



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования**

**«Санкт-Петербургский государственный университет  
аэрокосмического приборостроения»**

**Кафедра «Системного анализа и  
ЛОГИСТИКИ»**

# **Транспортная энергетика**

**Преподаватель: доцент кафедры  
к.в.н., доцент *Уголков Сергей Вячеславович*  
8-921-325-18-12**

**Санкт-Петербург**

# Раздел 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕПЛОТЕХНИКИ

## Учебные вопросы

2.1. Термодинамические системы.

Уравнения состояния парогазовых систем

2.2. Работа в термодинамическом процессе

2.3. Критическое состояние вещества

2.4. Первое начало (первый закон)

термодинамики

2.5. Теплоемкость

2.6. Второе начало (второй закон)

термодинамики

Учебный вопрос №2.1

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СИСТЕМЫ. УРАВНЕНИЯ  
СОСТОЯНИЯ  
ПАРОГАЗОВЫХ СИСТЕМ**

Проблемы, связанные с осуществлением тепловых процессов, рассматриваются термодинамикой и теплотехникой. Термодинамика изучает процессы в системах путем анализа превращения теплоты в различные виды энергии. Теплотехника охватывает производство, распределение, транспортирование и утилизацию теплоты. Способы извлечения тепловой энергии, использования ее в тепловых машинах будут рассмотрены нами в соответствующих разделах.



Основным понятием термодинамики является понятие **термодинамической системы** - совокупности материальных тел, являющихся объектами изучения, которые могут взаимодействовать с окружающей средой.

В **механике** состояние системы в каждый момент времени полностью определяется, если известны положение и скорость каждой ее точечных масс. Для системы, состоящей из  $N$  точечных масс необходимо знать  $6N$  переменных (для каждой массы три координаты и три скорости по каждой координате).

В **термодинамике** вводится другое и более простое понятие состояния системы. Во-первых, невозможно множество точечных масс (атомов и молекул) описать с помощью  **$6N$**  переменных для каждой единицы и во-вторых, величины, с которыми приходится иметь дело в термодинамике, описывают средние свойства системы, а, следовательно, точное знание движения каждого элемента системы явно представляется излишним.

*Для того, чтобы определить понятие термодинамического состояния, рассмотрим систему, представляющую собой некоторое количество химически однородного газа.*

В такой системе измеряются температура  $t$ , объем  $V$  и давление  $P$ . Следует заметить, что термодинамические свойства системы в значительной мере не зависят от формы, поэтому задание объема является обычно достаточным для описания ее геометрии. Напомним, что давление - величина, определяемая отношением нормальной составляющей силы, действующей на поверхность, к площади этой поверхности. Единицей давления в системе СИ является паскаль  $1\text{Па}=1\text{Н}/\text{м}^2$ .

Для данного количества вещества, содержащегося в системе, температура, объем и давление не являются независимыми величинами; они связаны в общем виде соотношением:  $f(p, V, t) = 0$ , которое называется **термическим уравнением состояния**.

Вопрос о выводе уравнения состояния окончательно не решен даже для газов, не говоря уже о жидких и твердых телах. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать **идеальный газ**, являющийся моделью реального газа, в которой пренебрегают потенциальной энергией взаимодействия молекул по сравнению с их кинетической энергией; между молекулами идеального газа не действуют силы притяжения или отталкивания, соударения молекул со стенками сосуда и между собой абсолютно упруги, а время взаимодействия между молекулами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.



*Перед тем, как начать обсуждение, какие конкретно соотношения характеризуют связь между параметрами уравнения состояния, напомним, как связаны температура и давление с энергией молекул вещества.*

Температура  **$T$**  - величина, характеризующая степень нагрева тел. В настоящее время используются две температурные шкалы: Цельсия и Кельвина.

В шкале Цельсия разница показаний термометра между точками таяния льда (0 град.С) и кипения воды (100 град. С) при нормальном атмосферном давлении (101 кПа или 760 мм рт.ст.), деленная на 100, представляет собой один градус по шкале Цельсия.

В термодинамической шкале температур началом отсчета служит температура "абсолютного нуля"  $0 \text{ град. К} = - 273,15 \text{ град.С}$ . Температура, измеренная по данной шкале, носит название **термодинамическая температура**.

В так называемой тройной точке, где жидкая, твердая и газообразная фазы воды находятся в устойчивом равновесии, абсолютная температура равна  **$T=273,16 \text{ К}$** , что по шкале Цельсия соответствует температуре  $0,01 \text{ градус}$ . Тем не менее, считают, что ноль по шкале Цельсия соответствует  $273 \text{ градусам}$  по шкале Кельвина.

При этом градус абсолютной шкалы численно равен градусу шкалы Цельсия, поэтому  **$dT=dt$** .

Считается, что при абсолютной температуре, равной нулю, прекращается тепловое движение молекул. В то же время предполагается, что абсолютный нуль температуры недостижим, так как тепловое движение молекул - неотъемлемое свойство материи, и прекращение этого движения приведет к нарушению закона сохранения энергии.

Температура может рассматриваться как мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул. Взаимосвязь между средней кинетической энергией поступательного движения молекул и абсолютной температурой идеального газа описывается соотношением:

$$T = \frac{2mv^2}{3k} = \frac{mv^2}{3k},$$

где  $m$  - масса молекулы;  $v$  - средняя скорость поступательного движения молекул;  $k$  - постоянная Больцмана, имеющая значение  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К, как следствие удара о них молекул. Пусть за единицу времени на единицу площади стенки приходится  $N$  ударов, тогда за время  $\Delta t$  об участок  $\Delta S$  поверхности стенки ударяют  $N \Delta S \Delta t$  молекул. Положим, что вектор скорости каждой молекулы в момент удара направлен по нормали к стенке. Тогда при упругом ударе о стенку вектор скорости меняет направление на противоположное, оставаясь неизменным по модулю.

Изменение импульса каждой молекулы найдем как разность импульсов после и до удара:  $(-mv) - mv = -2mv$ . Согласно третьему закону Ньютона точно такой же импульс  $(2mv)$  сообщается стенке сосуда. По второму закону Ньютона этот импульс равен произведению силы на время  $\Delta t$ . С учетом общего количества молекул, ударившихся о стенку сосуда за время  $\Delta t$ , запишем:  $2mvN\Delta S\Delta t = F\Delta t$ . Деля полученное равенство на  $\Delta S\Delta t$ , и учитывая, что давление  $p = F/\Delta S$ , получим  $p = 2mvN$ .

Нетрудно сообразить, что число ударов в единицу времени зависит от скорости молекул  $v$ , ибо чем быстрее они летят, тем чаще ударяются о стенки сосуда, и от числа молекул  $n$  в единице объема, т.к. чем больше молекул, тем больше и число наносимых ими ударов.



