*, характеризующих движение, переданное через границу системы в процессах теплообмена (в ХФ) и совершения работы (в УФ) (при этом число тел, участвующих в процессах теплообмена и совершения работы, может быть любым).

Итак, теплота и работа – это **энергии движения²**, переданного соответственно в процессах теплообмена и совершения работы (в связи с этим их иногда называют *энергиями перехода*, или энергиями в процессе перехода). Поэтому в качестве **единицы³ теплоты и работы используется единица энергии – джоуль**: $[Q] = [W] = [E] = 1 \text{ Дж}$.

Следует заметить, что физическая величина теплота используется не только для количественной характеристики движения, переданного в процессе теплообмена, но и для оценки количества диссипированного (то есть превращённого в хаотическое движе-

¹ Здесь для обозначения элементарности величин теплоты δQ и работы δW использован символ элементарности δ , а не символ полного дифференциала (полного приращения) d , так как эти величины (в отличие от изменения энергии системы dE) в общем случае не могут быть рассчитаны через параметры системы и, следовательно, должны обозначаться иным символом, чем d .

² Движение, как уже отмечалось в сноске на странице 8, – это свойство материи, которое может передаваться не только за счёт переноса вещества (перемещения тел) в пространстве, но и при взаимодействии частиц на границах системы без макроскопического переноса вещества.

³ До 1961 г., когда была введена Международная система единиц (СИ), в качестве единицы теплоты использовались **калория** (от лат. *calor* – **тепло, жар**) и килокалория, а работы – эрг и килограмм-метр. Потребовались значительные усилия многих учёных, чтобы доказать эквивалентность (сходство) величин “теплота” и “работа” и установить переводной коэффициент для единиц теплоты и работы – **механический эквивалент теплоты**, – равный **427 кгс·м / ккал**. До сих пор в литературе встречается единица теплоты килокалория, поэтому укажем связь между этой единицей и килоджоулем: **1 ккал = 4,1868 кДж**.

ние) упорядоченного макроскопического движения, что обусловлено необходимостью учёта роста энтропии в таких процессах. Следовательно, при диссипации упорядоченного движения теплота диссипации определяется так же, как и работа – через макроскопические силы и перемещения (например, работа трения)

$$\delta Q = \delta Q_{\text{дисс}} = \delta E_{\text{диссипУД}} = (F d\bar{s})_{\text{макро}}. \quad (4.4)$$

Выбор знака теплоты и работы. Знак теплоты и работы зависит от направления переноса движения – к системе или от системы (РТ). В соответствии с балансовым уравнением энергии (4.3) знак теплоты и работы должен совпадать со знаком изменения энергии системы: при подводе движения к системе изменение энергии системы положительно, следовательно, и подводимые теплота и работа должны быть положительными величинами, а при отводе движения – отрицательными величинами.

Для теплоты это правило выполняется всегда: **подводимая теплота положительна, отводимая отрицательна**. Что же касается знака работы, то исторически её знак определялся не из балансового соотношения (4.3), которого тогда не было, а из соображений, что **положительна** для человека та работа, которую он получает от двигателя, т. е. **отводимая работа**.

Работу W' , знак которой определяется из балансового соотношения (4.3) – **по знаку приращения энергии** системы, назовём **внешней по знаку¹ работой** (внешней, так как она совершается **за счёт убыли внешней энергии** – энергии источников работы).

Работу W , знак которой совпадает со знаком убыли энергии системы, назовём **внутренней по знаку работой** (внутренней, так как она совершается **за счёт убыли собственной, внутренней энергии**).

Между внутренней и внешней по знаку работами существует очевидная связь:

$$W' = -W. \quad (4.5)$$

Уравнение ПЗТ (4.3) для внутренней по знаку работы запишется в виде

$$dE = dE_{\text{РТ}} = \delta E_{\text{передХФ}} + \delta E_{\text{передУФ}} = \delta Q - \delta W, \quad (4.6)$$

или

(4.7)

$$\delta Q = dE + \delta W.$$

Уравнение (4.7) является аналитическим выражением ПЗТ для закрытой термодинамической системы (без обмена веществом с ОС) **в самом общем виде** и читается так: теплота идёт на изменение энергии системы и на совершение работы. Впервые это уравнение получил Р. Клаузиус в 1850 г.

Внешняя и внутренняя (по месту расчёта) работа и теплота Чаще всего понятие внешней и внутренней работы определяется в соответствии с местом расчёта работы, т. е. в зависимости от выбора границ системы – внешней и внутренней. **Внутренняя граница** системы включает в себя только одно рабочее тело и совпадает с внутренними поверхностями поршня, крышки и гильзы цилиндра (**пунктирная линия** на рис. 4.1). **Внешняя граница** системы включает дополнительно **тонкий слой** материальной **оболочки**, охватывающей рабочее тело (**штрихпунктирная линия** на рис. 4.1).

