

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

U — внутренняя энергия

N_A — число Авогадро

E_K — кинетическая энергия

A — работа

Q — количество теплоты

Z — энергия переноса массы

T — температура

P — давление

i — число степеней свободы молекулы

k — постоянная Больцмана

v — количество вещества

F — модуль силы

S — энтропия

L — перемещение

η — коэффициент полезного действия (КПД)

$\eta_{\text{карно}}$ — КПД цикла Карно

$\dot{\mathcal{E}}$ — эксергия

An — анергия

T_0 — температура окружающей среды

P_0 — давление окружающей среды

μ — химический потенциал

C_P — теплоемкость при постоянном давлении

C_V — теплоемкость при постоянном объеме

R — газовая постоянная

H — энтальпия

τ_Q — коэффициент работоспособности теплоты (эксергетическая температурная функция или эксергетическая температура)

D — эксергические потери

$\eta_{\mathcal{E}}$ — эксергетический КПД

$\Phi_{\text{вх}}$ — вводимая в систему энергия

$\Phi_{\text{вых}}$ — превратимая энергия на выходе из системы

Q_n — низшая теплотворная способность топлива

Q_v — высшая теплотворная способность топлива

B, b — расход топлива, общий и удельный

Ωi — абсолютный коэффициент эксергетической потери

Ω — полный коэффициент энергетических потерь

Ω_{0i} — относительный коэффициент эксергетических потерь i -го узла

Показаны наиболее существенные условные обозначения функций, параметров и величин. Менее значимым (редко встречающимся) обозначениям даны пояснения в тексте.

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области химических производств, нефте- и газопереработки. Разработка пособия продиктована недостаточностью учебной информации по термодинамике как научной основы современной энергетики и неполнотой описания термодинамических подходов анализа энергоэффективности химико-технологических систем, нефте- и газопереработки. Из анализа известных учебно-методических литературных источников по термодинамике, теплопередаче и теплотехнике следует, что соблюдение требований образовательных стандартов в часы, отводимые на усвоение дисциплин, затруднительно. Несмотря на высокий научный и методический уровень литературы, представленный в ней материал в большинстве своем перегружен подробностями и частностями. Необходимо также отметить, что студенты достаточно подробно изучают некоторые разделы термодинамики по программам таких дисциплин, как «Химическая термодинамика», системы с химическими и физико-химическими превращениями в курсе «Физическая химия», теплопередачу в курсе «Процессы и аппараты химической технологии» и др. Это требует особого метода решения вопросов раскрытия термодинамических подходов в организации и оптимизации энергосберегающих систем в подготовке бакалавров и магистров, определяемых соответствующими стандартами.

Учебное пособие состоит из трех частей. В первой части «Термодинамика — основа современной энергетики» изложены основные законы термодинамики, раскрыт понятийный и методологический аппарат этой науки в объеме, достаточном для изучения студентами неэнергетических специальностей. Цель раздела — обобщить и упорядочить известные термодинамические законы и выводы для формирования понимания связей и механизмов использования термодинамики при анализе эффективности химико-технологических систем.

Вторая часть пособия «Законы термодинамики — инструмент для анализа энергоэффективности процессов химической технологии» раскрывает вопросы использования термодинамического подхода для оценки энергоэффективности химико-технологических систем. Основное внимание уделено анализу и учету необратимости процессов химических производств и их влияния на энергоэффективность.

Третья часть пособия представляет собой расчетный практикум для усвоения изложенного в первых двух разделах материала. Он содержит примеры решения типовых задач термодинамики и анализа энергетической эффективности процессов, задачи для самостоятельного решения, методические указания по выполнению практических и расчетно-графических работ для закрепления полученных знаний и приобретения навыков термодинамических расчетов.

Каждая расчетно-графическая и практическая работа содержит варианты заданий для индивидуального решения, методику выполнения, список контрольных вопросов и перечень рекомендуемой литературы.

Не случайно первая часть этой книги названа «Термодинамика — теоретическая база современной энергетики», так как в ней сделана попытка обоб-

щить и упорядочить известные законы и выводы для обозначения связей и механизмов использования термодинамики при анализе эффективности химико-технологических систем. Надо понимать, что термодинамика как наука на данный момент — это целостная система знаний, состоящая из нескольких подсистем: термодинамического анализа систем и процессов, теплотехники и теплопередачи. Кроме того, значительный интерес для специалистов в области химической технологии представляет *химическая термодинамика* — отдельный раздел в термодинамике со своими специфическими терминологией и законами. Он рассматривает процессы в неоднородных системах, осложненные химическими и фазовыми превращениями, выясняет причины химических преобразований и определяет их направление.