С учетом сказанного можно считать, что давление  $p$  зависит от числа молекул в единице объема и пропорционально квадрату скорости, т.е.  $p$  пропорционально  $nmv^2$ .

Каждую из трех переменных можно выразить из уравнения состояния как функцию двух других, решив его относительно выбранной переменной. Поэтому состояние системы полностью определяется какими-нибудь двумя из трех величин.

Закон, устанавливающий зависимость давления определенной массы газа от температуры при постоянном объеме, открыт Шарлем (закон Шарля):

*давление некоторой массы газа при нагревании на 1°C при неизменном объеме увеличивается на 1/273 часть давления  $p_{0^{\circ}\text{C}}$ , которое эта масса газа имела при 0°C, и выражается следующей формулой:*

$$p = p_{0^{\circ}\text{C}} (1 + \alpha t^{\circ}),$$

где –  $\alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$  температурный коэффициент давления,  $t^{\circ}$  – температура газа по шкале Цельсия.

При охлаждении газа ниже  $0^{\circ}\text{C}$ , температура  $t^{\circ}$  будет иметь отрицательные значения. При низких температурах, когда газ приближается к состоянию сжижения, а также в случае очень сильно сжатых газов, закон Шарля неприменим.

Если заменить температуру по шкале Цельсия в формуле, выражающей закон Шарля, на температуру по шкале Кельвина, то, опуская элементарные преобразования, получим:

$$p = p_{0^{\circ}\text{C}} \frac{T}{T_0},$$

где  $T_0 = 273^{\circ}\text{K}$ ,  $T$  -- абсолютная температура газа при давлении  $p$ .

Другими словами, **закон Шарля** может быть сформулирован в другой форме:

*давление данной массы газа при постоянном объеме пропорционально температуре газа по шкале Кельвина, или термодинамической температуре:*

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} .$$

Зависимость изменения объема определенной массы газа от температуры при постоянном давлении получена Гей-Люссаком (закон Гей-Люссака):

*объем некоторой массы газа при нагревании на  $1^\circ\text{C}$  при постоянном давлении увеличивается на  $1/273$  часть объема  $V_{0^\circ\text{C}}$ , который эта масса газа имела при  $0^\circ\text{C}$ .*

Формула, выражающая данный закон, имеет вид, аналогичный формуле закона Шарля,

$$V = V_{0^{\circ}\text{C}}(1 + \beta t^{\circ}),$$

где  $\beta = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$  коэффициент объемного расширения,  $t^{\circ}$  - температура газа по шкале Цельсия.

Произведя в последней формуле замену температуры по шкале Цельсия на температуру по шкале Кельвина, получим формулу:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда следует другая формулировка **закона Гей-Люссака**: *объем данной массы газа при постоянном давлении пропорционален термодинамической температуре.*



Закон Гей-Люссака также применим как к температурам выше  $0^{\circ}\text{C}$ , так и ниже, но им нельзя пользоваться, когда газ либо сильно сжат или настолько охлажден, что приближается к состоянию сжижения.

Важным является следствие из закона Гей-Люссака. Оно касается зависимости плотности газа от его объема при сохранении постоянства давления. Известно, что плотность равна массе тела, деленной на объем. Так как масса газа постоянна, то при нагревании плотность газа уменьшается во столько раз, во сколько раз увеличился объем. Следовательно, *плотность газа при неизменном давлении обратно пропорциональна термодинамической температуре.*

Если  $\rho_1$  и  $\rho_2$  - плотности газа при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то имеет место соотношение

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Закон, устанавливающий зависимость давления некоторой массы газа от его объема при постоянной температуре, открыт Бойлем и Мариоттом (**закон Бойля-Мариотта**): *давление некоторой массы газа при постоянной температуре обратно пропорционально объему газа*, и выражается формулой:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

откуда  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ .

Другими словами, *для данной массы газа произведение объема газа на его давление при постоянной температуре остается неизменным.*

Для разреженных газов закон Бойля-Мариотта выполняется с высокой степенью точности. Для газов сильно сжатых или охлажденных обнаруживаются заметные отступления от этого закона.

Наглядно изобразить состояние системы в том или ином термодинамическом процессе можно в прямоугольной системе координат, приняв значения объема  $V$  на оси абсцисс, а давления  $p$  - на оси ординат. Тогда любая точка на полученном графике определит состояние системы при заданных условиях.

Так, при соблюдении постоянства температуры процесс носит название **изотермического**, а соответствующие кривые носят название "**изотермы**". Если в качестве фиксированной переменной выбрать не температуру, а давление, то процесс будет называться **изобарическим**, а полученные зависимости - "**изобарами**", а если выбрать объем, то соответственно: процесс **изохорический**, а зависимости - "**изохоры**".

На рис. 2.1 показаны основные термодинамические процессы в координатах  $(V, p)$ .

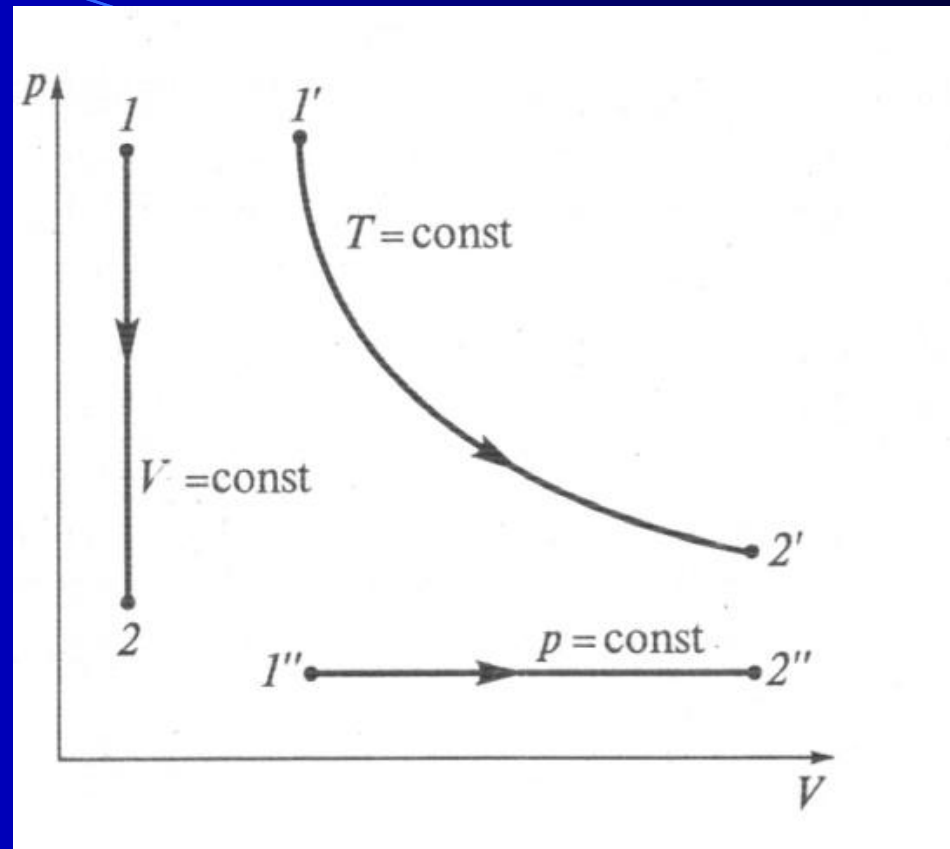


Рис.2.1. Представление основных термодинамических процессов в декартовой системе координат

