



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**РЕДАКЦИОННЫЙ
С О В Е Т**

**Председатель
Л.А. ПУЧКОВ**

**Зам. председателя
Л.Х. ГИТИС**

**Члены редсовета
И.В. ДЕМЕНТЬЕВ**

А.П. ДМИТРИЕВ

Б.А. КАРТОЗИЯ

В.В. КУРЕХИН

М.В. КУРЛЕНЯ

В.И. ОСИПОВ

Э.М. СОКОЛОВ

К.Н. ТРУБЕЦКОЙ

В.В. ХРОНИН

В.А. ЧАНТУРИЯ

Е.И. ШЕМЯКИН

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**директор МГГУ,
чл.-корр. РАН**

**директор
Издательства МГГУ**

академик РАЕН

академик РАЕН

академик РАЕН

академик РАЕН

академик РАН

академик РАН

академик МАН ВШ

академик РАН

профессор

академик РАН

академик РАН

ВЫСШЕЕ ГОРНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

С.А. ГОНЧАРОВ

ТЕРМО- ДИНАМИКА

*Издание 2-е,
стереотипное*

*Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Горное дело»*

МОСКВА

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

2 0 0 2



УДК 536:622.02 (075.8)

Г 65

Гончаров С.А.

Г 65

Термодинамика: Учебник. — 2-е изд., стер. — М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2002. — 440 с.

ISBN 5-7418-0010-6

Учебник состоит из трех разделов. В первом приведены сведения об основных законах термодинамики, фазовых переходах, химической термодинамики, тепловых свойствах твердых тел и их изменении в зависимости от температуры. Во втором разделе (тепломассоперенос) приведены уравнения, описывающие потоки жидких и газовых теплоносителей, теплообмена и распространения тепла в твердых телах. Третий раздел посвящен термодинамическим процессам горного производства (тепло земных недр, теплообмен в горных выработках, промерзание и оттаивание связных пород при открытой разработке месторождений, замораживание пород при строительстве подземных сооружений, подземная выплавка серы, подземная газификация твердого топлива, термическое разрушение скальных и мерзлых связных пород, сушка горной массы).

Для студентов горных вузов и факультетов, обучающихся по направлению «Горное дело», а также аспирантов и специалистов в области термодинамических процессов горного производства.

УДК 536:622.02 (075.8)

ISBN 5-7418-0010-6

© С.А. Гончаров, 1997, 2002

© Издательство МГТУ, 1997, 2002

ISBN 5-7418-0010-6



MINING EDUCATION

S.A. GONCHAROV

THERMO- DYNAMICS

MOSCOW

*PUBLISHING HOUSE
OF MOSCOW STATE MINING UNIVERSITY*

2 0 0 2



Goncharov S.A.

Thermodynamics: A Textbook for College Students. — Moscow: Publishing house of Moscow State Mining University, 2002. — 440 c.

ISBN 5-7418-0010-6

The textbook consists of three parts. In the first part information is given about the fundamental laws of thermodynamics, phase transitions, chemical thermodynamics, heat properties of solids and their variation with temperature. In the second part (heat-and-mass Transfer) equations are provided which describe the flows of liquid and gaseous heat-transfer agents, heat exchange, and heat propagation in solids. The third part is concerned with thermodynamic processes in mining operation (heat in the Earth interior, heat exchange in mine workings, freeze/thaw of coherent rock in open-cast mining, rock freezing in underground construction, underground sulfur melting, underground gasification of solid fuel, thermal destruction of hard and frozen coherent rock, drying of rock mass).

The textbook is designed for students of schools of mines and mining faculties majoring in mining, as well as for post-graduates and specialists in the field of thermodynamic processes of mining.

UDC 536:622.02 (075.8)

ISBN 5-7418-0010-6

© S.A. Goncharov, 1997, 2002

© Publishing house of Moscow State Mining University, 1997, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	17
РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	19
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	19
1.1. Термодинамические системы и их параметры	19
1.2. Внутренняя энергия и внешняя работа. Первый закон термодинамики	23
1.3. Энтальпия и энтропия	27
1.4. Возрастание энтропии в необратимых процессах. Второй и объединенный закон термодинамики	34
1.5. Термодинамические процессы	35
1.6. Термодинамическая вероятность	39
1.7. Работа цикла. Цикл Карно	41
ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	46
2.1. Общие сведения о фазовых переходах	46
2.2. Основные уравнения термодинамики фазовых переходов	52
2.3. Фазовые переходы при неодинаковом давлении фаз	58
2.4. Давление в сосуществующих фазах при искривленной поверхности их раздела	59
ГЛАВА 3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	63
3.1. Тепловые эффекты химических реакций	63
3.2. Закон Гесса	64
3.3. Уравнение Кирхгофа	67
ГЛАВА 4. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	72
4.1. Теплоемкость	72
4.2. Тепловое расширение однородных твердых тел	74
4.3. Тепловое расширение неоднородных твердых тел	77
4.4. Теплопроводность	81
ГЛАВА 5. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	85
5.1. Теплоемкость, тепло- и температуропроводность	85
5.2. Тепловое расширение и остаточные температурные деформации в горных породах	90
5.3. Упругие свойства	95
5.4. Прочностные свойства	99