Очевидно, что изучать эти составляющие в изоляции друг от друга нецелесообразно. Они должны рассматриваться в комплексе, как единое целое, и только в этом случае у студента будет сформировано целостное представление о термодинамической сущности исследуемых процессов. В первой части рассмотрим понятия, определения и законы термодинамики, а также общие зависимости между термодинамическими параметрами в отрыве от конкретного приложения к каким-либо процессам. Изученные принципы и математический аппарат формируют методы и подходы к описанию различных по своей природе явлений, так как термодинамика базируется на фундаментальных законах природы, которые объективны и неизменны, не зависят от свойств изучаемого объекта.

Глубина изучения термодинамики в конкретном направлении определяется главной задачей, стоящей перед исследователем, и потому, учитывая высказанное, может изменяться в широких пределах.

Прежде чем перейти к более подробному рассмотрению этих вопросов, необходимо подчеркнуть, что традиционно практически все учебные пособия рассматривают вопросы термодинамики с позиций обратимости изучаемых процессов (так называемая равновесная термодинамика), идеализируя их. Но в природе мы имеем дело с процессами необратимыми, поэтому в анализе термодинамических систем и процессов необходимо учитывать временной фактор. Отличие обратимых процессов от необратимых определено в традиционной термодинамической науке посредством понятия «энтропия». Поэтому вторая часть пособия в основном будет посвящена анализу и учету необратимости процессов и ее влиянию на энергоэффективность.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА — ОСНОВА СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

1.1. Предмет термодинамики. Внутренняя энергия. Вычисление работы в термодинамике. Нулевой закон термодинамики. Шкала Кельвина

Чтобы перейти непосредственно к предмету термодинамики, необходимо вспомнить, что молекулярно-кинетическая теория рассматривает строение вещества (в основном газов) с точки зрения трёх основных приближённо верных положений: все тела состоят из частиц (атомов, молекул и ионов); частицы находятся в непрерывном хаотичном тепловом движении; частицы взаимодействуют друг с другом путём абсолютно упругих столкновений. Применяя эту теорию, можно установить связь между макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы (давление, объём, температура), и микроскопическими параметрами. Этот прием позволяет не только объяснить, почему газ оказывает давление на стенки сосуда, что такое температура и т. д., но и записать уравнение состояния идеального газа. Для вывода этого уравнения потребовалась идеализация, т. е. рассмотрение достаточно простой системы — идеального газа, в которой отсутствует взаимодействие между молекулами, следовательно, не было необходимости учитывать потенциальную энергию их взаимодействия. Это направление довольно успешно развивалось.

Попытка выстроить молекулярно-кинетическую теорию реального газа, жидкости или твёрдого тела оказалась предельно сложной задачей, практически невозможной. Тем не менее существует такой раздел физики, который исходит из совершенно противоположных предпосылок, — термодинамика. Она основана на феноменологическом подходе, согласно которому соответствие между макроскопическими параметрами системы находят без учета строения самой системы.

Предмет термодинамики

Отметим, что и в настоящий момент принципы объяснения механизма протекания различных процессов с точки зрения термодинамики не потеряли актуальности, подтверждая значимость феноменологического подхода. Такой подход не предполагает явного применения физических или модельных описаний, в частности на атомном и молекулярном уровнях, а ограничивается применением соотношений между абстрактными параметрами, такими как энергия, свободная энергия и ее энтропийная составляющая и т. д., причем термодинамическая теория не опирается на интуитивные гипотезы, в отличие от атомной. При всей простоте и логичности умозаключений термодинамический анализ дает возможность на основе общих принципов выявить физическую сущность поставленных задач, что и обуславливает достоинства феноменологического подхода.

Итак, *термодинамикой* называют раздел физики, который изучает тепловые явления (феномены) без учёта молекулярного строения вещества. Посредством термодинамического подхода изучается состояние системы на макроскопическом уровне, пространственный ареал которой и продолжительность существования являются достаточными для осуществления нормальных измерительных операций. Термодинамика предусматривает использование и оперирование для описания состояния любой системы (от булыжника до живого организма) рядом специально введенных параметров, определение которых не требует знания строения вещества. Это, к примеру, температура, измерив которую, можно описать состояние такой сложной термодинамической системы, как человек.