Изотерма представляется равнобочной гиперболой, а изохора и изобара - прямыми, параллельными осям координат. Цифрой 1 обозначено начало соответствующего процесса, цифрой 2 - конечная точка процесса.



Объединение законов Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта дает уравнение состояния идеального газа, которое для системы, содержащей  $n$ ;  $m$  граммов газа с молекулярным весом  $M$ , имеет вид:

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, значение которой одинаково для любого газа и равно **8,31437 Дж/(моль·К)**.

Это уравнение справедливо только для идеального газа и с некоторым приближением может использоваться для реальных газов, имеющих небольшую плотность. Для грамм-молекулы или моля газа, т.е. числа граммов газа, равного его молекулярному весу, имеем ,  $m=M$  а уравнение состояния принимает вид:

$$pV=RT,$$

которое носит название уравнение Клапейрона-Менделеева. Под  $V$  понимаем объем единицы массы (моля) газа.

**Моль** (русское обозначение: *моль*; международное: *mol*; устаревшее название *грамм-молекула* (по отношению к количеству молекул); от лат. *moles* — количество, масса, счётное множество) — единица измерения количества вещества в Международной системе единиц (СИ), одна из семи основных единиц СИ.

Моль принят в качестве основной единицы СИ XIV Генеральной конференцией по мерам и весам (ГКМВ) в 1971 году.

Из определения моля непосредственно следует, что молярная масса углерода-12 равна 12 г/моль.

Количество специфицированных структурных элементов в одном моле вещества называется постоянной Авогадро (числом Авогадро), обозначаемой обычно как  $N_A$ . Таким образом, в углероде-12 массой 0,012 кг содержится  $N_A$  атомов. Значение постоянной Авогадро, рекомендованное Комитетом по данным для науки и техники (CODATA) в 2014 году, равно  $6,022140857(74) \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Отсюда, 1 атом углерода-12 имеет массу  $0,012/N_A$  кг =  $12/N_A$  г. 1/12 массы атома углерода-12 называют атомной единицей массы (обозначение а. е. м.), и, следовательно,  $1 \text{ а. е. м.} = 0,001/N_A$  кг. =  $1/N_A$  г.

# 1 моль вещества

**1 Моль** – количество вещества, в котором содержится столько же молекул (атомов), сколько их содержится в **0,012 кг** углерода.

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Моль любого вещества содержит одно и тоже число молекул – **число Авогадро**

(Единица измерения относительного количества молекул.

1 моль – это молекулярная «упаковка» содержащая определенное количество молекул)

Таким образом, масса одного моля вещества (молярная масса) равна массе одной частицы вещества, атома или молекулы, выраженной в а. е. м. и умноженной на  $N_A$ . Например, масса 1 моля *лития*, имеющего атомарную кристаллическую решётку, будет равна

$7 \text{ а. е. м.} \times N_A = 7 \times 1/N_A \text{ г} \times N_A \text{ моль}^{-1} = 7 \text{ г/моль}$ ,  
а масса 1 моля *кислорода*, состоящего из двухатомных молекул  
 $2 \times 16 \text{ а. е. м.} \times N_A = 2 \times 16 \times 1/N_A \text{ г} \times N_A \text{ моль}^{-1} = 32 \text{ г/моль}$ .



В ряде случаев полезной оказывается формула, связывающая плотность газа  $\rho$  с его температурой и давлением:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}.$$

*Реальные газы отличаются от идеальных тем, что молекулы имеют конечные собственные объемы и связаны друг с другом силами взаимодействия, носящими электромагнитный и квантовый характер. При сокращении расстояний между молекулами силы отталкивания могут достигать очень больших значений. Таким образом, реальные газы отличаются от идеальных как в количественном, так и в качественном отношении.*

Наиболее простым и качественно верно отображающим изменение состояния реального газа является уравнение Ван-дер-Ваальса, которое для единицы массы (моля) газа имеет вид:

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

где  $a$  - коэффициент пропорциональности, имеющий для каждого газа свое значение, не зависящее от параметров состояния (отражает молекулярные силы взаимодействия);  $b$  - наименьший объем, до которого можно сжать реальный газ (учитывает конечную величину молекул). При  $a=b=0$  уравнение превращается в уравнение состояния идеального газа.

Термодинамическая система называется **изолированной**, если она не допускает обмена с окружающей средой как теплотой, так и работой. Если обмен возможен либо теплотой, либо работой, то такая система - **полуизолированная**, а если допустим обмен и теплотой и работой, то - **неизолированная**.

**Рабочим телом** называют ту материальную субстанцию термодинамической системы, с помощью которой осуществляется взаимное превращение теплоты и работы. В паровых турбинах это водяной пар, в газовых турбинах и ДВС - продукты окисления топлива, в холодильных установках - фреон, аммиак.

**Равновесным** называется такое состояние системы, при котором во всех точках ее объема все термодинамические параметры состояния одинаковы. В термодинамике постулируется, что изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда не может самопроизвольно из него выйти.

**Термодинамический процесс** это совокупность состояний системы при взаимодействии с окружающей средой.

Термодинамический процесс называется **равновесным**, если при его осуществлении система проходит ряд последовательных равновесных состояний. При этом преобразование **обратимо**, когда последовательно проходимые промежуточные состояния являются (или бесконечно близки) к равновесным.

Если в термодинамическом процессе не происходит теплообмена с окружающей средой, то такой процесс носит название **адиабатного**.

*Обратимые состояния можно осуществить на практике, если изменять внешние условия так медленно, что система успеет постепенно прийти в соответствие с изменившимися условиями.*

**Гра́дус Фаренгёйта** (обозначение:  $^{\circ}\text{F}$ )

— единица измерения температуры. Назван в честь немецкого учёного Габриеля Фаренгейта, предложившего в 1724 году шкалу для измерения температуры.