Тонкий слой оболочки толщиной, соизмеримой с диаметром молекул стенки, обладает малым запасом ВЭ и поэтому влиянием его на изменение ВЭ системы можно пренебречь. *Роль тонкого слоя заключается в преобразовании упорядоченного движения поршня в хаотическое (тепловое) движение молекул этого слоя.* В результате такого преобразования **внешняя (эффетивная) работа** $\delta W^e = \delta W_{\text{РТ-об}}$, отводимая от системы

¹ Здесь понятия внешней W' и внутренней W работ формируется в соответствии с направлением подвода движения, т. е. **по знаку** ($W' = -W$). Если бы знак работы соответствовал знаку изменения энергии в соотношении (4.3), как для теплоты, то не надо было бы вводить деление на внешнюю и внутреннюю по знаку работы. Так, в учебнике Бэра Г. нет деления работ на внешние и внутренние – там все работы внешние: подводимая к системе работа считается положительной, а отводимая отрицательной.

рабочее тело – тонкий слой оболочки (на внешней границе), получается меньше **внутренней (индикаторной) работы** $\delta W = \delta W^i = \delta W_{PT}^i$, совершаемой рабочим телом на внутренней границе системы, на работу трения поршня о гильзу цилиндра (см. рис. 4.1)

$$\delta W^e = \delta W_{PT-об}^e = \delta W^i - \delta W_{тр} = \delta W - \delta W_{тр}. \quad (4.8)$$

Упорядоченное движение поршня, диссипированное в хаотическое движение тонких слоёв поршня и стенки, в результате теплообмена далее отводится к рабочему телу и в окружающую среду. Если стенки адиабатные (например, керамические) или подвод тепла осуществляется с наружной стороны цилиндра (двигатели внешнего сгорания), то всё диссипированное движение (характеризуемое работой трения $\delta W_{тр}$) возвращается к РТ в виде хаотического движения (характеризуемого теплотой трения $\delta Q_{тр}$).

Теплота, подводимая на внешней границе системы от источников тепла (или спирали, расположенной внутри газа или внутри материала оболочки) или в результате сгорания топлива внутри рабочего тела, называется **внешней теплотой**

$$\delta Q^e = -dE_{ИТ} = -\delta Q_{ИТ}, \quad (4.9)$$

При сгорании топлива внутри рабочего тела внешняя теплота меньше выделившейся теплоты сгорания на потери тепла в стенки цилиндра

$$\delta Q^e = \delta Q_{сгор} - \delta Q_{пот.стен.} \quad (4.10)$$

В результате подвода тепла трения рабочее тело получает на внутренней границе **полную теплоту**, равную сумме внешней теплоты и теплоты трения

$$\delta Q = \delta Q_{PT}^e = \delta Q^e + \delta Q_{тр} = \delta Q^e + \delta W_{тр}, \quad (4.11)$$

В соответствии с выше изложенным уравнение ПЗТ (4.7) для внешней границы системы (для РТ плюс оболочка) запишется в виде

$$\delta Q^e = \delta Q_{PT-об}^e = dE + \delta W^e, \quad (4.12)$$

а для внутренней границы системы (для одного РТ) в виде

$$\delta Q = \delta Q^e + \delta Q_{тр} = dE + \delta W^i = dE + \delta W. \quad (4.13)$$

Если ввести понятие внешней по знаку эффективной работы (положительна при совершении работы над системой) $\delta W'^e = -\delta W^e$, то уравнение ПЗТ (4.12) можно записать в виде

$$dE = \delta Q^e + \delta W'^e. \quad (4.14)$$

Каждая из этих эффективных работ может быть представлена в виде суммы различных работ, совершаемых на границе системы,

$$\delta W'^e = \sum_{i=1}^N \delta W_i' \quad \text{и} \quad \delta W^e = \sum_{i=1}^N \delta W_i, \quad (4.15)$$

где N – число различных работ.

Аналогичным образом, внешняя теплота Q^e , подведённая к системе от нескольких источников тепла, равна сумме теплот от всех источников тепла $Q^e = \sum Q_i^e$.

4.3 Работа изменения объёма (объёмной деформации). U_p -диаграмма

В термодинамике наибольшее значение имеют **работы сил давления** – работы, определяемые через давление. Определим работу сил давления, которую совершает газ при перемещении поршня. Перемещение поршня приводит к деформации (смещению слоёв газа относительно друг друга) рабочего тела в цилиндре, что характеризуется изменением объёма. Поэтому такую деформацию (в отличие от других видов деформации, например, кручения, сдвига, изгиба) принято называть **объёмной деформацией**, а работу – **работой объёмной деформации**, или **работой изменения объёма**.