5.5. Электрические и магнитные свойства	102
5.6. Изменение комплексов физических свойств горных пород в зависимости от температуры	107
РАЗДЕЛ II. ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС	110
ГЛАВА 6. ПОТОКИ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ	110
6.1. Уравнение первого закона термодинамики для потока	110
6.2. Основные уравнения процессов течения жидкости и газа	114
6.3. Сопло Ловалья	116
6.4. Температура адиабатного торможения потока	121
ГЛАВА 7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕПЛА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	123
7.1. Основной закон теплопроводности	123
7.2. Дифференциальное уравнение теплопроводности	124
7.3. Краевые условия	128
7.4. Источники тепла	131
7.5. Тепловые режимы	132
ГЛАВА 8. ТЕПЛООБМЕН	134
8.1. Критерии подобия в термодинамике	134
8.2. Физический смысл критериев и пределы их изменений	139
8.3. Методы расчета основных параметров тепловых процессов	142
8.4. Виды теплоносителей и теплообмена	146
8.5. Пограничный слой и механизм конвективного теплообмена	149
8.6. Определение термодинамических параметров теплоносителей	151
РАЗДЕЛ III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА	156
ГЛАВА 9. ТЕПЛО ЗЕМНЫХ НЕДР	156
9.1. Термодинамические параметры земной коры	156
9.2. Источники тепла земных недр	159
9.3. Процессы теплопереноса в недрах Земли	162
9.4. Использование тепла земных недр	167

9.5. Приближенные методы расчета температурных режимов при эксплуатации породных теплообменников . . .	170
ГЛАВА 10. ТЕПЛООБМЕН В ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ . . .	176
10.1. Требования к тепловому режиму в подземных выработках	176
10.2. Влияние теплового режима на процессы ведения подземных работ	179
10.3. Уравнения теплообмена массива с вентиляционной струей в шахтной выработке	183
10.4. Теплообмен при проветривании подземных выработок	187
10.5. Источники тепла в подземных выработках	190
10.6. Методы нормализации температурного режима рудничного воздуха	194
ГЛАВА 11. ПРОМЕРЗАНИЕ СВЯЗНЫХ ПОРОД ПРИ ОТКРЫТОЙ РАЗРАБОТКЕ	199
11.1. Разработка связных пород в период с отрицательными температурами	199
11.2. Месячные колебания температуры внешней среды	200
11.3. Расчет глубины промерзания связных пород	202
11.4. Полное предотвращение промерзания грунта при использовании теплоизоляционных покрытий	208
11.5. Промерзание грунта на допустимую глубину при использовании теплоизоляционного покрытия	213
11.6. Технология получения теплоизоляционных покрытий	218
ГЛАВА 12. ЗАМОРАЖИВАНИЕ ПОРОД ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ И ШАХТ	220
12.1. Сущность способа и область его применения	220
12.2. Тепловой расчет формирования одиночного ледопородного цилиндра	224
12.3. Параметры образования ледопородных ограждений	231
12.4. Температурное поле в ледопородных ограждениях	236
12.5. Технологические основы замораживания пород	241
ГЛАВА 13. ПОДЗЕМНАЯ ВЫПЛАВКА СЕРЫ (ПВС)	246
13.1. Свойства серы и серных руд	246
13.2. Принцип и условия применения ПВС	249

13.3. Тепловой баланс при ПВС	251
13.4. Параметры процесса ПВС	252
13.5. Бурение скважин для ПВС	256
13.6. Исследование скважин и их кислотная обработка	262
13.7. Монтаж серодобычных скважин и коллекторов	263
13.8. Технология и технико-экономические показатели ПВС	266
ГЛАВА 14. ПОДЗЕМНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА	271
14.1. Свойства угля как сырья для подземной газифика- ции	271
14.2. Частичная и полная газификация угля	272
14.3. Физико-химические основы подземной газифика- ции угля	274
14.4. Технические основы полной газификации угля	276
14.5. Распределение температуры по длине канала газифи- кации	280
14.6. Технологические параметры канала газификации	282
14.7. Проходка канала газификации	284
14.8. Технология и показатели подземной газификации угля	288
14.9. Станции подземной газификации угля	290
ГЛАВА 15. ТЕРМИЧЕСКОЕ ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ СКАЛЬНЫХ ПОРОД	296
15.1. Модель процесса и механизм хрупкого термическо- го разрушения (ХТР) горных пород	296
15.2. Расчет линейной скорости ХТР скальных пород	304
15.3. Расчет объемной скорости ХТР скальных пород	307
15.4. Основные типы реактивных горелок	316
15.5. Расчет параметров реактивных горелок	324
15.6. Техника и технология термического разрушения горных пород	337
ГЛАВА 16. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ТАЛЫХ И МЕРЗЛЫХ ПОРОД ПРИ ИХ РАЗРАБОТКЕ И ТРАНСПОР- ТИРОВАНИИ	348
16.1. Проблемы разработки и транспортирования рых- лых и связных пород	348