С изобретением первых тепловых машин термодинамика появилась, скорее, как раздел инженерного дела. Эти устройства были крайне малоэффективны (при большом потреблении топлива совершилась небольшая работа), и человек захотел их усовершенствовать. Первая тепловая машина была придумана в 1712 г. Томасом Ньюкоменом, её называют ещё атмосферной машиной. Затем потребовалось заставить поршень в цилиндре совершать полезную работу не за счёт атмосферного давления, а с помощью давления пара, с чем прекрасно справился в середине 1760-х гг. Джеймс Уатт, создавший первую паровую машину.

До 1712 г. существовали рычаги, наклонные плоскости и т. д., эти механические устройства служили для преобразования одного вида механической энергии в другой, например потенциальной в кинетическую, но изобретения Ньюкомена и Уатта позволили преобразовать энергию, находящуюся в топливе (внутреннюю энергию), в механическую. Устройства, преобразующие внутреннюю энергию топлива в механическую работу, назвали тепловыми машинами. Понятие «внутренняя энергия» стало одним из центральных в термодинамике.

Внутренняя энергия

С микроскопической точки зрения внутренняя энергия определяется суммой кинетической энергии E_K хаотично перемещающихся вокруг центра масс молекул системы и потенциальной энергии контакта между ними, но не с молекулами других систем.

Для идеального газа внутренняя энергия U складывается из суммы кинетических энергий молекул E_K , и для её расчёта необходимо знать кинетическую энергию каждой молекулы, которых множество (вспомните порядок числа Авогадро N_A). Их скорость изменяется по времени из-за соударения молекул, что делает расчёт практически невозможным. Если рассматривать идеальный газ в состоянии равновесия, то его молекулы должны обладать одинаковой кинетической энергией или средним ее значением, тогда для нахождения U можно записать следующую зависимость:

$$U = N \cdot \overline{E_K}, \quad (1.1)$$

где N — число молекул; $\overline{E_K}$ — средняя кинетическая энергия хаотически движущихся молекул.

Величина $\overline{E_K}$ согласно молекулярно-кинетической теории может быть рассчитана даже для многоатомных молекул из зависимости

$$\overline{E_K} = \frac{i}{2} kT, \quad (1.2)$$

где i — число степеней свободы молекулы; k — постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$), Дж/К; T — абсолютная температура, К.

Под i молекулы подразумевают количество независимых параметров или координат, которые определяют пространственное расположение системы. В отдельных задачах молекулу одноатомной газовой фазы представляют как материальную точку с тремя степенями свободы поступательного перемещения без учета энергии вращения. В классической механической теории двухатомная разовая молекула приближенно представляется двумя жестко неразрушимо связанными материальными точками. Такая совокупность точек кроме трех i поступательного перемещения обладает ещё двумя i при вращении. Трёхатомная и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы, три из которых вращательного движения. Естественно, что жёсткий межатомный контакт отсутствует, что обуславливает целесообразность учета i при колебании.

Величину N в уравнении (1.1) можно рассчитать, если знать массу газа m и молярную массу M вещества, из которого он состоит:

$$N = \frac{m}{M} \times N_A. \quad (1.3)$$

Таким образом, учитывая уравнения (1.2) и (1.3) и то, что универсальная газовая постоянная R связана с числом Авогадро N_A и постоянной Больцмана $R = k \cdot N_A$, зависимость для нахождения U можно записать в следующем виде:

$$U = \frac{i}{2} \times \frac{m}{M} RT. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) можно записать и в более компактном виде, зная, что соотношение $\frac{m}{M}$ есть количество вещества v , выраженное в молях:

$$U = \frac{i}{2} vRT. \quad (1.5)$$

Из уравнений (1.4) и (1.5) можно сделать вывод, что внутренняя энергия идеального газа, помимо числа степеней свободы молекулы, зависит от его температуры $U = f(T)$. Для остальных систем, т. е. всех систем, кроме идеального газа, при определении U необходимо учитывать потенциальную энергию взаимодействия, зависящую от расстояния между молекулами вещества, варьировать которое можно только изменением объёма рассматриваемой системы.