Допустим, что газ начал очень медленно (равновесно) расширяться и переместил поршень на расстояние dx , настолько малое, что давление газа p можно считать в течение процесса расширения неизменным. Газ действует на поршень с силой F , обусловленной давлением p и направленной от газа к поршню площадью A в сторону положительного направления оси x (рис. 4.2).

Под действием этой силы на внутренней границе поршня совершаются внутренние элементарная работа изменения объёма:

$$\delta W = \delta W^v = F ds = F ds \cos 0 = F dx = p A dx = p dV; \quad (4.16)$$

где $dV = A dx$ – изменение объёма газа в цилиндре.

Формула (4.16) определяет элементарную работу, совершаемую при бесконечно малом приращении объёма. Работа изменения объёма, совершаемая при конечном изменении объёма РТ от V_1 до V_2 , вычисляется путём суммирования элементарных работ, т. е. путём интегрирования:

$$W = W^v = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (4.17)$$

или для удельной работы изменения объёма

$$w = w^v = v_2 \int p dv, \quad (4.18)$$

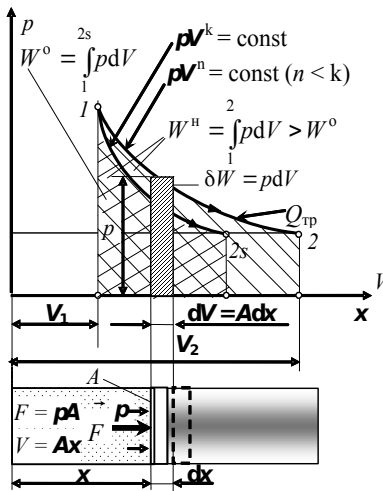


Рисунок 4.2 – К расчёту работы изменения объёма

конечного числа элементарных прямоугольников, т. е. как интеграл от $p dV$, будет **изображать работу** рабочего тела при внутренне равновесном изменении его объёма от V_1 до V_2 .

Как видно из рисунка 4.2, внутренняя (индикаторная) работа, совершаемая газом над поршнем в процессе с трением, получается больше (из-за роста давления в результате подвода тепла трения) индикаторной работы, совершаемой газом при его расширении без трения: $W_{1-2}^i > W_{1-2s}^i$. Однако в соответствии с (4.8) внешняя (эффективная) работа, отводимая от поршня в окружающую среду в процессе без трения, получается больше эффективной работы с трением:

$$W_{1-2s}^e > W_{1-2}^e = W_{1-2}^i - W_{тр.пор} = W_{1-2}^i - W_{тр.пор}.$$

Работа является алгебраической величиной. Знак работы изменения объёма в соответствии с выражениями (4.17) и (4.18) определяется знаками дифференциалов dV и dv .

При расширении РТ изменение его объёма положительно ($dV_{рас} > 0$), а так как давление – существенно положительная величина, то соответственно **положительна и работа расширения** ($W_{рас} > 0$). При сжатии РТ его объём уменьшается ($dV_{сжат} < 0$), то в соответствии с (4.17) **работа сжатия отрицательна** ($W_{сжат} < 0$).

4.4 Классификация уравнений энергии в зависимости от вида движения микрочастиц системы

В общем случае в потоке **абсолютное** движение микрочастиц вещества относительно неподвижных стенок канала можно представить в **виде суммы хаотического** движения относительно подвижного их центра инерции (**относительного** движения) и **упорядоченного** (направленного) движения этих частиц относительно системы координат, связанной с неподвижными стенками канала (**переносного** движения центра инерции системы).

Учитывая независимость отдельных видов движения (**хаотического, упорядоченного и абсолютного**) для каждого из них, исходя из общих балансовых уравнений изменения энергии системы (4.12) – (4.14), можно получить частные выражения – частные балансовые соотношения для изменений соответствующих энергий – **внутренней; механической и полной**.

При этом независимыми будут только два любых уравнения энергии, а третье может быть получено сложением или вычитанием соответствующих двух других уравнений.

Уравнение энергии (ПЗТ) для хаотического движения микрочастиц системы. Если рассматривается **только одно хаотическое движение** (относительное) микрочастиц системы относительно их центра инерции (точки, относительно которой суммарный импульс всех частиц равен нулю), то балансовые соотношения (4.12) – (4.14) составляют-ся только для **изменения внутренней энергии dU** системы (подвижной – для выделенного элемента потока или неподвижной – для рабочего тела в цилиндре) и работы изменения объема (4.16).