16.2. Термодинамическое разрушение талых рыхлых и связных пород	349
16.3. Термодинамическое хрупкое разрушение мерзлых рыхлых и связных пород	354
16.4. Термодинамическое разрушение мерзлых рыхлых и связных пород путем оттаивания и абляции	356
16.5. Техника и технология термодинамического разрушения талых и мерзлых пород при их разработке и транспортировании	364
ГЛАВА 17. ПРОЦЕССЫ СУШКИ ГОРНОЙ МАССЫ	369
17.1. Виды воды в горной массе	369
17.2. Условия протекания процессов сушки	371
17.3. Тепло- и массообмен при сушке горной массы	373
17.4. Уравнения тепло- и массообмена при сушке горной массы и их решения	375
17.5. Поверхностное подсушивание кусков горной массы	379
17.6. Техника и технология сушки горной массы	382
ГЛАВА 18. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПЕРЕДЕЛА	388
18.1. Необходимость окускования руд и концентратов	388
18.2. Термообработка брикетов	389
18.3. Агломерация руды и обжиг окатышей	390
18.4. Восстановительные и окислительные процессы при агломерации и обжиге окатышей из железосодержащих руд и концентратов	396
18.5. Окислительные процессы при агломерации свинцовых, цинковых, медных и никелевых руд	398
18.6. Магнетизирующий обжиг руд	400
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	403
ПРИЛОЖЕНИЯ	404
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	436

CONTENTS

FOREWORD	17
PART I. FUNDAMENTALS OF THERMODYNAMICS	19
1. FUNDAMENTAL LAWS OF THERMODYNAMICS	19
1.1. Thermodynamic Systems and Their Parameters	19
1.2. Internal Energy and External Work. The First Law of Thermodynamics	23
1.3. enthalpy and Entropy	27
1.4. Entropy Increase in Irreversible Processes. The second and the Unified Laws of Thermodynamics	34
1.5. Thermodynamic Processes	35
1.6. Thermodynamic Probability	39
1.7. Cycle Work. Carnot Cycle.	41
2. PHASE TRANSITION IN ROCKS	46
2.1. General Information on Phase Transitions	46
2.2. Basic Equations of Thermodynamic Phase Transitions	52
2.3. Phase Transitions Under Unequal Phase Pressure	58
2.4. Pressure in Co-Existing Phases With Curved Interfaces	59
3. FUNDAMENTALS OF CHEMICAL THERMODYNAMICS	63
3.1. Thermal Effects of Chemical Reactions	63
3.2. Hess's Law	64
3.3. Kirchhoff's Equation	67
4. THERMAL PROPERTIES OF SOLIDS	72
4.1. Heat Capacity	72
4.2. Thermal Expansion of Homogeneous Solids	74
4.3. Thermal Expansion of Heterogeneous Solids	77
4.4. Heat Conduction	81
5. ROCK PROPERTIES VARIATION WITH TEMPERATURE	85
5.1. Heat Capacity, Heat Conduction, and Heat Diffusivity	85
5.2. Thermal Expansion and Residual Thermal Strain in Rocks	90
5.3. Elastic Properties	95
5.4. Strength Properties	99
5.5. Electrical and Magnetic Properties	102
5.6. Variation of Complex Rock Properties With Temperature	107

PART II. HEAT-AND-MASS TRANSFER	110
6. FLOWS OF LIQUID AND GASEOUS HEAT-TRANSFER AGENTS	110
6.1. Equation of the First Thermodynamic Law for a Flow	110
6.2. Basic Equations of Liquid and Gas Flow Processes	114
6.3. De Laval Nozzle	116
6.4. Temperature of Adiabatic Braking of a Flow	121
7. HEAT PROPAGATION IN SOLIDS	123
7.1. Basic Law of Heat Conduction	123
7.2. Differential Equation of Heat Conduction	124
7.3. Boundary Conditions	128
7.4. Heat Sources	131
7.5. Thermal Conditions	132
8. HEAT EXCHANGE	134
8.1. Similarity Criteria in Thermodynamics	134
8.2. Physical Meaning of the Criteria and Range of Their Variation	139
8.3. Method of Calculating the Basic Parameters of Heat Processes	142
8.4. Types of Heat-Transfer Agents and of Heat Exchange	146
8.5. Boundary Layer and Mechanism of Convective Heat Transfer	149
8.6. Determination of Thermodynamic Parameters for Heat-Transfer Agents	151
PART III. THERMODYNAMIC PROCESSES IN MINING	156
9. HEAT IN THE EARTH INTERIOR	156
9.1. Thermodynamic Parameters of the Earth Crust	156
9.2. Heat Sources of the Earth Interior	159
9.3. Heat Transfer Processes in the Earth Interior	162
9.4. Utilization of the Earth Interior Heat	167
9.5. Approximated Methods of Calculating Thermal Conditions In Utilizing Rock Heat Exchangers	170
10. HEAT EXCHANGE IN MINE WORKINGS	176
10.1. Heat Conditions Standards in Underground Workings	176
10.2. Heat Conditions Effect on Underground Mining Operations	179

