

1.4. Термодинамические свойства идеального газа

Идеальный газ – это газ точечных молекул, взаимодействующих по законам упругого столкновения, то есть между его молекулами отсутствуют силы взаимодействия на расстоянии. Знание его свойств необходимо потому, что во-первых свойства всех реальных газов в пределе при очень малых давлениях стремятся к свойствам идеального газа и уравнения реальных газов, как правило, имеют идеально –газовую составляющую, во-вторых в теплоэнергетических установках зачастую используются рабочие тела при невысоких давлениях (например продукты сгорания топлив), когда технические расчеты в первом приближении можно проводить на основе закономерностей, присущих идеальному газу.

Термическим уравнением состояния идеального газа является известное из курса физики *уравнение Клапейрона –Менделеева*

$$pv = RT, \quad (1.28)$$

в котором характерная для каждого газа *удельная газовая постоянная* определяется как

$$R = R_{\mu}/\mu = 8,3145/\mu \quad (1.29)$$

При практических расчетах идеального газа часто используется специфическая единица m_n^3 – *нормальный метр кубический газа*, который равен массе газа, занимающей при *нормальных физических условиях* объем $1m^3$. При этом под нормальными физическими условиями понимаются: давление, равное одной физической атмосфере $p_0 = 101,325$ кПа, и температура $t_0 = 0^{\circ}C$. Так как при этих условиях киломоль идеального газа занимает объем $V_0 = 22,414$ $m^3/кмоль$, то

$$1 \text{ нм}^3 = \mu/V_0 = \mu/22,414 \quad (1.30)$$

Так как между молекулами идеального газа нет взаимодействия на расстоянии (т. е. отсутствует потенциальная составляющая внутренней энергии), то его внутренняя энергия не зависит от плотности или давления, а является функцией только температуры

$$u = u(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{du}{dT} \right) dT + u(0) \quad (1.31)$$

Энтальпия идеального газа с учетом его уравнения состояния (1.28) может быть представлена как

$$h = u + RT \quad (1.32)$$

и, следовательно, также является функцией только температуры

$$h = h(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dh}{dT} \right) dT + h(0) \quad (1.33)$$

Для того чтобы выяснить, чем определяется температурная зависимость внутренней энергии и энтальпии, вводится понятие теплоемкости. *Теплоемкостью* вещества называется отношение

бесконечно малого количества теплоты, подводимого к веществу в каком-либо процессе, к соответствующему бесконечно малому изменению его температуры

$$c_x = (\partial q / \partial T)_x \quad (1.34)$$

Здесь индекс x обозначает процесс, в котором осуществляется подвод теплоты. Наибольший интерес представляют теплоемкости, присущие веществу в изохорном и изобарном процессах. Связь их с другими свойствами можно выяснить с помощью уравнений первого закона термодинамики.

Для изохорного процесса ($v = \text{const}$), продифференцировав (1.13), получим

$$c_v = (\partial u / \partial T)_v \quad (1.35)$$

Это соотношение справедливо для любого вещества, так как при дифференцировании на свойства вещества не накладывались никакие ограничения. Для идеального же газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры

$$c_v = du/dT \quad (1.36)$$

и изменение его внутренней энергии в любом процессе можно вычислить как

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (1.37)$$

Внутренняя энергия реального газа зависит от двух параметров и, соответственно, изменение его внутренней энергии вычисляется с учетом (1.7)

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (1.38)$$

Выражение для теплоемкости вещества в изобарном процессе ($p = \text{const}$), справедливое для любого вещества, можно получить, продифференцировав (1.16)

$$c_p = (\partial h / \partial T)_p \quad (1.39)$$

Для идеального же газа энтальпия является функцией только температуры. Поэтому для него

$$c_p = dh/dT \quad (1.40)$$

и изменение энтальпии в любом процессе вычисляется как

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (1.41)$$

Изменение энтальпии реального газа следует рассчитывать с учетом соотношения (1.18)

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{dh}{dp} \right)_T dp \quad (1.42)$$

Таким образом, вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии реального газа отличается от соответствующего вычисления этих величин для идеального тем, что в этом случае не только фигурируют теплоемкости реального газа, но и присутствием в правой части уравнений

второй составляющей, передающей зависимость внутренней энергии или энтальпии от другого (кроме температуры) параметра – удельного объема или давления.