На шкале Фаренгейта температура таяния льда равна  $+32^{\circ}\text{F}$ , а температура кипения воды —  $+212^{\circ}\text{F}$  (при нормальном атмосферном давлении). При этом один градус Фаренгейта равен  $1/180$  разности этих температур. Диапазон  $0\dots+100^{\circ}\text{F}$  по шкале Фаренгейта примерно соответствует диапазону  $-17,8\dots+37,8^{\circ}\text{C}$  по шкале Цельсия.



По изначальному предложению ноль по шкале Фаренгейта определялся по самоподдерживающейся температуре смеси воды, льда и хлорида аммония (соответствует примерно  $-17,8^{\circ}\text{C}$ ), а  $+96^{\circ}\text{F}$  равнялось температуре тела здорового человека (во рту, по современной шкале  $+98^{\circ}\text{F}$ ). Нормальная температура человеческого тела по шкале Цельсия равна  $+36,6^{\circ}\text{C}$ , а по шкале Фаренгейта —  $+97,9^{\circ}\text{F}$ .

**Формула перевода Фаренгейта ( $^{\circ}\text{F}$ ) в Цельсий ( $^{\circ}\text{C}$ ) и наоборот Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) в Фаренгейт ( $^{\circ}\text{F}$ ):**

**(Фаренгейт — 32) : 1,8 = Цельсий**

Пример:  $(50^{\circ}\text{F} - 32) : 1,8 = 10^{\circ}\text{C}$

**Цельсий x 1,8 + 32 = Фаренгейт**

Пример:  $10^{\circ}\text{C} \times 1,8 + 32 = 50^{\circ}\text{F}$ .

Шкала Фаренгейта использовалась в англоязычных странах до 1960-х годов. Затем большинство тех стран перешло на метрическую систему с кельвинами и градусами Цельсия.

В настоящее время градус Фаренгейта используется в быту как основная единица измерения температуры в следующих странах: Багамы; Белиз; Острова Кайман; Палау; США.

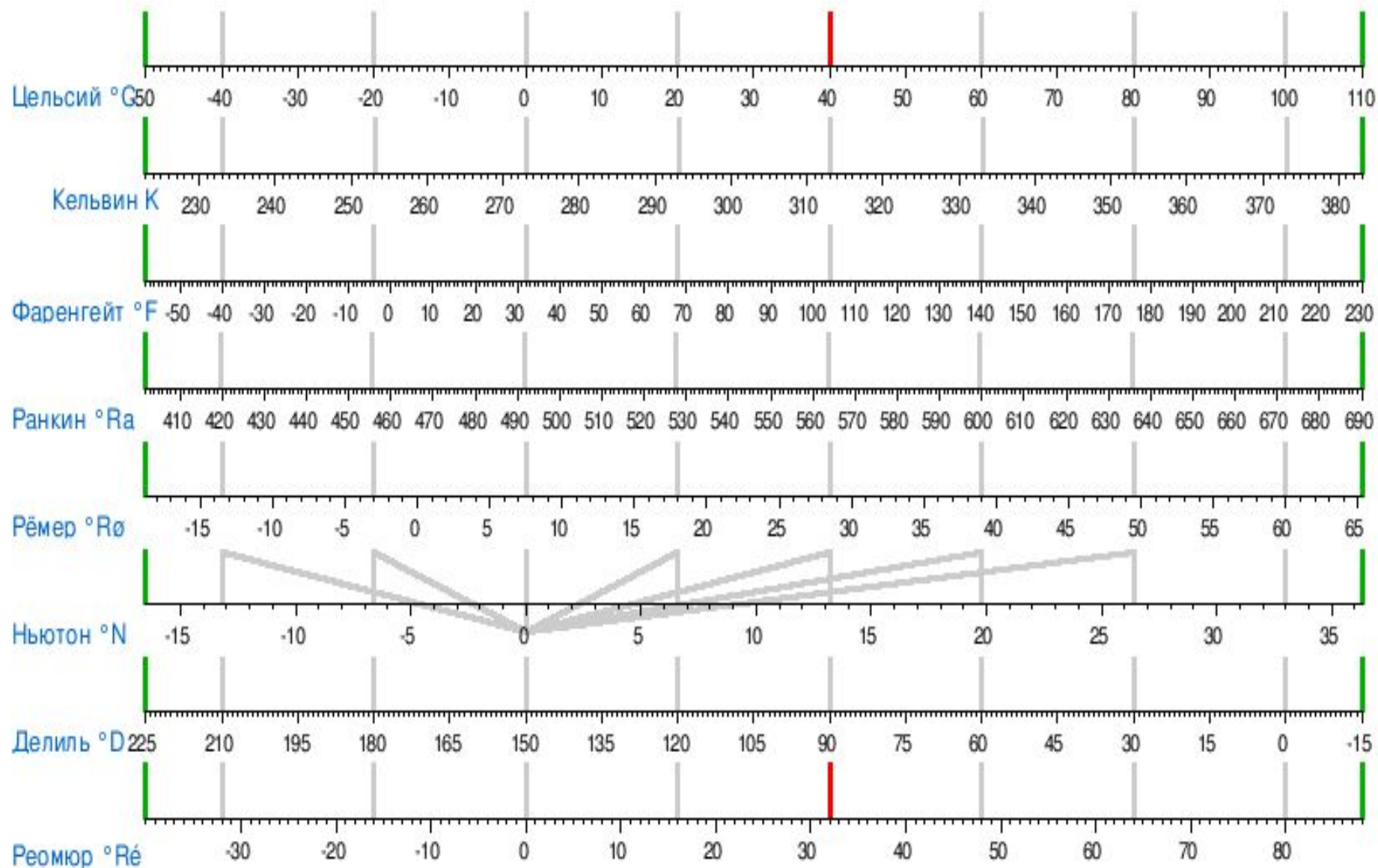
В Канаде градусы Фаренгейта используются в дополнение к основной шкале — шкале Цельсия.

Наименование	шкала Фаренгейта	шкала Цельсия
<b>Точка кипения</b>	212°	100°
	194°	90°
	176°	80°
	158°	70°
	140°	60°
	122°	50°
	104°	40°
	86°	30°
	68°	20°
	50°	10°
	<b>Точка замерзания</b>	32°
	14°	-10°
	0°	-17,8°
<b>Температура абсолютного нуля</b>	-459,67°	-273,15°

При переводе из шкалы Фаренгейта в шкалу Цельсия из исходной цифры вычитают 32 и умножают на 5/9.

При переводе из шкалы Цельсия в шкалу Фаренгейта исходную цифру умножают на 9/5 и прибавляют 32.

