ТЕМА №1

**Аналитический аппарат равновесной термодинамики.**

Объект и методы исследования. Постулаты о равновесии и транзитивности равновесия, следствия этих положений.

I-ый и II-ый законы равновесной термодинамики как постулаты существования внутренней энергии и энтропии – функций состояния макросистем. Теорема Нернста. Математические записи этих положений в общей форме для открытых и закрытых систем, их практические следствия. Понятие о превратимой (доступной) и балластной части внутренней энергии. Работа как безэнтропийная форма энергообмена.

Термодинамические функции и функционалы. Характеристики функции и их свойства. Структура дифференциальных уравнений для систем с двумя независимыми переменными. Основные задачи, решаемые методом равновесной термодинамики.

**Семинар №1-2 Расчётное соотношение внутренней энергии неидеального газа и его вывод.**

U(T,V) = Uид(T) + ΔUттеор  [кДж/кмоль] (1.1)

где ΔUттеор – изотермическое отклонение, которое учитывает отклонение от идеальногазовой модели (МИГ)

Уравнение внутренней энергии идеального газа

Uид(T) = U˚(To) +, (1.2)

где To – точки отсчета внутренней энергии(стандартное состояние)  
To = 273,15K

Внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры «Т» и не зависит от объёма, занимаемого газом (1.3).

(1.3)

*,*

где – изохорная теплоёмкость идеального газа.

Если газ является калорически совершенным, то теплоёмкость газа не зависит от температуры, а определяется числом степеней свободы газа:

*= RmT, где j=*

Приведём пример:

j=3 для одноатомных газов (He, Ar);

j=5 для двухатомных одноимённых и разноимённых газов (N2, NO);

j=7 для трёх и более атомов, а также для смеси любых, в том числе одноатомных газов (классический пример воздух).

Реальные газы и их смеси учитывают зависимость внутренней энергии от объёма, ими занимаемого:

(1.4), где

ΔUттеор – теоритическое изотермическое отклонение, которое учитывает отклонение от идеальногазовой модели (МИГ)

На основание объединённого уравнения 1-го и 2-го начала равновесной термодинамики ,а также уравнения Максвелла(в качестве термодинамического потенциала выступает энергия А(V,T)

Гиббса-Гельмгольца (1.5).

TdS = dU + pdV (1.5)

Из уравнения Максвелла для изохорно-изотермического потенциала имеем: (1.6)

Подставим данное соотношение и получим (1.7):

(1.7)

Из уравнения Ван-дер-Ваальса выведем:

Откуда следует:

Подставим в уравнение (1.4) :

*Т.к.*

Таким образом уравнение внутренней энергии неидеального газа имеет вид:

Полученное выражение позволяет сделать вывод о влияние на величину внутренней энергии объёма, занимаемого газом.

**Термическое уравнение состояния (виды и способы получения).**

**Уравнение Ван-дер-Ваальса**

Уравнение Ван-дер-Ваальса уже является уравнением неидеального газа, в будущем будем именовать «реального» газа (МРГ). В неидеальных, т.е. реальных, газах в отличие от идеальных газов существенны силы межмолекулярных взаимодействий, силы притяжения, когда молекулы находятся на значительном расстоянии, и сила отталкивания при достаточном сближении их друг с другом, нельзя пренебречь собственным объемом молекул.

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

(p + ) \* (V-b) = RmT, где (1.1)

Pмол = – давление (молекулярное), или внутреннее давление молекул газа, где

**а** – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа

a = b =

Tc, К – критическая температура, это такое значение температуры, при которой свойства газовой и жидкой фазы тождественны. Это критическая температура; постоянная справочная величина, соответствующая значению температуры и давления, при которых все свойства газовой и жидкой фазы становятся тождественны. Критическая температура Tc соответствует такому значению температуры, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние, увеличивая давление.

Наличие межмолекулярных сил отталкивания приводит к тому, что молекулы могут сближаться между собой только до некоторого минимального расстояния. Поэтому можно считать, что свободный для движения молекул объем будет равен V-b, где b – тот минимальный объем, до которого можно сжать газ, .

Поскольку длина свободного пробега молекул уменьшается, число ударов о стенку в единицу времени увеличивается, а, следовательно, и давление возрастает по сравнению с идеальным газом. Выражаем из уравнения (1.1) давление:

*p* = -

Вывод уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в вириальном виде.

*(P+a/V2)(V-b)=RmT* – уравнение Ван-дер-Ваальса

Представим коэффициент сжимаемости газов (паров) Z в вириальном виде.

*Z=1+,* где (1.2)

*1* – коэффициент сжимаемости идеального газа;

*B1* – второй вириальный коэффициент, учитывает парное столкновение молекул газа, ;

*В2 = С* – третий вириальный коэффициент, учитывает тройное столкновение молекул газа, .