Тогда уравнение ПЗТ (4.13) для внутренней (индикаторной) работы $\delta W = p dV$ запишется в виде

$$\delta Q = \delta Q^e + \delta Q_{тр} = dU + \delta W = dU + p dV. \quad (4.19)$$

Уравнения ПЗТ (4.12) и (4.14) с учётом выражения (4.8) для эффективной работы $\delta W^e = p dV - \delta W_{тр}$ запишутся в таком виде:

$$\delta Q^e = dU + \delta W^e = dU + p dV - \delta W_{тр}; \quad \delta q^e = du + \delta w^e = du + p dv - \delta w_{тр}; \quad (4.20)$$

$$dE_{хд} = dU = \delta Q^e + \delta W^e = \delta Q^e - \delta W^e = \delta Q^e - (p dV - \delta W_{тр}). \quad (4.21)$$

Из математического (аналитического) выражения (4.20) следует физическое утверждение: **внешняя теплота δQ^e , подводимая к системе из ОС, идёт на изменение ВЭ dU системы и на совершение системой эффективной (внешней по месту расчёта) работы δW^e над телами ОС.** Это утверждение составляет содержание **ПЗТ для хаотического** (относительного) движения микрочастиц закрытой термодинамической системы (**подвижной или неподвижной**).¹

В случае протекания так называемых *обратимых процессов* (идеальных, без трения) работа трения и теплота трения равны нулю, внешние теплота и работа равны соот-

¹ Часто считают, что уравнения (4.19) и (4.20) выражают ПЗТ только для неподвижного тела, например, для газа в цилиндре. Однако эти уравнения справедливы и для расчёта изменения ВЭ подвижного элемента среды (подвижной закрытой термодинамической системы), например, элемента потока жидкости, поскольку в этих уравнениях учитывается только **относительное движение** микрочастиц системы относительно их центра инерции, **которое не зависит** от того, **перемещается ли центр инерции** системы или неподвижен.

ветственно внутренним теплоте и работе, а уравнения ПЗТ (4.19) и (4.20) имеют одинаковый вид

$$\delta Q = dU + p dV \quad (4.22)$$

$$\text{или для удельных величин} \quad \delta q = du + p dv. \quad (4.23)$$

Однако нужно всегда помнить, что в случае реальных процессов (с трением) в этих уравнениях под **теплотой** следует понимать **полную теплоту**, равную сумме внешней теплоты от источников тепла и теплоты трения.

Если к правой части (4.19) прибавить и вычесть $d(pV)$, то получим это же уравнение ПЗТ для хаотического движения в другом виде:

$$\delta Q = dU + d(pV) + p dV - d(pV) = d(U + pV) - V dp = dH - V dp, \quad (4.24)$$

где $H = U + pV$ – **энтальпия**, которая имеет смысл в потоке, в котором величина pV играет роль потенциальной энергии давления, оказываемого соседними слоями подвижной среды на рассматриваемый элемент потока.

Уравнение (4.24) для реальных процессов с трением можно записать через удельные величины

$$\delta q = \delta q^e + \delta q_{\text{тр}} = dh - v dp = dh + \delta w^p = dh - \delta w^p, \quad (4.25)$$

или в интегральном виде

$$q = q^e + q_{\text{тр}} = \Delta h_{1-2} - \int_1^2 v dp = \Delta h_{1-2} + w^p, \quad (4.26)$$

где $h = u + p v$ – удельная энтальпия;

$\delta w^p = v dp$ – внутренняя по знаку удельная работа, которую по аналогии с работой изменения объёма $\delta w \equiv \delta w^v = p dv$ можно назвать работой изменения давления;

$\delta w^p = -v dp$ – внешняя по знаку удельная **работа изменения давления**¹ (находится в потоке как работа результирующей сил давления по перемещению элемента среды).

Уравнения (4.24) – (4.26), полученные путём тождественных преобразований уравнения энергии для хаотического движения (4.19), будут так же справедливы как для РТ в цилиндре, так и для подвижного элемента потока.

Уравнение энергии для упорядоченного (механического) движения тела как целого. В случае только одного упорядоченного движения тела под энергией E в (4.14) следует понимать **полную механическую энергию тела** (подвижного элемента среды), равную сумме кинетической и потенциальной энергий²,

$$E = E_{\text{мех}} = E_k + E_p, \quad (4.27)$$

которая **изменяется только за счёт совершения работы** (в процессе теплообмена энергия УД не изменяется), т. е. теплота в (4.14) опускается.

¹ В учебниках эту работу называют **располагаемой** работой и обозначают $w_o (l_o)$. Критика этого термина дана в [17].