# Диаграмма перевода температур



$$40\text{ }^{\circ}\text{C} = 313.15\text{ K} = 104\text{ }^{\circ}\text{F} = 563.67\text{ }^{\circ}\text{Ra} = 28.5\text{ }^{\circ}\text{Rø} = 13.2\text{ }^{\circ}\text{N} = 90\text{ }^{\circ}\text{D} = 32\text{ }^{\circ}\text{R}$$

**Шкала Ранкина** (измеряется в градусах Ранкина — °Ra) — абсолютная температурная шкала, названа по имени шотландского физика Уильяма Ранкина (1820—1872). Используется в англоязычных странах для инженерных термодинамических расчётов.

Шкала Ранкина начинается при температуре абсолютного нуля, точка замерзания воды соответствует  $491,67^{\circ}\text{Ra}$ , точка кипения воды  $671,67^{\circ}\text{Ra}$ . Число градусов между точками замерзания и кипения воды по шкале Фаренгейта и Ранкина одинаково и равно 180.

Соотношение между кельвином и градусом Ранкина:  $1^{\circ}\text{Ra} = 1,8\text{ K}$ , градусы Фаренгейта переводятся в градусы Ранкина по формуле  $^{\circ}\text{Ra} = ^{\circ}\text{F} + 459,67$ .



**Градус Рёмера (°Rø)** — неиспользуемая ныне единица температуры.

Температурная шкала Рёмера была создана в 1701 году датским астрономом Оле Кристиенсеном Рёмером. Она стала прообразом шкалы Фаренгейта, который посетил Рёмера в 1708 году.

За нуль градусов берётся температура замерзания солёной воды. Вторая реперная точка — температура человеческого тела (30 градусов по измерениям Рёмера, то есть 42 °C). Тогда температура замерзания пресной воды получается как 7,5 градусов (1/8 шкалы), а температура кипения воды — 60 градусов. Таким образом, шкала Рёмера — 60-градусная. Такой выбор, по-видимому, объясняется тем, что Рёмер прежде всего астроном, а число 60 было краеугольным камнем астрономии со времён Вавилона.

Формула для перевода градусов Рёмера в градусы Цельсия и обратно:

$$^{\circ}\text{C} = 40/21(^{\circ}\text{Rø} - 7,5)$$

$$^{\circ}\text{Rø} = 21/40^{\circ}\text{C} + 7,5$$



**Градус Ньютона (°N)** — не используемая ныне единица температуры.

Температурная шкала Ньютона была разработана Исааком Ньютоном в 1701 году для проведения теплофизических исследований и стала, вероятно, прообразом шкалы Цельсия.

В качестве термометрической жидкости Ньютон использовал льняное масло. За ноль градусов Ньютон взял температуру замерзания пресной воды, а температуру человеческого тела он обозначил как 12 градусов. Таким образом, температура кипения воды стала равна 33 градусам.

Формула для перевода градусов Ньютона в градусы Цельсия и обратно:

$$[^{\circ}\text{C}] = 100/33[^{\circ}\text{N}]; [^{\circ}\text{N}] = 33/100[^{\circ}\text{C}]$$

**Гра́дус Дели́ля** (обозначение: °Д или °D)— ныне неупотребляемая единица измерения температуры. Была изобретена французским астрономом Жозефом Николя Делилем (1688—1768). Шкала Делиля схожа с температурной шкалой Реомюра. Использовалась в России до XVIII века.

Петр Первый пригласил французского астронома Жозефа Николя Делиля в Россию, учреждая Академию Наук. В 1732 году Делиль создал термометр, использующий ртуть в качестве рабочей жидкости. В качестве нуля была выбрана температура кипения воды. За один градус было принято такое изменение температуры, которое приводило к уменьшению объёма ртути на одну стотысячную.

Таким образом, температура таяния льда составила 2400 градусов. Однако позже столь дробная шкала показалась избыточной, и уже зимой 1738 года коллега Делиля по петербургской академии, медик Иосия Вейтбрехт (1702—1747), уменьшил число ступеней от температуры кипения до температуры замерзания воды до 150.

«Перевернутость» этой шкалы (как и изначального варианта шкалы Цельсия) по сравнению с принятыми в настоящее время обычно объясняют чисто техническими трудностями, связанными с градуировкой термометров.

Шкала Делиля получила достаточно широкое распространение в России, и его термометры использовались около 100 лет. Этой шкалой пользовались многие российские академики, в том числе Михаил Ломоносов, который, однако «перевернул» её, расположив ноль в точке замерзания, а 150 градусов — в точке кипения воды.

Один градус Делиля соответствует  $2/3$  градуса Цельсия (или Кельвина), а абсолютный ноль соответствует 559,725 градусам Делиля.

$$T_{\text{Delisle}} = (100 - T_{\text{Celsius}}) \cdot 3/2$$

$$T_{\text{Celsius}} = (100 - T_{\text{delisle}}) \cdot 2/3$$

**Гра́дус Реомю́ра (°R)** — единица измерения температуры, в которой температуры замерзания и кипения воды приняты за 0 и 80 градусов, соответственно. Предложен в 1730 году Р. А. Реомюром. Шкала Реомюра практически вышла из употребления.

По ожиданиям Реомюра спирт расширяется приблизительно на 8 % (на 8,4 % по расчёту: коэффициент расширения спирта  $0,00108 \text{ K}^{-1}$ ) при нагреве от температуры таяния льда до температуры кипения ( $\approx 78$  градусов Цельсия). Поэтому эту температуру Реомюр установил как 80 градусов на своей шкале, на которой одному градусу соответствовало расширение спирта на 1 тысячную, а ноль шкалы был выбран как температура замерзания воды.

Однако из-за того, что в качестве жидкости в те времена использовался не только спирт, но и различные его водные растворы, то многими изготовителями и пользователями термометров ошибочно считалось, что 80 градусов Реомюра — это температура кипения воды. И после повсеместного внедрения ртути в качестве жидкости для термометров, а также появления и распространения шкалы Цельсия, к концу XVIII века шкала Реомюра была переопределена таким образом окончательно. Из равенства 100 градусов Цельсия = 80 градусов Реомюра получается:

$$1\text{ }^{\circ}\text{C} = 0,8\text{ }^{\circ}\text{R} \text{ (соответственно } 1\text{ }^{\circ}\text{R} = 1,25\text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Учебный вопрос №2.2

**РАБОТА В  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ  
ПРОЦЕССЕ**



Во время термодинамического процесса система может совершать положительную или отрицательную внешнюю **работу**, т.е система может выполнять работу над средой, или среда - над системой.

В качестве примера рассмотрим некоторое количество газа, заключенного в цилиндр, имеющий на одном конце подвижный поршень, площадь которого  **$S$** . Когда поршень перемещается на бесконечно малое расстояние  **$dh$** , то совершается бесконечно малая работа

$$dL = pSdh,$$

где  **$p$**  - давление газа на поршень. Угол между направлением силы и перемещением равен нулю, т.к. перемещение происходит параллельно действию силы.