10.3. Equations for Heat Exchange Between Rock Mass and Ventilation Stream in Mine Working	183
10.4. Heat Interchange in time Ventilating of Underground Excavations	187
10.5. Heat Sources in Underground Workings	190
10.6. Methods of Normalizing Thermal Conditions of Mine Air	194
11. COHERENT ROCK FREEZING OPEN-CAST MINING	199
11.1. Coherent Rock Mining at Subzero Temperatures	199
11.2. Monthly Ambient Temperature Variations	200
11.3. Calculation of Freezing Depth for Coherent Rock	202
11.4. Full Prevention of Ground Freeze By Means of Heat Insulating Coatings	208
11.5. Ground Freezing to a Permissible Depth Using Heat Insulating Coatings	213
11.6. Technology for Production of Heat Insulating Coatings	218
12. ROCK FREEZING IN CONSTRUCTION OF UNDERGROUND STRUCTURES AND MINES	220
12.1. Nature of the Method and Its Application Range	220
12.2. Thermal Calculation of Single Ice Column Formation	224
12.3. Parameters of Ice Wall Formation	231
12.4. Temperature Pattern in Ice Walls	236
12.5. Basic Technology of Rock Freezing	241
13. UNDERGROUND SULPHUR MELTING (USM)	246
13.1. Properties of Sulphur and Sulphur Ores	246
13.2. Principle and Conditions for USM Application	249
13.3. Heat Balance Under USM	251
13.4. Parameters of USM Process	252
13.5. Hole Drilling for USM	256
13.6. Hole Exploration and Acid Treatment of Holes	262
13.7. Equipment for Sulphur Producing Holes and Collectors	263
13.8. USM Technology and Technical-and-Economic Indices	266
14. UNDERGROUND GASIFICATION OF SOLID FUEL	271

14.1. Properties of Coal As Raw Material for Underground Gasification	271
14.2. Partial and Complete Coal Gasification	272
14.3. Physical-Chemical Foundations of Underground Coal Gasification	274
14.4. Technical Foundations of Complete Coal Gasification	276
14.5. Temperature Distribution Along Gasification Channel Length	280
14.6. Technological Parameters of Gasification Channel	282
14.7. Drivage of Gasification Channel	284
14.8. Technology and Indices of Underground Coal Gasification	288
14.9. Underground Coal Gasification Stations	290
15. THERMAL BRITTLE DESTRUCTION OF HARD ROCK	296
15.1. Model and Mechanism of Thermal Brittle Destruction (TBD) of Hard Rock	296
15.2. Calculation of Linear Rate of Hard Rock TBD	304
15.3. Calculation of Volume Rate of Hard Rock TBD	307
15.4. Main Types of Reactive Burners	317
15.5. Calculation of Reactive Burners Parameters	324
15.6. Technique and Technology of Hard Rock Thermal Destruction	337
16. THERMAL DESTRUCTION OF THAWED AND FROZEN ROCK IN MINING AND TRANSPORTING	348
16.1. Problems of Mining and Transporting Loose and Coherent Rocks	348
16.2. Thermodynamic Destruction of Thawed Loose and Coherent Rocks	349
16.3. Thermodynamic Brittle Destruction of Frozen Loose and Coherent Rocks	354
16.4. Thermodynamic Destruction of Frozen Loose and Coherent Rocks Through Thawing and Ablation	356
16.5. Technique and Technology of Thermodynamic Destruction of Thawed and Frozen Rocks In Mining and Transporting	364
17. PROCESSES OF ROCK MASS DRYING	369
17.1. Types of Water in Rock Mase	369

17.2. Conditions for Drying Processes	371
17.3. Heat-and Mass Transfer Under Rock Mass Drying .	373
17.4. Equations of Heat-and-Mass Transfer In Rock Mass Drying and Their Solutions	375
17.5. Surface Predrying of Rock Mass Lumps	379
17.6. Technique and Technology of Rock Mass Drying . .	382
18. THERMODYNAMICS OF DRESSING PROCESSES	388
18.1. Necessity for Ore and Ore Concentrates Pelletizing .	388
18.2. Thermal Treatment of Briquettes	389
18.3. Ore Agglomeration and Pellet Roasting	390
18.4. Reducing and Oxidizing Processes Under Roasting of Pellets from Iron Ores and Concentrates	396
18.5. Oxidizing Processes Under Lead, Zinc, Copper, and Nickel Ore Agglomeration	398
18.6. Magnetizing Roasting of Ores	400
LIST OF LITERATURE	403
SUPPLEMENTS	404
ALPHABETICAL INDEX	436

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термодинамика является наукой о закономерностях превращения энергии. В основе термодинамики лежат два основных закона (начала), которые были установлены опытным путем. Первый закон позволяет оценить количественную сторону процессов превращения энергии, второй закон устанавливает качественную сторону процессов (позволяет установить, в каком направлении могут протекать физические и химические процессы).

Знание законов и закономерностей термодинамики позволит решить на инженерном уровне комплекс задач применительно к горному делу. Практически все процессы горного производства можно описать с помощью уравнений термодинамики.

Температурные напряжения и деформации, тепло- и массообмен, агрегатные и фазовые превращения в минералах и породах при тепловом воздействии, окислительно-восстановительные процессы с выделением или поглощением тепла, а также многие другие термодинамические процессы являются сопутствующими при различных технологических процессах добычи и переработки полезных ископаемых. С развитием геотехнологических способов разработки месторождений тепловые процессы все в большей степени будут переходить из ряда сопутствующих в разряд чисто технологических. Уже сейчас требуется специальная инженерная подготовка при решении вопросов использования тепла земных недр, теплообмена при проветривании горных выработок на больших глубинах и в зонах многолетней мерзлоты, фазовых и агрегатных превращений при проведении горных выработок с использованием замораживания пород, обезвоживания горной массы, обжига окатышей и агломерата, подземной выплавки серы и подземной газификации твердого топлива, термического, электротермического и комбинированного способов разрушения горных пород при бурении шпуров и скважин, проведении выработок, дроблении, резании и поверхностной обработке блочного камня, бесконтактной термодинамической очистки добычного и транспортного оборудования от налипшей и намерзшей горной массы, оттаивания и предотвращения промерзания рыхлых и связных пород при открытой разработке и многих других.