² **Потенциальная энергия** – количественная характеристика скрытого упорядоченного движения микро- и субмикрочастиц (электронов, гравитонов, фотонов, фононов и др.) различных полей, которое приобретает тело от потока этих частиц при его перемещении в соответствующем поле. Поэтому, строго говоря, потенциальная энергия тела, находящегося во внешнем поле, не является собственной энергией упорядоченного движения частиц этого тела – это внешняя энергия, характеризующая количество движения, подводимого к собственным частицам системы от внешних частиц, образующих в совокупности различные физические поля.

Следовательно, $E_{\text{уд}}$ в (4.28) учитывает энергию упорядоченного движения как частиц тела, так и частиц физических полей, окружающих это тело.

Подставляя (4.27) в (4.14), получим уравнение энергии для упорядоченного (механического) движения тела (элемента потока) в общем виде

$$dE_{\text{уд}} \equiv dE_{\text{мех}} = d(E_k + E_p) = \delta W^e = \sum_{i=1}^N \delta W_i' = - \delta W^e = - \sum_{i=1}^N \delta W_i \quad (4.28)$$

Уравнение (4.28) часто называют **уравнением энергии в механическом виде**, т. к. в это уравнение не входит внешняя теплота. Согласно этому уравнению, изменение полной механической энергии тела (подвижного элемента среды) равно сумме внешних (по знаку) работ, совершаемых телами ОС над системой, или сумме внутренних (по знаку) работ, взятых с противоположным знаком и совершаемых системой над телами ОС.

Уравнение ПЗТ для потока в общем виде. В случае рассмотрения **абсолютного движения** (АД) относительно стенок канала, включающего в себя упорядоченное движение как частиц системы, так и частиц физических полей и хаотическое движение частиц подвижного элемента среды, необходимо, наряду с **механической энергией**, учесть и **внутреннюю энергию**, т. е. под энергией E в уравнении (4.14) следует понимать **полную энергию**

$$E_{\text{полн}} \equiv E_{\text{АД}} \equiv E_{\text{хд+уд}} = E_k + E_p + U. \quad (4.29)$$

Поэтому уравнение энергии для абсолютного движения (для элемента потока) запишется так

$$\begin{aligned} dE_{\text{АД}} = dE_{\text{полн}} &= d(E_{\text{мех}} + U) = d(E_k + E_p + U) = \\ &= \delta Q^e + \delta W^e = \delta Q^e + \sum_{i=1}^N \delta W_i' = \delta Q^e - \sum_{i=1}^N \delta W_i. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Легко видеть, что уравнение (4.30) для абсолютного движения можно получить сложением уравнения (4.21) для хаотического движения и уравнения (4.28) для упорядоченного движения (при этом нужно брать сумму всех работ, меняющих энергию как направленного, так и хаотического движений). Уравнение (4.30) принято записывать через **внутренние** (по знаку) **работы** в таком виде:

$$\delta Q^e = d(E_k + E_p + U) + \delta W^e = d(E_k + E_p + U) + \sum_{i=1}^N \delta W_i. \quad (4.31)$$

Это уравнение называют **уравнением ПЗТ для потока в общем виде**.

Поскольку при выводе уравнений энергии (4.27) и (4.31) обратимость процессов специально не оговаривалась, то, следовательно, все полученные уравнения справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов с трением.

4.5 Использование гидротермодинамической аналогии для пояснения смысла теплоты, работы, энергии и законов сохранения

При использовании терминов "энергия", "теплота", "работа" часто происходит смешение физических величин (идеального – мысленных моделей реальных свойств) с объективной реальностью, для количественной оценки которой они и придуманы людьми. Более того, зачастую **различные понятия**, имеющие одинаковое наименование, используются для взаимного "пояснения". Например, различие **теплоты** Q и **работы** W (физических величин) "видят" в том, что «теплота и работа являются различными формами (способами, процессами) передачи энергии», т. е. **различие физических величин** видят в различии **процессов**, для описания которых они и вводятся. Такое "пояснение" аналогично следующему: «слова "лев" и "корова" отличаются потому, что лев – хищник, а корова – травоядное животное».

Понять исторически сложившуюся многозначность терминов "теплота", "работа", "энергия", а также иносказательность фраз, содержащих эти термины, позволяет гидротермодинамическая аналогия [17]. В данной аналогии в качестве **аналога термодинамической системы** (газ в цилиндре с подвижным поршнем и теплопроводными стенками) берётся **резервуар с водой**, имеющий открытую для осадков поверхность и подвод воды по трубам (рисунок 4.3). **Аналогия** этих систем проявляется в **сходстве** соответствующих категорий для термодинамической системы и резервуара с водой: **процессов, физических величин** и объективной реальности, содержащейся в системах и передающейся через их границы, – **воды** (вещества) и **движения** (энергии).