Но  $Sdh$  равно изменению объема  $dV$  системы. Следовательно, можно записать:  $dL=pdV$ .

Для конечного процесса работу по перемещению поршня из положения  $A$  в положение  $B$  получим, интегрируя последнее уравнение:

$$L = \int_A^B p dV.$$

Представляя данный процесс на  $(V,p)$  - диаграмме, можно получить простое его геометрическое толкование. Переход от начального состояния  $A$  к конечному состоянию  $B$  можно изобразить кривой (рис. 2.2 а), соединяющей точки  $A$  и  $B$ , форма которой зависит от вида рассматриваемого процесса.

В соответствии с последним выражением работа, совершаемая в течение этого процесса, выражается интегралом

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p dV ,$$

где пределы интегрирования суть объемы газа, соответствующие состояниям **A** и **B**.

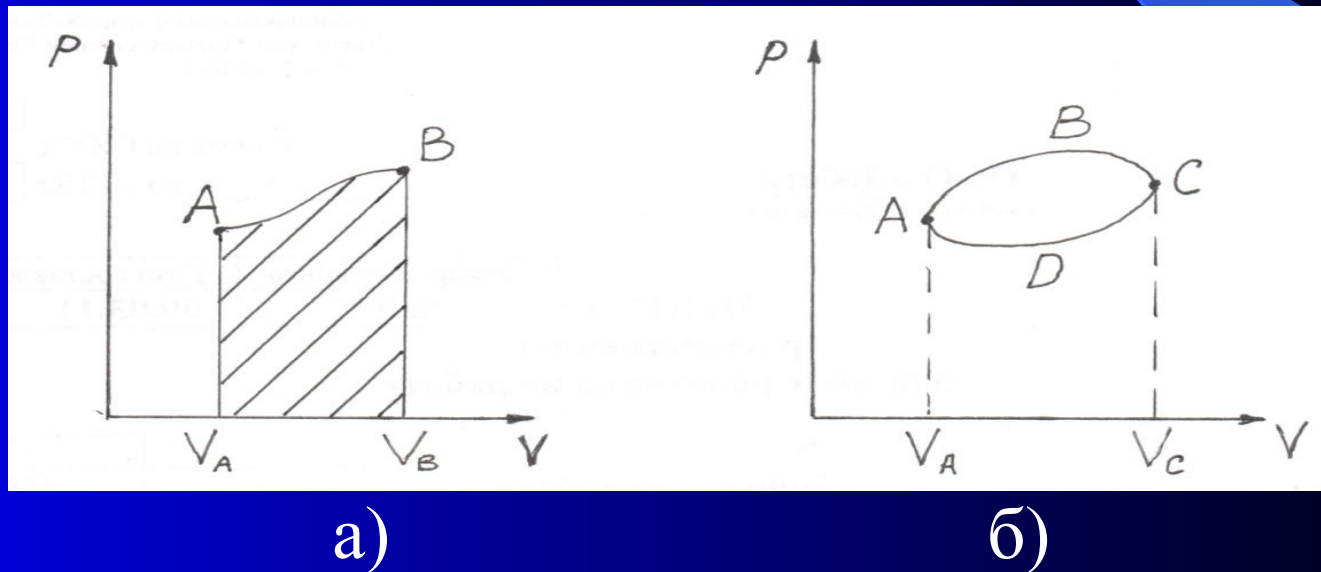


Рис.2.2. Диаграммы термодинамического процесса (а) и цикла (б).

Этот интеграл, а следовательно, и проделанная работа геометрически могут быть представлены заштрихованной на рис.2.2 а площадью.

Процессы, в которых конечное и начальное состояния одинаковы, называются **циклическими**, или **циклами**. Другими словами, цикл это процесс, при котором система возвращается к своему начальному состоянию.

При этом на  $(V,p)$  - диаграмме цикл можно изобразить замкнутой кривой, как, например, кривая **ABCDА** на рис.2.2,б. Работа, совершаемая во время части цикла **ABC**, положительна, а во время остальной части процесса **CDA** является отрицательной. Работа, совершенная в течение полного цикла, численно равна площади, ограниченной кривой **ABCDА**.

Следует подчеркнуть, что проделанная работа является положительной, так как цикл протекал в направлении по часовой стрелке. Если же цикл совершается в обратном направлении (**ADCBA**), то работа в течение цикла будет отрицательной, но численно будет также представлена площадью, ограниченной данной кривой.

Если процесс является изохорическим (совершается при постоянном объеме), то система никакой работы не совершает. Данное утверждение следует из выражения для элементарной работы  **$dL$** , где следует положить  **$dV=0$** .

Учебный вопрос №2.3

**КРИТИЧЕСКОЕ  
СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА**



В термодинамике существует понятие **критического состояния вещества**, впервые введенное Д.И.Менделеевым в 1861 г. **Критической температурой  $T_K$**  он назвал абсолютную температуру кипения, при которой поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю и исчезает различие между жидким и парообразным состоянием вещества.

*До открытия критического состояния вещества многие газы безуспешно пытались превратить в жидкость только путем увеличения давления. Однако при температуре выше критической вещество не может находиться в жидком состоянии. Поэтому следует сначала охладить газ до температуры ниже критической, а затем путем изотермического сжатия превратить его в жидкость.*

Типичная изотерма для газа, находящегося при температуре ниже критической ( $t < T_k$ ), приведена на рис. 2.3. Рассмотрим, какие процессы происходят при изменении объема газа при данной температуре.