Настоящий учебник построен таким образом, чтобы на базе курсов физики и математики, а также основ термодинамики будущий горный инженер смог самостоятельно выполнить расчет параметров различных тепловых процессов горного производства. По каждому из рассматриваемых термодинамических процессов горного производства приведены сведения о его механизме, параметрах, технике и технологии.

РАЗДЕЛ I.

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЛАВА 1. | ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Термодинамические системы и их параметры

Термодинамической системой называется макроскопическое тело, выделенное из окружающей среды при помощи перегородок или оболочек (они могут быть также и мысленными, условными), состояние которого можно характеризовать макроскопическими параметрами: объемом, температурой, давлением и другими. Термодинамическая система является представительной для оценки свойств и состояния макроскопического тела в том случае, когда она состоит из достаточно большого числа частиц. Окружающей средой термодинамической системы являются тела, расположенные за ее пределами.

Термодинамические системы подразделяются на гомогенные и гетерогенные.

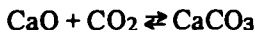
К *гомогенной* термодинамической системе относится такая, химический состав и физические свойства которой одинаковы во всех ее частях или монотонно (без скачков) изменяются от точки к точке. Примером такой системы могут служить абсолютно чистые минералы, расплавленные и сублимированные горные породы.

Гетерогенной называется такая термодинамическая система, которая состоит из двух или более гомогенных областей. Гомогенные области в гетерогенной системе называются фазами. Внутри гетерогенной системы имеются поверхности раздела фаз, при переходе через которые химический состав и физические свойства вещества изменяются скачкообразно. Практически все горные породы являются гетерогенными термодинамическими системами, так как

состоят из множества однородных и разнородных минеральных зерен, разделенных между собой минеральным цементом.

Фазой гетерогенной системы называется однородная по химическому составу и физическим свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других частей (фаз), имеющих иные свойства, границами раздела, на которых происходит скачкообразное изменение свойств макроскопического тела.

Любая термодинамическая система состоит из одной и более компонент. *Компоненты* — это химически индивидуальные вещества, из которых состоит термодинамическая система и которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Числом независимых компонентов называется число составляющих систему веществ, достаточное для любой фазы термодинамической системы. Например, в системе CaO и CO_2 образуется CaCO_3 в соответствии с реакцией:



Здесь независимыми компонентами можно считать CaO и CO_2 , а CaCO_3 рассматривать как продукт их соединения. С равным правом компонентами можно считать CaO и CaCO_3 , а CO_2 продуктом термической диссоциации CaCO_3 .

Минералы и горные породы в естественном состоянии в результате воздействия на них различных физических полей могут находиться в следующих трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Основным состоянием является твердое. В жидком состоянии в естественных условиях находятся такие полезные ископаемые, как нефть, самородная ртуть, растворы минералов, свободная и физически связанная вода. В газообразном состоянии — горючие газы.

Состояние минералов и горных пород определяется *параметрами состояния*, которые подразделяются на *интенсивные* (не зависящие от количества вещества — давление, температура) и *экстенсивные* (зависящие от количества вещества — объем, теплоемкость, масса). Экстенсивные параметры, отнесенные к единице массы вещества, приобретают смысл интенсивных (удельный объем, удельная теплоемкость и др.).

Интенсивные параметры, которые определяют состояние термодинамической системы, называются *термодинамическими параметрами состояния*. Основными термодинамическими параметра-

ми являются температура, давление и удельный объем (или плотность) тела.

Температура T — это физическая величина, характеризующая состояние *термодинамического равновесия системы*. Температура всех частей изолированной термодинамической системы, находящейся в равновесии, одинакова. Если система не находится в равновесии, то между ее частями, имеющими различную температуру, происходит теплообмен. Более высокой температурой обладают те тела, у которых средняя кинетическая энергия молекул и атомов выше. Теоретически температура определяется на основе *второго закона термодинамики* как производная от энергии тела по его энтропии. Температура, определяемая таким образом, всегда положительна, ее называют *абсолютной температурой* или *температурой по термодинамической температурной шкале* (обозначается T). За единицу абсолютной температуры в системе СИ принят кельвин (K) — это $1/273,15$ часть термодинамической температуры тройной точки воды (см. гл. 2 §2.1). Существуют и другие температурные шкалы: Цельсия ($^{\circ}C$), Фаренгейта ($^{\circ}F$), Реомюра ($^{\circ}R$), Ренкина ($^{\circ}Ra$). Наибольшее распространение получила международная стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия). В ней за один градус принята одна сотая часть в интервале от температуры плавления льда до температуры кипения воды при атмосферном давлении. Переход от температур по Цельсию к другим температурным шкалам следующий: $K = t^{\circ}C + 273,15$; $^{\circ}F = 1,8t^{\circ}C + 32$; $^{\circ}R = 0,8t^{\circ}C$; $^{\circ}Ra = 1,8(t^{\circ}C + 273,15)$. Следует помнить, что $1^{\circ}C = 1 K$.