Ряд бесконечный, но для газов и паров сходящийся, поэтому применяется в усечённом виде (1.3).

*Z=1+B\*ρ* (1.3)

Для жидкости ряд расходится и не может быть применим.

Коэффициент сжимаемости газов (паров) *Z* показывает отношение идеальногазовой плотности (модели Клапейрона-Менделеева) МИГ к плотности реального газа (МРГ). (1.4)

*Z=== (1.4)*

Представим вывод уравнения Ван-дер-Ваальса в вириальном виде и проанализируем полученный результат:

*Z=1+B/V+C/V2, где ρ=1/V, т.е.* ограничимся тремя вириальными коэффициентами, поскольку ряд сходится.

Выразим P из уравнения (1.1):

*p* = -

*Z = V/(V-b)-a/VRmT*

*Z=V/(V-b)-a/VRmT*

Выполним математические преобразования (1.5):

*V/(V-b)=V\*1/(V-b)=1++++….+=1+ (1.5), ряд сходится*

*Получаем выражение в вириальном виде (1.6):*

*Z=1+(b-a/RmT)1/V+ b2/V2+b3/V3+…+= 1 +(b-a/RmT)1/V + (1.6)*

Из полученного выражения видно, что 1 – первый член ряда соответствует идеальному газу (*МИГ),* B = *(b-a/RmT)– второй вириальный коэффициент*

*С = b2– третий вириальный коэффициент.* Единица Z 0=1 *п*редставляет собой идеальногазовое состояние (абсолютную сжимаемость), последующие члены учитывают отклонение от модели идеального газа *МИГ*.

Недостаток уравнения Ван-дер-Ваальса: силы межмолекулярного взаимодействия учитываются только во втором вириальном коэффициенте. Этот факт сразу обнаруживает ограниченность этой модели: силам межмолекулярного взаимодействия априори ставиться второстепенная роль по сравнению с собственным объёмом молекул газа (пара).

При больших удельных объёмах и сравнительно невысоких давлениях уравнение Ван-дер-Ваальса практически вырождается в уравнение идеального газа Клапейрона-Менделеева Уравнение Ван-дер-Ваальса с качественной стороны достаточно хорошо описывает свойства неидеальных газов, но результаты численных расчетов не всегда согласуются с экспериментальными данными. В ряде случаев это объясняется склонностью молекул неидеального газа к ассоциации в комплексы, наглядным примером может служить молекулы водяного пара.

Таблица 1. Критические параметры углеводородов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование | Формула | M, | , K | , атм |  |
| Метан | C | 16,043 | 190,6 | 45,4 | 0,008 |
| Ацетилен |  | 26,038 | 308,3 | 60,6 | 0,184 |
| Этилен |  | 28,054 | 282,4 | 49,7 | 0,065 |
| Этан |  | 30,07 | 305,4 | 43,2 | 0,098 |
| Пропилен |  | 42,081 | 365 | 45,6 | 0,148 |
| Пропан |  | 44,097 | 369,8 | 41,9 | 0,152 |
| 1,3-Бутадиен |  | 54,092 | 425 | 42,7 | 0,195 |

Таблица .2 Критические параметры газов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование | Формула | *M*, | , K | , атм |  |
| Аммиак |  | 17,031 | 405,6 | 111,3 | 0,25 |
| Азот |  | 28,013 | 126,2 | 33,5 | 0,04 |
| Диоксид азота |  | 46,006 | 431,4 | 100 | 0,86 |
| Диоксид серы |  | 64,063 | 430,8 | 77,8 | 0,251 |
| Кислород |  | 31,999 | 154,6 | 49,8 | 0,021 |
| Фреон-22 |  | 86,469 | 369,2 | 49,1 | 0,215 |
| Фреон-12 |  | 120,914 | 385 | 40,7 | 0,176 |
| Фреон-11 |  | 137,368 | 471,2 | 43,5 | 0,188 |
| Диоксид углерода |  | 44,01 | 304,2 | 72,8 | 0,225 |
| Монооксид азота |  | 30,006 | 180 | 64 | 0,607 |
| Хлор |  | 70,906 | 417 | 76 | 0,073 |
| Закись азота | N2O | 44,013 | 309,6 | 71,5 | 0,16 |
| Сероводород | H2S | 34,8 | 373,2 | 88,2 | 0,1 |
| Триоксид серы | SO3 | 80,058 | 491 | 81 | 0,41 |
| Фтор | F2 | 37,997 | 143,3 | 51,5 | 0,048 |