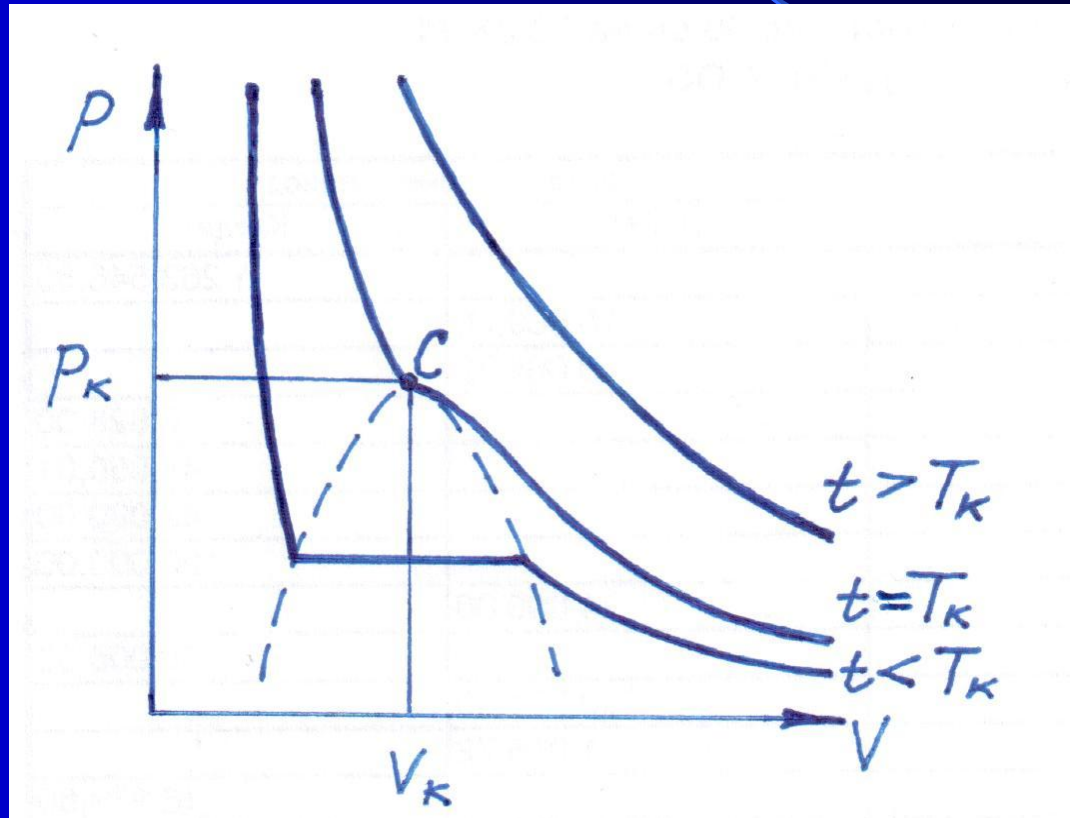


Рис. 2.3. Изотермы в окрестности критической температуры

Представим себе жидкость, заключенную в цилиндр с поршнем. Пространство между поверхностью жидкости и поверхностью поршня будет заполнено насыщенным паром при давлении, которое зависит лишь от температуры пара и не зависит от его объема. С поднятием поршня некоторое количество жидкости испаряется, что поддерживает давление пара неизменным. Таким образом, пока имеется достаточное количество жидкости, увеличение объема не изменяет давления. Поэтому изотерма для равновесной смеси жидкости и ее пара - это линия постоянного давления, параллельная оси  $V$ , как показано на рис. 2.3. Когда объем увеличивается настолько, что вся жидкость испаряется, дальнейшее увеличение объема уменьшает давление.

*Если теперь сжимать систему, сохраняя по-прежнему температуру постоянной, то давление повышается до тех пор, пока не станет равным давлению насыщенного пара при данной температуре. При дальнейшем уменьшении объема давление остается неизменным, а часть пара конденсируется, что соответствует горизонтальному участку изотермы. Когда объем уменьшен так, что вещество полностью находится в жидком состоянии, дальнейшее сжатие ведет к значительному повышению давления, поскольку жидкость имеет очень малую сжимаемость. В результате эта часть изотерм имеет высокую крутизну, как и показано на рис. 2.3.*

С повышением температуры величина горизонтального участка уменьшается, и при  $t \geq T_K$  горизонтальный участок изотермы исчезает. При дальнейшем увеличении температуры изотерма сглаживается и превращается в равнобочную гиперболу. На графике область под пунктирной линией соответствует состоянию равновесия "жидкость-пар" в докритическом диапазоне температур. Изотерма, содержащая критическую точку **C**, называется критической изотермой, а состояние, соответствующее параметрам  $p_K, V_K, T_K$ , называется критическим состоянием или критической точкой системы.

Учебный вопрос №2.4

**ПЕРВОЕ НАЧАЛО (ПЕРВЫЙ  
ЗАКОН)  
ТЕРМОДИНАМИКИ**



*Первое начало (первый закон) термодинамики представляет собой формулировку принципа сохранения энергии для термодинамических систем.*

*Чтобы уточнить это определение, рассмотрим понятие "энергия системы" и "энергия, которую система получает от окружающей среды во время процесса".*

*В чисто механических изолированных системах энергия равна сумме потенциальных и кинетических энергий всех элементов системы.*

*Если никакие внешние силы не действуют на систему, энергия остается постоянной. Таким образом, если **A** и **B** - два последовательные состояния изолированной системы, а  $U_A$  и  $U_B$  - соответствующие им энергии, то:*

$$U_A = U_B.$$

Когда на систему действуют внешние силы, то равенство не соблюдается. Если  $(-L)$  представляет работу, совершаемую внешними силами в процессе перехода от начального состояния  $A$  к конечному  $B$  ( $+L$  - работа, выполняемая системой), то принцип сохранения энергии приобретает вид:

$$U_B - U_A = -L, \quad (2.1)$$

откуда следует, что *работа, выполняемая во время процесса, зависит только от крайних состояний процесса и не зависит от пути, по которому происходил процесс между  $A$  и  $B$ .*

*При взаимодействии тел в термодинамическом процессе тела обмениваются энергией. При этом возможны два пути передачи энергии.*

Для примера возьмем систему, состоящую из какого-то количества воды, и рассмотрим два состояния **A, B** при разных температурах ( $t_A < t_B$ ) и атмосферном давлении. От состояния **A** к состоянию **B** систему можно привести следующими путями.

**Первый путь.** Нагреваем воду и повышаем ее температуру от начальной величины  $t_A$  до конечной  $t_B$ . Внешняя работа, производимая над системой, равна нулю (если пренебречь некоторым изменением объема воды при нагревании).

**Второй путь.** Повышаем температуру воды посредством трения лопастей, погруженных в воду и вращаемых с помощью некоторого привода. Температура воды возрастает непрерывно до тех пор, пока лопасти вращаются. При этом лопасти совершают механическую работу по преодолению сопротивления воды. При этом такое же количество отрицательной работы совершается водой, создающей сопротивление движению лопастей.

*Поскольку конечные состояния системы в первом и втором случае идентичны, то напрашивается вывод, что теплота и механическая работа эквивалентны, т.е. являются двумя различными видами энергии. При превращении механической энергии в теплоту ее отношение к соответствующему количеству теплоты называется **термическим эквивалентом работы**, который равен 4,1868 Дж/кал.*

Величина, обратная термическому эквиваленту работы, называется **механическим эквивалентом теплоты**, который, очевидно, равен 0,2388 кал/Дж.

Если система термически изолирована (обмен энергией с окружающей средой может производиться только в форме работы), то применительно к рассматриваемой системе уравнение (2.1) может быть записано в виде

$$\Delta U + L = 0, \quad (2.2)$$

где  $\Delta U = U_B - U_A$ .