При известной изохорной теплоемкости, теплоемкость в любом другом процессе можно рассчитать по соотношению, полученному после дифференцирования уравнения (1.12)

$$c_x = c_v + [p + (\partial u / \partial v)_T] \cdot (\partial v / \partial T)_x \quad (1.43)$$

Если применить его к изобарному процессу ($x = p$) идеального газа, для которого $(\partial u / \partial v)_T = 0$, а производную $(\partial v / \partial T)_p$ можно определить по уравнению состояния (1.28) $(\partial v / \partial T)_p = R/p$, то получим соотношение, называемое *формулой Майера*

$$c_p = c_v + R \quad (1.44)$$

и для мольных величин

$$\mu C_p = \mu C_v + R_\mu \quad (1.44a)$$

Рассмотрим теперь, откуда берутся численные значения теплоемкости идеального газа.

В известной из курса физики молекулярно – кинетической теории идеального газа величина внутренней энергии, приходящаяся на одну степень свободы поступательного или вращательного движения молекул, составляет $0,5 \cdot R_\mu T$. С учетом соотношения (1.36), мольная изохорная теплоемкость тогда будет равна

$$\mu C_v^{M.K.} = (3 + \delta) R_\mu / 2 \quad (1.45)$$

где δ - число вращательных степеней свободы молекулы, а мольная изобарная теплоемкость по формуле Майера (1.44a) составит

$$\mu C_p^{M.K.} = (5 + \delta) R_\mu / 2 \quad (1.46)$$

Таким образом, согласно молекулярно – кинетической теории теплоемкость идеального газа зависит только от сложности его молекулы (числа степеней свободы) и не зависит от температуры. Численные значения мольной теплоемкости приведены в табл. 1.1

Таблица 1.1. Теплоемкость идеального газа по молекулярно – кинетической теории

Газ	C_v кДж/(кмоль·К)	C_p кДж/(кмоль·К)	C_v/C_p
Одноатомный	12,472	20,786	1,67
Двухатомный	20,786	29,101	1,40
Трех- и более атомный	24,943	33,258	1,33

Величины, рекомендуемые в молекулярно – кинетической теории, являются достаточно грубым приближением к значениям теплоемкости, которой обладают многоатомные разреженные газы. Экспериментальные измерения показывают, что теплоемкость таких газов зависит от температуры, возрастая при ее увеличении. Так, изобарная теплоемкость двухатомных газов при

изменении температуры от 0 до 1000°C возрастает на 15 –20%. Для многоатомных газов это повышение существенно больше. Кроме того, уже и при низких температурах значения теплоемкости многоатомных газов отличаются от рекомендованных в молекулярно –кинетической теории. Объясняется это тем, что многоатомные молекулы обладают энергией внутримолекулярных колебаний атомов, вносящей свой вклад в теплоемкость газа, существенно зависящий от температуры. Поэтому, например изохорную теплоемкость многоатомных газов следует вычислять как

$$\mu C_v = (3 + \delta)R_\mu / 2 + \sum_{i=1}^{i=n} \mu C_i^{кол} \quad (1.47)$$

где $\mu C_i^{кол}$ -теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы колебательного движения атомов. Расчет ее производится в рамках квантовой теории, для чего необходимы данные спектроскопического исследования газа. Наиболее полные сведения о таких исследованиях и результаты соответствующих расчетов изобарной теплоемкости и энтальпии газов приведены в справочнике [1]. Для 10-и наиболее часто используемых в теплотехнике газов значения теплоемкостей и подробные таблицы рассчитанных на их основе значений внутренней энергии и энтальпии представлены в справочнике [2], а сокращенные таблицы этих данных помещены в задачнике [3]. Кроме того, в Интернете имеются программы вычисления термодинамических свойств в идеальном газовом состоянии, например [4]. Именно эти материалы следует использовать в инженерных теплотехнических расчетах, а величины, рекомендованные молекулярно-кинетической теорией, применять лишь при качественном анализе циклов.

Подчеркнем, что все эти данные относятся к газам, находящимся при низких или умеренных давлениях. С ростом давления начинает проявляться реальность газов и при определении теплоемкости, внутренней энергии и энтальпии должна учитываться и их зависимость от давления (плотности) газа. Представление о предельных давлениях, до которых энтальпия некоторых реальных газов не более, чем на 0,5% отличается от энтальпии идеального, дают графики на рис. 1.7

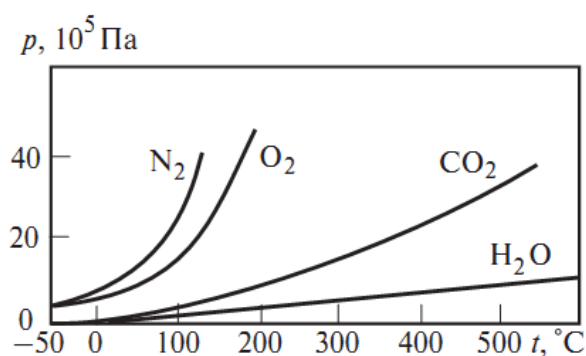


Рис. 1.7