Давление P представляет собой силу, действующую по нормали к поверхности тела, отнесенную к единице площади этой поверхности. Единицами измерения давления являются: паскаль ($Па$) — давление, вызванное силой $1 N$, равномерно распределенной по поверхности площадью $1 м^2$; бар, техническая атмосфера ($кгс/см^2$); миллиметр водяного столба ($мм вод. ст.$). Единицей измерения давления в системе СИ является паскаль.

Переход от паскалей к другим единицам измерения давления следующий: $1 бар = 10^5 Па$; $1 мм рт. ст. = 133,3 Па$; $1 мм вод. ст. = 9,8067 Па$; $1 атм = 1,033 кг/см^2 = 1,013 \cdot 10^5 Па$.

Различают *абсолютное давление* и *избыточное*. Абсолютное давление складывается из избыточного и атмосферного. Избыточное

давление — это технический термин, применяется для оценки давления, создаваемого машиной, например, вентилятором, компрессором, насосом.

Удельным объемом $\bar{V}$ называется объем, занимаемый единицей массы вещества,

$$\bar{V} = \frac{V}{G}, \quad (1.1)$$

где V — объем, м^3 ;

G — масса вещества, кг.

Размерность удельного объема $\text{м}^3/\text{кг}$ или $\text{см}^3/\text{г}$. Часто пользуются не удельным объемом, а плотностью вещества γ , $\text{кг}/\text{м}^3$,

$$\gamma = \frac{G}{V} = \frac{1}{\bar{V}}. \quad (1.2)$$

Плотность вещества связана с его удельным весом γ_u согласно второму закону Ньютона следующим соотношением:

$$\gamma = \frac{\gamma_u}{g}, \quad (1.3)$$

где g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

При отсутствии внешнего воздействия состояние горной породы как термодинамической системы может быть определено, если заданы два любых интенсивных параметра. Все остальные параметры являются однозначной функцией двух заданных параметров. Например, удельный объем воды при температуре $3,98^\circ\text{C}$ и давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па равен $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. При изменении T и P изменится и $\bar{V}$, т.е.

$$\bar{V} = f(P, T). \quad (1.4)$$

Аналогично

$$P = \psi(T, \bar{V}) \quad (1.5)$$

и

$$T = \varphi(P, \bar{V}) \quad (1.6)$$

Уравнение, связывающее все параметры состояния чистого вещества, называется *уравнением состояния*, которое можно представить в виде

$$F(P, \bar{V}, T) = 0 \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) в графическом виде для каждого вещества можно представить в трехмерной системе координат P , $\bar{V}$ и T в виде *термодинамической поверхности*, или в плоской системе координат для двух переменных параметров при заданном третьем — в виде

диаграммы состояния ($P, \bar{V}$ — диаграммы; P, T — диаграммы; $\bar{V}, T$ — диаграммы).

1.2. Внутренняя энергия и внешняя работа.

Первый закон термодинамики

Рассмотрим некоторый объем горной породы, находящейся внутри массива (рис. 1.1).

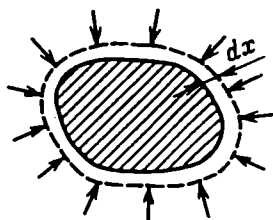


Рис. 1.1. Схема действия внешних сил при расширении твердых тел

При нагревании выделенного объема породы ее температура будет повышаться, изменяться внутренняя энергия и совершаться внешняя работа.

Внутренняя энергия U (Дж) выделенного объема складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, составляющих минералы, энергии внутримолекулярных колебаний, потенциальной энергии сил взаимодействия между молекулами.

Часть внутренней энергии выделенного объема горной породы при нагреве расходуется на разрыв межатомных связей в неоднородных породах за счет внутренних термических напряжений, возникающих на границах минеральных зерен, в связи с различными значениями их модулей упругости и коэффициентов теплового расширения.

Внутренняя энергия термодинамической системы зависит только от параметров состояния и не зависит от того, каким путем были достигнуты эти параметры. Внутренняя энергия является экстенсив-

ной характеристикой, так как она пропорциональна количеству вещества в термодинамической системе.

Величина $\bar{u} = U/G$ (Дж/кг) называется *удельной внутренней энергией* и представляет собой внутреннюю энергию единицы массы вещества, которая является интенсивным параметром. Как и все экстенсивные параметры, внутренняя энергия является аддитивной величиной (аддитивными называются величины, для которых выполняется условие

Z системы $= \sum_{i=1}^n Z_i$, где n — число составляющих частей системы). Интенсивные величины свойством аддиативности не обладают.

Начало отсчета внутренней энергии можно выбрать произвольно. Величина внутренней энергии термодинамической системы однозначно определяется, если заданы любых два параметра состояния, т.е.

$$\bar{u} = f(\bar{v}, T); \bar{u} = \varphi(P, T); \bar{u} = \psi(P, \bar{v}). \quad (1.8)$$

Так как внутренняя энергия зависит только от параметров состояния, то ее дифференциал представляет собой полный дифференциал, который, например, для функции $\bar{u} = f(\bar{v}, T)$ имеет вид

$$d\bar{u} = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}} \right)_T d\bar{v} + \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_{\bar{v}} dT, \quad (1.9)$$

где индексы у частных производных означают, что они взяты при постоянстве той величины, которая стоит в виде индекса.