Таблица 3. Теплофизические характеристики углеводородов.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование | Формула | , |  | | | | , мм рт. ст. | | |
|  |  |  |  | A | B | C |
| Метан | C | 1955 | 19,268 | 5,217 | 1,198 | -11,326 | 15,2243 | 897,84 | -7,16 |
| Ацетилен |  | 4050 | 26,841 | 7,584 | -5,011 | 14,133 | 16,3481 | 1637,14 | -19,77 |
| Этилен |  | 3237 | 3.809 | 15,671 | -8,355 | 17,565 | 15,5368 | 1347,01 | -18,15 |
| Этан |  | 3515 | 5,414 | 17,824 | -6,943 | 8,719 | 15,6637 | 1511,42 | -17,16 |
| Пропилен |  | 4400 | 3,712 | 23,472 | -11,611 | 22,065 | 15,7027 | 1807,53 | -26,15 |
| Пропан |  | 4487 | -4,228 | 30,649 | -15,876 | 32,171 | 15,7260 | 1872,46 | -25,16 |
| 1,3-Бутадиен |  | 5370 | -1,689 | 34,211 | -23,418 | 63,395 | 1577,27 | 2142,66 | -34,3 |

Константы теплоемкости газов:

, ;

Константы уравнения Антуана: A, B, C;

Теплота парообразования при нормальном барометрической температуре , [K] : , [];

Таблица 4. Теплофизические характеристики газов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование | , |  | | | | ,  мм рт. ст. | | |
|  |  |  |  | A | B | C |
| Аммиак | 5580 | 27,3366 | 2,385 | 1,708 | –11,858 | 16,9481 | 2132,5 | –32,98 |
| Азот | 1333 | 3,117 | –13,58 | 2,682 | –11,690 | 14,9542 | 588,72 | –6,6 |
| Диоксид азота | 4555 | 24,252 | 4,839 | –2,082 | 0,293 | 20,5324 | 4141,29 | 3,65 |
| Диоксид серы | 5955 | 23,870 | 6,704 | –4,965 | 13,291 | 16,768 | 2302,35 | –35,97 |
| Кислород | 1630 | 28,127 | –0,0036 | 1,747 | –10,659 | 15,4075 | 734,55 | –6,45 |
| Фреон-22 | 4826 | 17,313 | 16,194 | –9,612 | 30,608 | 15,5602 | 1704,8 | –41,3 |
| Фреон-11 | 5920 | 41,016 | 16,312 | –14,091 | 41,494 | 15,8516 | 2401,61 | –36,3 |
| Монооксид углерода | 1444 | 30,893 | –1,286 | 2,791 | –12,725 | 14,3686 | 530,22 | –13,15 |
| Диоксид углерода | 4100 | 19,81 | 7,349 | –5,606 | 17,166 | 22,5898 | 3103,39 | –0,16 |
| Монооксид азота | 3300 | 29,368 | –0,094 | 0,9754 | –4,19 | 20,1314 | 1572,52 | –4,88 |

Константы теплоемкости газов:

, ;

Константы уравнения Антуана: A, B, C;

Теплота парообразования при нормально барометрической температуре , K: , .

**Пример домашнего задания №1**

**ТОЛЬКО для студентов кафедры ХТУМ**

**Номер варианта N смотри в таблице.**

**Этот же номер N используется при расчете индивидуального параметра (**Т1= 280 + **N).**

В задании варьируются параметры изучаемого объекта (газа).

**ЗДО-41, ЗДО-42, ЗДО-51**

I.) с 1 по 8 вариант название и параметры газа на входе в первую ступень:

CH4 (**метан**) параметры; Т1= 280 + **N**, K; , где № – номер варианта из списка

II.) с 9 по 13 вариант название и параметры газа на входе в первую ступень:

C2H4 (**этилен**) – Т1= 280 + **N**, K; , где № – номер варианта из списка

III.) с 14 по 18 вариант название и параметры газа на входе в первую ступень:

**C3H8 (пропилен)** - Т1= 280 + **N**, K; , где № – номер варианта из списка

Свойства газов см. таблица 1.

**СПИСОК НОМЕРОВ И ФАМИЛИЙ:**

**ЗДО-41**

|  |  |
| --- | --- |
| **N** |  |
| 1 | Акунский Я. П. |
| 2 | Базунова Т. Ю. |
| 3 | Баландина Е. П. |
| 4 | Бычкова О. А. |
| 5 | Бянкина Я. А. |
| 6 | Жукова М. В. |
| 7 | Ионов Г. В. |
| 8 | Ким И. Е. |
| 9 | Кочкина Д. А. |
| 10 | Митраков А. М. |
| 11 | Новиков П. В. |
| 12 | Расторгуева В. Ю. |
| 13 | Строева В. А. |
| 14 | Сущин Д. Ю. |
| 15 | Фомина Д. С. |