Принимая это во внимание, можно утверждать, что внутренняя энергия любой системы находится в зависимости от её температуры и объёма, т. е. $U = f(T)$. Здесь может возникнуть вопрос, связанный с давлением в рассматриваемой системе и его взаимосвязью с внутренней энергией. Действительно, U зависит от давления, но только лишь потому, что внутренняя энергия зависит

от объёма, от которого, в свою очередь, зависит расстояние между молекулами, а значит, и потенциальная энергия их взаимодействия. Таким образом, связь давления с объёмом и температурой существует и выражается через уравнение состояния, но эта связь косвенная.

Иными словами, внутренняя энергия в термодинамическом смысле — энергия системы, которая представляется однозначной функцией ее состояния $U = f(T)$, т. е. в каждом состоянии система обладает вполне определённой внутренней энергией, не зависящей от того, как она пришла в это состояние. При этом обычно не учитывают кинетическую энергию в целом для системы и ее внешнюю потенциальную энергию, хотя в ряде вариантов потенциальную энергию представляют как составляющую внутренней энергии. Поэтому термодинамика не затрагивает вопроса микроскопического рассмотрения природы внутренней энергии систем.

Преобразовать внутреннюю энергию системы в механическую можно только путём её изменения. Но как можно изменить внутреннюю энергию системы? Пока известно только два способа:

- совершить над системой работу;
- использовать теплопередачу, т. е. способ изменения внутренней энергии системы без совершения работы.

Существует ли необходимость преобразовывать внутреннюю энергию? Велики ли её запасы? Здесь можно привести пример вычисления U одного килограмма воздуха ($M = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) при нормальных условиях ($T = 273$ К, $P = 10^5$ Па) и дать оценку порядка её величины.

Используя зависимость (1.4) и приняв приближенно, что воздух состоит в основном из двухатомных молекул (N_2 , O_2), поэтому приняв $i = 5$, получаем следующее:

$$U = \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{29 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,31 \cdot 273 \approx 200 \text{ кДж.}$$

Этой энергии достаточно, в частности, для того, чтобы расплавить кусок свинца массой 8 кг.

Вычисление работы в термодинамике

Очевидно, что задача получения максимально возможной работы за счёт внутренней энергии довольно заманчива (к примеру, создать эффективный тепловой двигатель). В этой связи важно знать, как в термодинамике вычисляется работа, понимая, как определяется работа A постоянной силы $\vec{F} = \text{const}$ в механике (рис. 1.1):

$$A = FL\cos\alpha,$$

где F — модуль силы, Н; L — модуль перемещения тела, м; $\cos\alpha$ — косинус угла между вектором силы \vec{F} и вектором перемещения тела \vec{L} .

В механике рассматриваются движущееся тело и приложенная к нему сила, при этом работа вычисляется как изменение кинетической энергии тела. В термодинамике речь идёт о перемещении частей, составляющих макроскопи-

ческое тело, относительно друг друга, вследствие чего меняется его объём, а скорость тела остаётся равной нулю. Поэтому работа в термодинамике хотя и определяется подобно механике, но равна не изменению кинетической энергии макроскопического тела, а изменению его внутренней энергии.

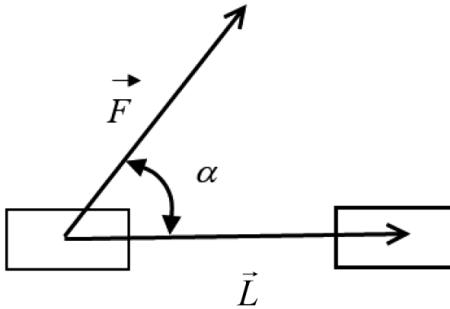


Рис. 1.1

Схема к определению работы в механике

Так, в цилиндрической емкости с движущимся поршнем имеется газовая среда при температуре T_1 (рис. 1.2). При медленном подогреве газовой фазы до температуры T_2 она будет расширяться при изобарных условиях и поршень передвинется из первого во второе положение на отрезок Δl , при этом усилие газового давления совершил работу над внешними объектами.