Дифференциалы таких функций, как тепло и работа, не являются полными дифференциалами и представляют собой просто бесконечно малые величины, так как они зависят от того, каким путем были достигнуты параметры системы при ее переходе из состояния 1 в состояние 2 (рис. 1.2).

При нагревании выделенного объема горной породы (см. рис. 1.1) он будет расширяться. Если предположить, что давление окружающего массива равно P , то увеличение выделенного объема будет сопровождаться работой против сил внешнего давления, которая называется *внешней работой*.

Обозначим поверхность выделенного объема через F , изменение объема через dV , перемещение каждой точки поверхности выделенного объема через dx . Учитывая, что давление — это сила, действу-

ющая по нормали на единицу поверхности выделенного объема, следует, что

$$P_c = PF, \quad (1.10)$$

где P_c — суммарная сила, действующая на всю поверхность выделенного объема породы, H .

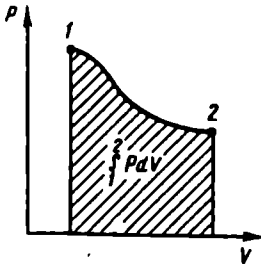


Рис. 1.2. P, V - диаграмма

В данном случае внешняя работа представляет собой работу расширения dA выделенного объема породы против сил внешнего давления:

$$dA = P_c dx = PF dx. \quad (1.11)$$

Так как $F dx = dV$, то

$$dA = P dV \quad (1.12)$$

или для конечного процесса

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (1.13)$$

Работа расширения совершается только в том случае, когда происходит изменение объема породы. Эту работу можно определить с помощью P, V -диаграммы. Внешняя работа при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 графически может быть определена как заштрихованная площадь (рис. 1.2).

Работа расширения при переходе термодинамической системы из состояния 1 в состояние 2 зависит не только от параметров этих состояний, но и от того, по какому пути осуществляется процесс расширения при переходе системы из одного состояния в другое.

Пример 1.1. Определить работу разрушения при термическом дроблении негабаритного куска гранита объемом $V = 2 \text{ м}^3$ путем его разогрева по поверхности пробуренного в нем шпура. При этом средняя температура негабарита изменилась от температуры $T = 293 \text{ К}$ (20°C) до $T = 298 \text{ К}$ (25°C). Средний коэффициент объемного теплового расширения гранита в указанном диапазоне температур равен $\omega_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$. Предел прочности гранита на растяжение равен $\sigma_p = 150 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение. При заданном способе дробления негабаритных кусков горных пород разрушение их происходит в тот момент, когда растягивающее давление P , направленное перпендикулярно радиусу шпура, достигнет при нагреве гранита предела прочности его на растяжение, т.е. когда $P = \sigma_p$.

Согласно (1.12) $A = PdV$

$$A = \int_{293\text{K}}^{298\text{K}} P V \omega_0 dT$$

или

$$A = \int_{293\text{K}}^{298\text{K}} \sigma_p V \omega_0 dT = \sigma_p V \omega_0 (298 - 293) = 150 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 3 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

При подводе тепла к породе повышается ее температура и увеличивается объем. При этом подведенное тепло (как было отмечено выше) расходуется на увеличение внутренней энергии породы U , совершение работы расширения A и другие виды работы A^* . Согласно закону сохранения энергии можно записать

$$Q_{1-2} = U_{1-2} + A_{1-2} + A_{1-2}^*, \quad (1.14)$$

где Q_{1-2} — тепло, сообщаемое выделенному объему породы при нагревании ее от состояния 1 до состояния 2, Дж.

Выражение (1.14) в дифференциальной форме

$$dQ = dU + dA + dA^*. \quad (1.15)$$

Уравнения (1.14) и (1.15) представляют собой математическое выражение первого закона термодинамики.

Так как внешняя работа, совершаемая при расширении породы, зависит от пути процесса, то количество подведенного тепла также зависит от пути процесса.

Для единицы массы породы уравнение первого закона термодинамики имеет вид:

$$dq = d\bar{u} + d\bar{A} + d\bar{A}^*$$

или

$$dq = d\bar{u} + P d\bar{v} + d\bar{A}^*, \quad (1.16)$$

где q — количество тепла, подводимое к единице массы породы, Дж/кг;

$\bar{A}$ и $\bar{A}^*$ — соответственно работа расширения и другие виды работы, совершаемые единицей массы пород, Дж/кг.

Пример 1.2. Определить изменение внутренней энергии негабаритного куска гранита при его термическом дроблении. Условия соответствуют примеру 1.1. Средняя объемная теплоемкость гранита в диапазоне температур от $T = 293 \text{ К}$ (20°C) до $T = 298 \text{ К}$ (25°C) равна $C_V = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{м}^3\text{К})$.