Для термически неизолированной системы левая часть последнего уравнения будет отличаться от нуля, т.к. обмен энергией может происходить и в форме тепла. Поэтому уравнение (2.2) заменим более общим:

$$\Delta U + L = Q, \quad (2.3)$$

где  $Q$  - количество тепла, полученное системой во время процесса.

Уравнение (2.3), которое является точной формулировкой эквивалентности теплоты и работы, описывает **первый закон (начало) термодинамики.**



Известны следующие формулировки данного закона:

*1. Энергия не исчезает, а переходит из одной формы в другую.*

*2. В любой изолированной системе запас энергии постоянен.*

*3. Вечный двигатель первого рода невозможен.*

Последняя формулировка свидетельствует о невозможности создания периодически действующей машины, которая производила бы полезную работу без затраты энергии извне. Такая машина носит название **вечного двигателя первого рода.**

Для циклического процесса уравнение (2.3) принимает вид:

$$L=Q,$$

поскольку начальные и конечные состояния циклов одинаковы. Таким образом, *работа, совершаемая системой в течение циклического процесса, равна теплоте, поглощенной системой.*

Учебный вопрос №2.5

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ**

При подводе или отводе теплоты температура любого тела повышается или понижается. Способность поглощать теплоту зависит от свойств тел и их природы. Для характеристики этой способности вводят понятие **теплоемкости**.

Количество теплоты, которое необходимо сообщить телу единичной массы для нагревания его на 1 град.С, называется его **удельной теплоемкостью  $c$** .

Теплоемкость тела будет различной в зависимости от того, нагревается тело при постоянном объеме ( $c_v$ ) или при постоянном давлении ( $c_p$ ).

Следует также различать среднюю теплоемкость от истинной.

Для соблюдения единообразия обозначений в формулах условимся в дальнейшем обозначать соответствующие величины (количество теплоты, внутреннюю энергию и работу), относящиеся к единице массы (молю) газа, строчными буквами, а к произвольной массе газа – прописными.

Если для нагревания единицы массы вещества от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  требуется подвести количество теплоты  $q$ , то величина

$$c = q / (T_2 - T_1)$$

называется средней удельной теплоемкостью в данном диапазоне температур. Если перейти к бесконечно малым величинам, то величина

$$c = \frac{dq}{dT} \quad (2.4)$$

называется истинной удельной теплоемкостью тела.

Определим, как связаны между собой удельные теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  для идеального газа.

Запишем уравнение (2.3) для единицы массы газа в малых приращениях:

$$du + dl = dq. \quad (2.5)$$

Если единицу массы газа нагревать при постоянном объеме на  $dT$  градусов, то в соответствии с (2.4) и (2.5) при условии  $dl=0$  ( $V=const$ ) запишем  $du = c_v T$ .

Величина  $du$  в точности соответствует увеличению внутренней энергии газа. А поскольку собственно внутренняя энергия газа определяется только температурой и не зависит от объема, занимаемого газом, то с учетом выражения для элементарной работы  $dl=pdV$  уравнение (2.5) может быть записано в виде

$$dq=c_vdT+pdV. \quad (2.6)$$

Продифференцируем уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pdV+Vdp=RdT. \quad (2.7)$$

Совместное решение (2.6) и (2.7) дает следующее уравнение

$$(c_v+R)dT-Vdp=dq.$$



Поскольку для процесса при постоянном давлении  $dp=0$ , то из последнего уравнения следует связь между теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$

$$c_p = \frac{dq}{dT} = c_v + R.$$

Таким образом, разность между удельной теплоемкостью газа при постоянном давлении и при постоянном объеме равна газовой постоянной  $R$ .

Обозначив отношение  $c_p/c_v$  через  $K$ , получим

$$K = 1 + \frac{R}{c_v}. \quad (2.8)$$

В кинетической теории газов показано, что  $K=5/3$  для одноатомного газа и  $K=7/5$  для двухатомного.

Учебный вопрос №2.6

**ВТОРОЕ НАЧАЛО  
(ВТОРОЙ ЗАКОН)  
ТЕРМОДИНАМИКИ**

*Первое начало термодинамики, констатируя непреложность принципа сохранения количества энергии при ее превращениях, не дает ответа на вопрос, какая часть подводимой к рабочему телу теплоты, при каких условиях и по каким направлениям может превращаться в работу. На основе только первого закона всегда имеется возможность превратить теплоту в работу или работу в теплоту при условии эквивалентности общего количества теплоты общему количеству работы.*

*Если бы это было так, то запасы тепловой энергии в Земле, воде и атмосфере, являясь практически неограниченными, позволили бы создать такую машину, которая для всех практических целей была бы эквивалентна "perpetuum mobile". Такую гипотетическую машину называют вечный двигатель второго рода.*

*Второе начало (второй закон) термодинамики исключает возможность построения такой машины. Этот закон устанавливает, что самопроизвольные процессы возможны лишь в том случае, когда в системе нет равновесия, и что эти процессы всегда протекают в направлении, при котором система приближается к равновесному состоянию.*

Наиболее общая формулировка **второго закона термодинамики** дана Клаузиусом в виде постулата: *"Теплота не может самопроизвольно (без компенсации) переходить от менее нагретого тела к более нагретому"*.

*Понятие компенсации и другие формулировки второго закона термодинамики будут даны ниже, а сейчас отметим следующее.*

*С открытием первого закона термодинамики было осознано значение энергии в материальном мире. Все виды энергии в конечном счете превращаются в теплоту, которая затем рассеивается в окружающей среде. Мера этого рассеивания была названа энтропией. Чем больше рассеивается энергия, тем больше увеличивается энтропия. Т.е. энергия и энтропия - неотъемлемые свойства материи: энергия суть мера движения материи, а энтропия - мера рассеивания (деградации) энергии.*

*Различные способы движения материи определяют многообразие видов энергии, о чем мы говорили в первом разделе. Превращение видов энергии происходит при переходе движения материи из одних форм в другие.*

*Кроме видов энергии различают формы передачи энергии. В термодинамике приняты две формы передачи энергии: работа и теплота процесса.*

*Теплота, связанная с движением молекул и атомов, является микрофизической формой передачи энергии, а работа, связанная с перемещением тела или его частей, - макрофизической. Следует заметить, что теплота и работа - не равноценные формы передачи энергии. Работа непосредственно может быть преобразована в любой вид энергии, а теплота без промежуточного превращения в работу может быть направлена только на увеличение запаса внутренней энергии тела.*

**Работа без каких-либо ограничений может быть превращена в теплоту, а переход теплоты в работу, согласно второму закону термодинамики, без компенсации (некоторого дополнительного процесса) невозможен.**





***Лекция окончена***

**Благодарю за внимание**