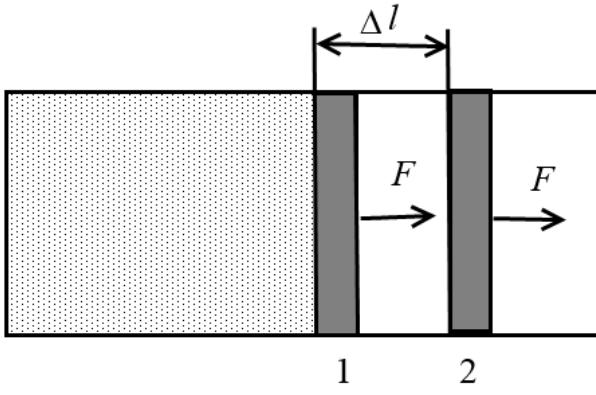


Рис. 1.2

Схема к определению работы в термодинамике

При $P = \text{const}$ сила давления $F = P \cdot S$ также неизменна, поэтому ее работу можно вычислить по выражению

$$A = F\Delta l = PS\Delta l = P\Delta V,$$

где ΔV — изменение объёма газа; S — площадь давления поршня.

Если объём газовой фазы при изохорных условиях неизменен, то работа газовой фазы равняется нулю. Возникают вопросы: почему при сжатии или расширении меняется внутренняя энергия тела и почему при сжатии газ нагревается, а при расширении охлаждается? Причиной изменения температуры газа

при сжатии и расширении является тот факт, что при упругих соударениях молекул с движущимся поршнем их кинетическая энергия изменяется.

Например:

- если газ сжимается, то при столкновении движущийся навстречу поршень частично отдаёт молекулам механическую энергию, что ведет к нагреву газовой фазы;
- при расширении газовой фазы после соударения с удаляющимся поршнем скорость молекул снижается, что ведет к снижению температуры газовой фазы.

В процессах сжатия и расширения вследствие изменения среднего расстояния между молекулами изменяется и средняя потенциальная энергия молекуларного контакта, т. е. энергия системы (внутренняя энергия).

Итак, работа внешних сил, действующих на газ:

- при сжатии газа, когда $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$, $A > 0$, — направления силы и перемещения совпадают;
- при расширении газа, когда $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$, $A < 0$, — направления силы и перемещения противоположны.

Запишем уравнение Менделеева — Клайперона для этих двух состояний газа:

$$PV_1 = vRT_1; \quad PV_2 = vRT_2 \quad (1.6)$$

или

$$P(V_2 - V_1) = vR(T_2 - T_1). \quad (1.7)$$

Отсюда следует, что при изобарном процессе

$$A = vR\Delta T. \quad (1.8)$$

При $m = M$ (1 моль идеальной газовой фазы) и $\Delta T = 1$ К имеем $A = R$, откуда следует физическая сущность универсальной газовой постоянной R , равной работе, проделанной одним молем идеальной газовой фазы при ее нагреве на 1 К в изобарных условиях.

Термодинамическую работу можно интерпретировать и графически (рис. 1.3). На графике $P = f(V)$ при изобарном процессе работа равна площади заштрихованного прямоугольника (рис. 1.3a). Если процесс не изобарный (рис. 1.3б), то кривую $P = f(V)$ можно представить как ломаную, состоящую из большого количества изохор и изобар. Работа на изохорных участках равна нулю, а суммарная работа на всех изобарных участках равна площади заштрихованной фигуры. При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) работа равна площади заштрихованной фигуры, изображённой на рисунке 1.3в.

Здесь следует вновь отметить, что в термодинамике речь идёт о перемещении частей, составляющих макроскопическую систему, относительно друг друга, вследствие чего совершается работа (происходит изменение объёма в системе), а скорость самой системы остаётся равной нулю. При этом скорости молекул изменяются, влияя на изменение температуры системы.