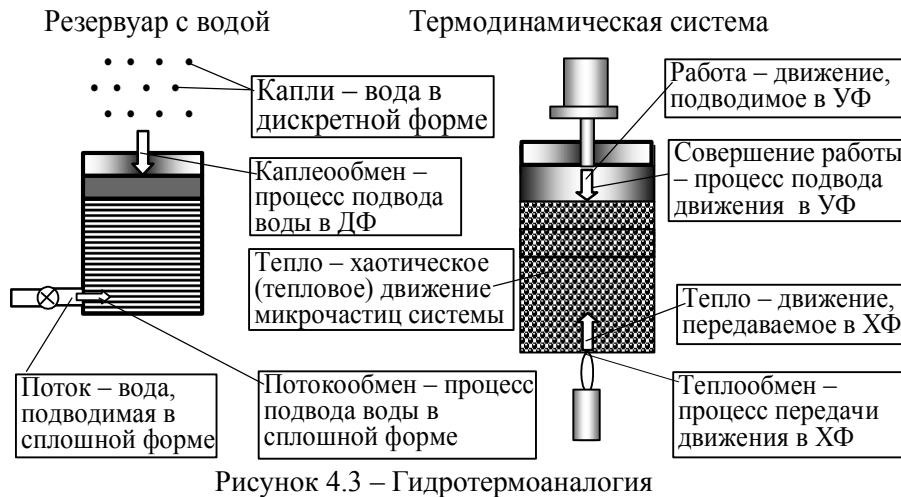


Рисунок 4.3 – Гидротермоаналогия

Для резервуара с водой и термодинамической системы можно сформулировать аналогичные **философские законы сохранения** соответственно материи (вещества) и движения:

вода (материя) не исчезает и не возникает вновь, она лишь изменяет свою форму (дискретную на сплошную и наоборот) в эквивалентных количествах;

движение (свойство материи) не исчезает и не возникает вновь, оно лишь изменяет свою форму (упорядоченную на хаотическую и наоборот) в эквивалентных количествах.

Количественными выражениями этих философских законов сохранения будут физические законы сохранения соответственно для тех величин, которые будут использоваться в качестве количественных характеристик (мер) материи и движения. В качестве количественной характеристики воды возьмём объём как наиболее наглядную физическую величину (в случае сжимаемой жидкости следовало бы взять массу). В качестве количественной характеристики движения следует выбрать энергию – скалярную величину, которая может быть использована для характеристики как упорядоченного, так и хаотического движения. Следовательно, **аналогом физической величины энергии** – количественной характеристики (меры) движения – будет **объём** – количественная характеристика (мера) вещества, а аналогом **закона сохранения энергии** будет **закон сохранения объёма**; балансовые соотношения для конечных и малых этих величин запишутся в виде [17]:

$$\Delta V_{\text{внутр}} = V_{\text{ДФ}}^{\text{подв}} + V_{\text{СФ}}^{\text{подв}}; \quad dV_{\text{внутр}} = \delta V_{\text{ДФ}} + \delta V_{\text{СФ}}; \quad (4.32)$$

$$\Delta E_{\text{внутр}} = E_{\text{ХФ}}^{\text{подв}} + E_{\text{УФ}}^{\text{подв}}; \quad dE_{\text{внутр}} = \delta E_{\text{ХФ}} + \delta E_{\text{УФ}} \quad (4.33)$$

где d – полный дифференциал, полное элементарное приращение;

Δ – полное конечное приращение;

δ – элементарность величины.

Записи величин с индексами типа $\delta V_{\text{ДФ}}$, $\delta V_{\text{СФ}}$, $\delta E_{\text{ХФ}}$, $\delta E_{\text{УФ}}$ при многократном использовании их неудобны (хотя и наглядны), поэтому введём синонимичные обозначения этих величин:

$\Gamma = V_{\text{внутр}}$, $\Delta \Gamma = \Delta V_{\text{внутр}}$, $d\Gamma = dV_{\text{внутр}}$ – **внутренний объём резервуара** (правильнее объём воды внутри резервуара) и **полное изменение** (конечное или элементарное) **внутреннего объёма резервуара** (полное изменение объёма воды в резервуаре);

$U = E_{\text{внутр}}$, $\Delta U = \Delta E_{\text{внутр}}$, $dU = dE_{\text{внутр}}$ – **внутренняя энергия системы** (энергия ХД микрочастиц системы) и **полное изменение ВЭ системы** (полное изменение энергии ХД микрочастиц системы);

$K = V_{\text{ДФ}}^{\text{подв}}$, $\delta K = \delta V_{\text{ДФ}}$ – «**капли**» – **объём**¹ воды, **поступившей** в резервуар в дискретной форме (в виде капель дождя через открытую поверхность резервуара);