**ЗДО – 42**

|  |  |
| --- | --- |
| **N** |  |
| 1 | Алешкин В. М. |
| 2 | Бахирева Ю. Д. |
| 3 | Ермилов И. А. |
| 4 | Зверева А. В. |
| 5 | Камаев А. А. |
| 6 | Комутаев А. А. |
| 7 | Кузнецова М. А. |
| 8 | Куликова Е. А. |
| 9 | Лайков Д. Р. |
| 10 | Леонтьев М. А. |
| 11 | Ли А. А. |
| 12 | Орлов М. А. |
| 13 | Пронякин А. М. |
| 14 | Сорокина П. А. |
| 15 | Сошилова А. В. |
| 16 | Стародубов Д. А. |
| 17 | Тельнов И. О. |
| 18 | Тубольцева Д. З. |

В цилиндрическом газгольдере постоянного давления содержится газ:

Размеры газгольдера:

Диаметр колокола

Высота расположения колокола

Параметры рабочего тела (газа), содержащегося в газгольдере:

, где № – номер варианта из списка группы

Характеристики рабочего тела (газа):

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Газ | Тс, К | Рс, атм | М, кг/кмоль | Vc, /кмоль | ω |
|  | 190,6 | 45,4 | 16,063 | 0,099 | 0,008 |
|  | 282,4 | 49,7 | 28,054 | 0,129 | 0,065 |
|  | 365 | 45,6 | 42,081 | 0,181 | 0,148 |
|  | 369,8 | 41,9 | 44,097 | 0,203 | 0,152 |
|  | 425 | 42,7 | 54,092 | 0,221 | 0,195 |
| *C2H2* | 308,3 | 60,6 | 26,038 | 0,113 | 0,184 |
|  | 425.2 | 37.5 | 58.124 | 0,255 | 0.194 |

Определить:

1. m- массу газа, содержащегося в газгольдере, кг;

Термическое уравнение состояния газа:

а) Уравнение Ван-дер-Ваальса, представленное в вириальном виде;

б) Термическое уравнение состояния неидеального газа Боголюбова-Майера в усеченном виде (вириальная форма).

Сделать вывод о полученных результатах, сравнить их. В дальнейших расчетах использовать только уравнение Боголюбова-Майера в усеченной форме.

Образец решения на примере аммиака T=306 К, P=1 бар

*;*

*;*

*;*

*;*

*;*

*.*

Значение коэффициента сжимаемости определяем по уравнению:

.

Выбираем  в соответствии с уравнением,

.

Плотность аммиака согласно соотношению:

.

1. Т2, К – температуру газа в газгольдере, если положение колокола повышается на Δl12 = 75+0,5N см; L2 = L1+ Δl12 . В конечном состоянии (Т2;Р) газ считать идеальным газом Клапейрона-Менделеева.

Масса газа постоянна, диаметр колокола постоянный, объём меняется по высоте колокола. При повышении положения колокола объём расширяющегося газа меняется в следствии нагревания до температуры Т2.

1. Количество теплоты Q12р, поглощенной газом при повышении температуры Т1-Т2.

а.) Q12р = m, где Срf(T)

– калорически совершенный газ,

где ,

– число степеней свободы для аммиака.

б.) Q12р = m, где Ср=f(T)

Cp =

1. Работу деформации всей массы газа, при повышении Т; кДж

Wv12p=P (Па\*м3=Дж).

1. Представить PV TS диаграммы процесса.

Представим процесс на рис. 1.

*V*, м3/кг

*P*, *бар*

**1**

*T*2

*T*1

2*P*

*V*1

*V*2

*S,*

*T, K*

*P*

*S*2

*S*1

*T*1

*T*2

*а*

*б*

*Рис. 1.* Изобарный процесс расширения аммиака в координатах *PV*(*a*), *TS*(*б*)

Газго́льдер (англ. gas-holder) — резервуар для хранения газообразных веществ, таких, например, как природный газ, биогаз, сжиженный нефтяной газ, воздух и т. д. Существуют газгольдеры переменного и постоянного объёма.

Газгольдеры переменного объёма хранят газ при температуре окружающей среды и давлении, близком к атмосферному. Объём контейнера изменяется с изменением количества хранимого газа, для больших газгольдеров он может достигать 50 000 м³ при диаметре цилиндрического хранилища 60 м. Газгольдеры могут изготавливаться из железобетона, стали, резины или прорезиненной материи.

Газгольдеры постоянного объёма представляют собой цилиндрические или сферические стальные резервуары и способны хранить газ при давлении до 1,8 МПа (≈ 18 атм).

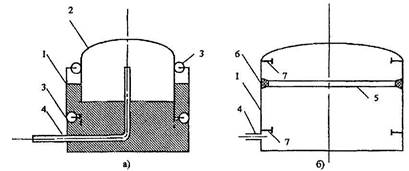


Рис.2

**Принципиальная схема газгольдеров низкого давления: а) мокрый; б) сухой;1 - резервуар; 2 - колокол; 3 - ролики; 4 – газопродувка 5- шайба; 6 - уплотнение; 7 - ограничитель ход**