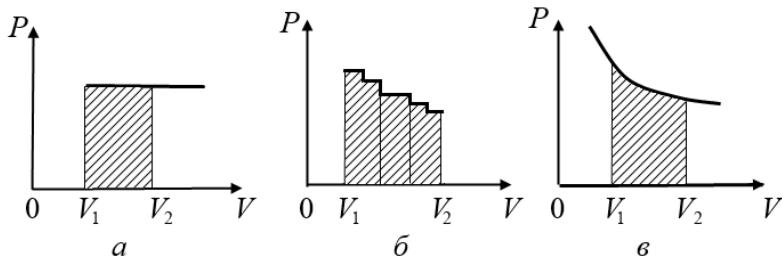


Рис. 1.3

Определение работы в термодинамике с использованием P–V-диаграммы

Нулевой закон термодинамики

Изолированная замкнутая система (к примеру, газовая фаза, находящаяся в емкости с не проводящими тепло стенками) независимо от ее исходного состояния переходит в состояние, не меняющееся впоследствии, которое называют состоянием динамического или теплового равновесия. С микроскопической точки зрения частицы продолжают сложно перемещаться, однако при макроскопическом рассмотрении состояние равновесия является самым простым и зависит от ряда факторов, в частности от температуры и удельного объема. Отметим, что в случае, когда состояние равновесия обусловлено температурой и давлением, его называют термодинамически равновесным.

В варианте, когда две изначально изолированные системы A и B начинают контактировать, общая система $A + B$ в результате трансформируется в состояние, где A и B находятся в состоянии теплового равновесия по отношению друг к другу. A и B в отдельности тоже остаются в теплоравновесном состоянии, причем оно не нарушается при прекращении связи между ними и при дальнейшем её восстановлении. Таким образом, приведение в контакт A и B , до этого изолированных, не ведет к каким-либо переменам, и потому можно принять, что они находятся в состоянии теплового равновесия по отношению друг к другу.

То есть в случае, когда A и B равновесны (обозначим такое состояние $A \sim B$), как и системы B и C ($B \sim C$), то системы A и C также равновесны по отношению друг к другу $A \sim C$: $A \sim B$, $B \sim C \rightarrow A \sim C$.

Эта эмпирическая зависимость носит название нулевого закона термодинамики.

Понятие «термодинамическое состояние», или «состояние системы», означает, в принципе, состояние теплоравновесия, однако принимается, что общая система находится в термодинамическом состоянии в том случае, когда разные её составляющие находятся в терморавновесных состояниях, однако для системы в целом это не так.

К примеру, в системе, включающей два тела A и B с температурами T_A и T_B , можно считать, что общая система находится в термодинамическом состоянии, обусловленном этими температурами. Терморавновесные состояния для каждой из составляющих системы называют локально равновесными.

Шкала Кельвина

Используемая шкала температур Кельвина в теплофизической теории определяется термодинамически с условием, что она не зависит от вида термометрической субстанции и её нулевая температурная точка является термодинамически возможным минимумом, в сравнении с которой количественно определяется степень нагрева вещества. Температура — это параметр, положенный в основу нулевого закона термодинамики, который нам уже известен. Термодинамическая система может находиться в различных состояниях теплового равновесия, и в каждом из них температура имеет своё строго определённое значение.

Понятие «температура» возникло в то время, когда считалось, что в более нагретых телах содержится большее количество «теплорода», чем в менее нагретых. Она воспринималась как крепость смеси вещества тела и «теплорода», поэтому за единицу измерения температуры и крепости некоторых напитков применяется *градус*.

Для измерения температуры используются термометрические свойства материалов, которые находятся в функциональной зависимости от неё. На этой основе были разработаны эмпирические температурные шкалы, поэтому измеренная с их помощью температура называется эмпирической. Недостатками этих шкал являются отсутствие их непрерывности, связанное с тем, что в природе нет вещества, которое способно сохранять свои свойства во всём диапазоне возможных температур, и несовпадение значений температур для разных термометрических материалов как между реперными точками (преимущественно точки кипения воды и льдообразования при атмосферном давлении), так и за их пределами.

Газовый термометр, принцип действия которого основан на зависимости давления или объёма идеального газа от температуры, в течение долгого времени был единственным способом воспроизведения абсолютной температуры.

Рассмотрим подробно, как измеряют температуру в случае, когда термометрической субстанцией является газовая фаза, которую нельзя использовать так же, как жидкую. Газ заполняет весь предоставленный ему объём, не образуя поверхности раздела, который равняется объёму емкости, где он содержится. При нагреве газовая фаза расширяется при постоянном давлении в случае, когда у сосуда эластичные стенки, а в случае, если ее объём не меняется, при нагреве увеличивается газовое давление, как было установлено еще французскими физиками Жаком Александром Сезаром Шарлем (1787) и Жозефом Луи Гей-Люссаком (1802). Это открытие легло в основу закономерностей изменения состояния газа.