$Q = E_{\text{ХФ}}^{\text{подв}}$, $\delta Q = \delta E_{\text{ХФ}}$ – **теплота** – **энергия** движения, **переданного** через неподвижные границы системы **в хаотической форме**;

$\Pi' = V_{\text{СФ}}^{\text{подв}}$, $\delta \Pi' = \delta V_{\text{СФ}}$ – «**поток**» – **объём**² воды, **поступившей** в резервуар в сплошной форме (в виде сплошного потока, входящего по трубам);

$W' = E_{\text{УФ}}^{\text{подв}}$, $\delta W' = \delta E_{\text{УФ}}$ – **работа** (внешних сил – на что указывает штрих в обозначении работы) – **энергия движения, переданного** через подвижные границы системы в упорядоченной форме.

С учётом этих обозначений физические законы сохранения объёма и энергии запишутся так:

$$\Delta \Gamma = K + \Pi'; \quad d\Gamma = \delta K + \delta \Pi'; \quad (4.34)$$

$$\Delta U = Q + W'; \quad dU = \delta Q + \delta W'. \quad (4.35)$$

Уравнения (4.35)³, как известно, являются аналитическими выражениями ЗСЭ (балансовые соотношения для энергии) применительно к термодинамическим системам, т. е. **первого закона термодинамики**: *полное приращение ВЭ системы* (энергии ХД в системе) *равно сумме подведённых к системе теплоты и внешней работы*.

Аналогичным образом, уравнения (4.34) можно назвать «**первым законом гидравлики (гидромеханики)**»: *полное приращение внутреннего объёма резервуара* (объёма воды внутри резервуара) *складывается из подведённых к резервуару «капель» и «потока»*.

Поскольку в уравнениях могут стоять только физические величины, то под терминами «теплота», «работа», «капли», «поток» здесь следует понимать физические величины. С другой стороны, этими терминами принято называть и реальные вещи. Следовательно, им присуща категориальная многозначность: они обозначают и объективную

¹ Этот объём можно определить, если, например, во время дождя натянуть над резервуаром плёнку, а затем собравшуюся воду слить в мерный сосуд.

² Этот объём можно определить по показаниям водяного счётчика, проградуированного в единицах объёма.

³ Многие физики и термодинамики до настоящего времени используют для обозначения теплоты и работы символы dQ и dW , не подозревая, что такие обозначения устарели. В строгом понимании символа d эти обозначения означают **приращения теплоты и работы в системе**, хотя известно, что теплота и работа не содержатся в системе, не характеризуют состояние системы и поэтому «прирастать» не могут. Иными словами, такие обозначения дезориентируют читателя.

реальность (само движение или материю), и мысленную модель этой реальности (физические величины).

Категориальная многозначность терминов «теплота» и «работа» затрудняет понимание физического содержания ПЗТ, вытекающего из соотношений (4.35). Поэтому для пояснения смысла ПЗТ, наряду с традиционной записью ПЗТ в виде (4.35), следует использовать более наглядные соотношения (4.33), не содержащие физические величины с многозначными терминами («теплота» и «работа»).

Учитывая сложившуюся многозначность термина «теплота», следует признать допустимым утверждения типа: «теплота не энергия» или «теплота (тепло) содержится в теле», вызывающие критику со стороны ряда авторов, если уточнять о чём идёт речь. Если под теплотой понимать энергию движения, переданного в процессе теплообмена, $\delta E_{\text{тепл}}$ – алгебраическую величину, то теплота не будет энергией системы U . Если же **под теплотой (теплом) понимать не физическую величину** (характеристику запаса хаотического движения или его изменения в процессе теплообмена), **а само хаотическое (тепловое) движение – тепло**, – то оно (ХД) действительно **содержится** в любом теле и может переноситься в процессах теплообмена между телами.

До настоящего времени **под теплом (теплотой)** понимают как хаотическое, тепловое движение микрочастиц системы, так и движение, подводимое к системе в хаотической форме. В то же время физическая **величина теплота** является **характеристикой** лишь **движения, переданного** в хаотической форме, а характеристикой запаса **хаотического движения системы** (тепла) является **внутренняя энергия**. Следовательно, *понятие теплоты как физической величины* не охватывает всего содержания понятия *тепла как движения* (хаотического движения микрочастиц системы или переданного).

Недоразумений с применением понятий «**теплота**», «**тепло**», «**количество тепла** (теплоты)» можно избежать, если уменьшить многозначность синонимичных терминов «**теплота**» и «**тепло**» путём разделения этих терминов для обозначения разных категорий.

Термин «**работа**» так же, как и термин «теплота» обладает категориальной многозначностью. Он обозначает и само упорядоченное **движение тела**, и **переданное движение** упорядоченным макроскопическим путём; **процесс** передачи движения макроскопическим путём; **количество движения (энергии)**, переданного в упорядоченной форме, – **физическую величину**.

Для уменьшения многозначности терминов «**теплота**» и «**работа**» предлагается выполнить следующее:

- 1) по возможности, использовать эти термины для обозначения **физических величин** – количественных характеристик переданного движения;
- 2) для обозначения самого **хаотического (теплого) движения** в системе или переданного микрофизическим путём использовать термин «**тепло**» (а не «теплота»);
- 3) для наименования **процессов** передачи движения микрофизическим или макроскопическим путём использовать соответственно термины «**теплообмен**» (а не «теплота») «**совершение работы**» (а не «работа»).

В тех же случаях, когда термины физических величин используются в значении объективной реальности (например, в выражениях типа «**внутренняя энергия** превратилась в работу», «**теплота** переносится», «**сила** действует, циркулирует» и т. п.), следует предупредить читателя о том, что всё это иносказательные выражения, где **под терминами физических величин** следует понимать объективные реальности, и неоднократно, чтобы они это усвоили.

4.6 Теплоёмкость

Удельная, молярная и объёмная теплоёмкость. Хотя теплоту, входящую в состав уравнений ПЗТ, можно теоретически представить в виде суммы микроработ, совершаемых при столкновении микрочастиц на границах системы без возникновения макросил и макроперемещений, практически такой метод расчёта теплоты малопригоден и **исторически теплота определялась пропорционально изменению температуры** тела dT и некоторой величине $C_{\text{тела}}$, характеризующей запас вещества в теле и его способность аккумулировать тепловое движение (тепло),

$$\delta Q = C_{\text{тела}} dT. \quad (4.36)$$

Величина

$$C_{\text{тела}} = \delta Q / dT; \quad [C_{\text{тела}}] = 1 \text{ Дж} / \text{К}, \quad (4.37)$$

равная отношению элементарной теплоты δQ , сообщённой телу, к изменению температуры тела dT , называется **теплоёмкостью (истинной) тела**. Теплоёмкость тела численно равна теплоте, необходимой для изменения температуры тела на один градус.

Поскольку и при совершении **работы изменяется температура** тела, то и работу по аналогии с теплотой (4.36) так же можно определить через изменение температуры тела (такой метод расчёта работы имеет определённые преимущества при расчете её в политропных процессах):

$$\delta W = C_w dT. \quad (4.38)$$

Величину
(4.39)

$$C_w = \delta W / dT = p dV / dT,$$

равную отношению работы подведённой (отведённой) к телу к изменению температуры тела по аналогии с теплоёмкостью можно назвать «**работоёмкость** тела»¹.

Удельной теплоёмкостью c (иногда её называют массовой, или удельной массовой теплоёмкостью, что устарело) называется отношение теплоёмкости тела к его массе:

$$c = C_{\text{тела}} / m = \delta Q / (m dT) = \delta q / dT; \quad [c] = 1 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К}), \quad (4.40)$$

где $\delta q = \delta Q / m$ – удельная теплота, Дж/кг.

Удельная теплоёмкость **численно** равна теплоте, которую нужно подвести к веществу единичной массы, чтобы изменить его температуру на один градус.

Молярной теплоёмкостью называется отношение теплоёмкости тела к количеству вещества (молярности) этого тела:

$$C_\mu = C_{\text{тела}} / \mu, \quad [C_\mu] = 1 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (4.41)$$

Объёмной теплоёмкостью называется отношение теплоёмкости тела к его объёму, приведённому к нормальным физическим условиям ($p_0 = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$; $T_0 = 273,15 \text{ К} (0^\circ \text{C})$):

$$c' = C_{\text{тела}} / V_0, \quad [c'] = 1 \text{ Дж} / (\text{м}^3 \cdot \text{К}). \quad (4.42)$$

В случае идеального газа его объём при нормальных физических условиях (НФУ) вычисляется из уравнения состояния (3.28)

$$V_0 = mRT_0 / p_0. \quad (4.43)$$

Молекулярной теплоёмкостью называется отношение теплоёмкости тела к числу молекул этого тела:

$$c_m = C_{\text{тела}} / N; \quad [c_m] = 1 \text{ Дж} / \text{К}. \quad (4.44)$$

¹ Термин "работоёмкость" столь же условен, как и термин "теплоёмкость". Термин "**теплоёмкость**" (*capacity for heat – ёмкость для тепла*) – как дань вещественной теории тепла (теплорода) – впервые ввёл Джозеф Блэк (1728–1779) в 60-х годах XVIII в. в своих лекциях (сами лекции были опубликованы лишь посмертно в 1803 г.).