В устройстве, показанном на рисунке 1.4, на трубке нанесена риска (по стрелке), дающая возможность оценить изменения текущего объёма газовой фазы, давление которой изменяется при варьировании температуры окружающей жидкой среды. Термометрической величиной в данном случае выступает давление при варьировании температуры, которое необходимо для удержания мениска (границы фазового раздела между газом и жидкостью) на уровне риски. Давление обусловлено весом столба жидкой среды в манометрической

U-образной трубке. Не вызывает сомнений, что давление, определяемое по манометру, повышается при наличии в резервуаре кипящей воды среды по сравнению с вариантом, когда в нем находится водоледяная смесь. Можно найти температурное соотношение по отношению давлений

$$\frac{T_s}{T_i} = \frac{P_s}{P_i}, \quad (1.9)$$

где индексы *s* и *i* соответствуют параметрам точки кипения и льдообразования (от первых букв в английском варианте: *steam* — пар — и *ice* — лёд).

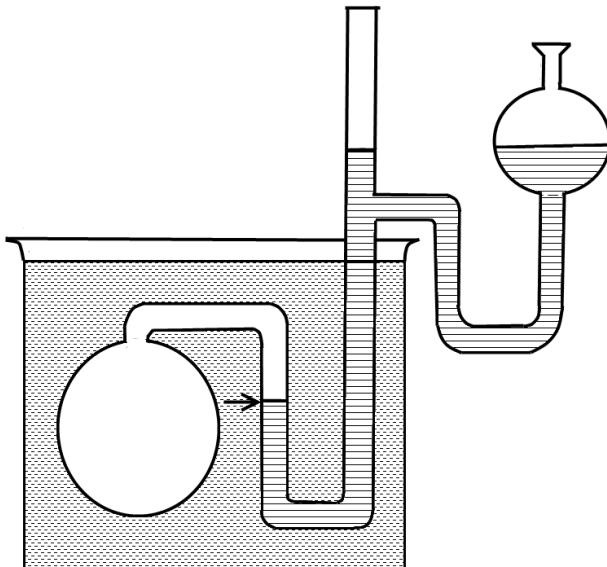


Рис. 1.4
Схема газового термометра

При условии реализации данного выражения для разных газовых сред, к примеру для метана, гелия, аргона и азота, при давлении, отличном от атмосферного, в точке замерзания при $T = T_i$ имеем ориентировочно значение $\frac{P_s}{P_i}$ = idem независимо от типа газовой среды в термометре. Этот факт говорит о

том, что температурное соотношение несущественно зависит от типа термометрической среды для вышеперечисленных газов.

При $P_i \rightarrow 0$ в случае экстраполяции величин к оси ординат для всех газовых фаз предельное значение $\frac{P_s}{P_i}$ всегда одинаково и равно 1,36609 с точностью до пяти знаков после запятой (рис. 1.5), что говорит о том, что $\frac{T_s}{T_i}$ не меняется при варьировании химического состава газовой среды.

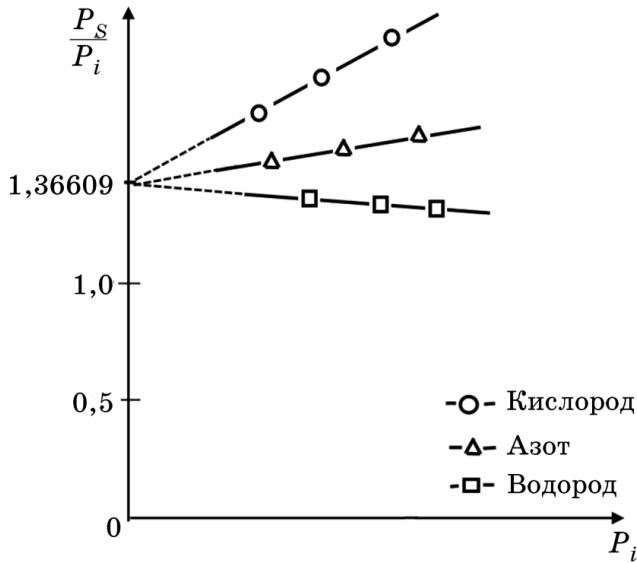


Рис. 1.5

Графическое определение температуры абсолютного нуля

Таким образом, можно определить температурную шкалу при

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P_s}{P_i} = 1,36609. \quad (1.10)$$

По отношению (1.10) полностью определить шкалу невозможно, так как неизвестны сами значения T_s и T_i , поэтому вводится условие

$$T_s - T_i = 100.$$

По нему устанавливается идентичное со шкалой Цельсия значение градуса при $T_s = 100^\circ\text{C}$ и $T_i = 0^\circ\text{C}$. Решая систему уравнений (1.10) и (1.11), найдем $T_s = 373,16 \text{ K}$ и $T_i = 273,16 \text{ K}$.

Для любой выбранной температуры T , соответствующей P , имеем

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i} \Rightarrow T = T_i \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i} \Rightarrow T = 273,16 \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{P}{P_i}. \quad (1.11)$$

Итак, для определения температуры по газовой термометрической шкале необходимо знание P для заданного газового объёма, которое установится при достижении теплового равновесия. Кроме того, необходимо определить P_i такого же содержания газовой фазы и в том же объёме, находящейся в теплоравновесии с водоледяной смесью.

Газовая шкала является абсолютной вследствие того, что она предопределяет существование абсолютного температурного нуля. Значение температуры по Кельвину получают прибавлением числа 273,15 к температуре по Цельсию.

В 1848 г. английский физик Уильям Томсон предложил определять градусы шкалы температур так, чтобы в его диапазоне эффективность идеального теплового агрегата не менялась. В 1854 г. он рекомендовал применять обрат-

ную функцию Карно для получения термодинамической шкалы, не обусловленной характеристиками термометрических тел, но практически реализовать это предложение не удалось.

Генеральная конференция по мерам и весам в 1954 г. утвердила положение о том, что для полномерного определения газовой шкалы целесообразно применять единственную тройную точку воды T_{tp} , соответствующую температуре существования системы «лёд — водяной пар — вода» при отсутствии воздуха и других побочных растворимых в воде веществ. Её величина принята равной $273,16^\circ$. В таком варианте газовая шкала определяется выражениями:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}} \Rightarrow T = T_{tp} \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}} \Rightarrow T = 273,16 \lim_{P_{tp} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tp}}. \quad (1.12)$$

Новые направления в воспроизведении абсолютной температурной шкалы основаны на использовании уравнения Стефана — Больцмана

$$E_{изл} = \sigma \cdot T^4,$$

где $E_{изл}$ — мощность излучения, $\text{Вт}/\text{м}^2$; σ — постоянная Стефана — Больцмана, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; T — абсолютная температура тела, К; и уравнения Гарри Найквиста

$$u_{ш} = \sqrt{4kTR\Delta f},$$

где $u_{ш}$ — среднее напряжение теплового шума, В; k — постоянная Больцмана, $\text{Дж}/\text{К}$; T — абсолютная температура тела, К; R — сопротивление в проводнике, Ом; Δf — полоса частот, в которой проводятся измерения, Гц.

1.2. Количество теплоты. Теплоёмкость. Первый закон термодинамики. Теплота и энталпия

Тепловыми явлениями учёные и философы начали интересоваться в древности, однако кроме общих предположений об этих явлениях, носивших порой самый фантастический характер, ничего высказано не было. Первая кинетическая теория газов обязана своим появлением Даниилу Бернулли — профессору Российской академии наук, где он активно занимался исследованием газов. Своими исследованиями он на сто лет опередил современников, но, к сожалению, его теория оказалась почти забытой. На кинетическую теорию просто не обратили внимания, так как большинство учёных того времени придерживались так называемой теории теплорода.

В теории теплорода тепловой поток рассматривался как жидкость, состоящая из взаимно отталкивающихся частиц, подобно тому, как устроена атмосфера Земли. Каждое материальное тело считалось окружённым теплородом, плотность которого увеличивается с ростом температуры. В то время не знали, что частицы в веществедерживаются электрическими силами, полагая, что притяжение между частицами имеет гравитационную природу, аналогичную взаимодействию между Солнцем и планетами. Достаточно простая теория теплорода, удовлетворяющая физико-химическим эмпирическим и формалистическим тенденциям того времени, являлась исторически необходимой стадией в развитии физической науки и сыграла определенную позитивную роль, обобщивши-

Конец ознакомительного фрагмента.
Приобрести книгу можно
в интернет-магазине
«Электронный универс»
e-Univers.ru