Решение. Считая, что при данном способе дробления негабаритных кусков горных пород кроме работы расширения другие виды работ отсутствуют, согласно (1.14) имеем

$$U_{1-2} = Q_{1-2} - A_{1-2}$$

или

$$U_{1-2} = VC_V \cdot (T_2 - T_1) - A_{1-2} = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^3 \cdot 5 - 3 \cdot 10^3 = 13 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

1.3. Энтальпия и энтропия

Энтальпией I (Дж) или теплосодержанием термодинамической системы называется сумма полной внутренней энергии и произведения давления P в системе на ее объем V :

$$I = U + PV. \quad (1.17)$$

Энтальпия является экстенсивным параметром и может быть выражена через удельную массовую энтальпию i (Дж/кг) следующим образом:

$$I = iG, \quad (1.18)$$

где

$$i = \bar{u} + P\bar{v}. \quad (1.19)$$

Энтальпия, отнесенная к одному молю вещества, называется *мольной энтальпией* (Дж/моль)

$$\bar{\mu} = I/M, \quad (1.20)$$

где M — число молей вещества в системе, моль.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией двух любых параметров состояния

$$i = f(\bar{v}, T); i = \varphi(P, T); i = \psi(P, \bar{v}). \quad (1.21)$$

Как и внутренняя энергия, энтальпия не зависит от пути процесса и определяется параметрами начального и конечного состояния системы.

Пример 1.3. Определить энтальпию куска железистого кварцита объемом $V = 1 \text{ м}^3$ при температуре $T = 400 \text{ К}$ (127°С). Минеральный состав железистого кварцита следующий: магнетит Fe_3O_4 — 35%, гематит Fe_2O_3 — 20%, кварц SiO_2 — 45%.

Решение. Энтальпия $l_{\text{жк}}$ куска железистого кварцита объема $V = 1 \text{ м}^3$ при температуре $T = 400 \text{ К}$ равна

$$l_{\text{жк}} = l_{\text{жк}298} + l_{\text{жк}400} = (i_{\text{жк}298} + i_{\text{жк}400}) V \gamma_{\text{жк}},$$

где $l_{\text{жк}298}$ — изменение энтальпии при нагревании железистого кварцита от $T = 0 \text{ К}$ до стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$, Дж;

$l_{\text{жк}400}$ — изменение энтальпии при нагревании железистого кварцита от стандартной температуры до $T = 400 \text{ К}$, Дж;

$i_{\text{жк}298}$ — стандартная удельная энтальпия железистого кварцита, Дж/кг;

$i_{\text{жк}400}$ — изменение удельной энтальпии железистого кварцита при нагревании от стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$ до $T = 400 \text{ К}$, Дж/кг;

$\gamma_{\text{жк}}$ — плотность железистого кварцита, кг/м^3 .

$$\gamma_{\text{жк}} = \sum_1^n D_{\text{п}} \gamma_{\text{п}} = D_{\text{м}} \gamma_{\text{м}} + D_{\text{г}} \gamma_{\text{г}} + D_{\text{к}} \gamma_{\text{к}}.$$

$D_{\text{м}}$, $D_{\text{г}}$, $D_{\text{к}}$ — соответственно доля магнетита, гематита и кварца в железистом кварците;

$\gamma_{\text{м}}$, $\gamma_{\text{г}}$, $\gamma_{\text{к}}$ — соответственно плотность магнетита, гематита и кварца;

$$\gamma_{\text{м}} = 5,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{г}} = 5,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{к}} = 2,64 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

$$\gamma_{\text{жк}} = 0,35 \cdot 5,2 \cdot 10^3 + 0,2 \cdot 5,25 \cdot 10^3 + 0,45 \cdot 2,64 \cdot 10^3 = 4,08 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

Изменение удельной энтальпии железистого кварцита при нагреве от $T = 298 \text{ К}$ до $T = 400 \text{ К}$ равно

$$i_{\text{жк}400} = \sum_1^n D_{\text{п}} i_{\text{п}400} = D_{\text{м}} i_{\text{м}400} + D_{\text{г}} i_{\text{г}400} + D_{\text{к}} i_{\text{к}400}.$$

где $i_{\text{м}400}$, $i_{\text{г}400}$, $i_{\text{к}400}$ — соответственно изменение удельной энтальпии магнетита, гематита и кварца, Дж/кг.

Стандартная удельная энтальпия железистого кварцита равна

$$i_{\text{жк}298} = \sum_1^n D_{\text{п}} i_{\text{п}298} = D_{\text{м}} i_{\text{м}298} + D_{\text{г}} i_{\text{г}298} + D_{\text{к}} i_{\text{к}298}.$$

где $i_{\text{м}298}$, $i_{\text{г}298}$, $i_{\text{к}298}$ — соответственно стандартная удельная энтальпия магнетита, гематита и кварца (это изменение удельной энтальпии при нагревании тела от $T = 0 \text{ К}$ и до $T = 298 \text{ К}$, Дж/кг).

Величина i_{298} для многих минералов приведена в приложении 1. Как будет показано ниже (см. гл. 4 § 4.1) изменение удельной энтальпии происходит по закону $dl = C_p(T) dT$.

Интегрируя последнее выражение, получим применительно к нашему примеру

$$l_{\text{жк}400} = \int_{298}^{400} C_p(T) dT,$$

где $C_p(T)$ — изобарная удельная теплоемкость, Дж/(кг К).

Величина $C_p(T)$ является функцией температуры, для многих минералов ее вид установлен и имеет вид (см. приложение 1):

$$C_p(T) = (x + y \cdot 10^{-3}T + z \cdot 10^{-5}T^2)(4,187/\mu), \text{ (Дж/кгК)},$$

где x, y, z — постоянные;

μ — молекулярная масса минерала, кг/моль.

Для магнетита

$$x = 39,22; y = 18,86; z = -10,01; \mu_m = 231,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль},$$

Для гематита

$$x = 23,49; y = 18,6; z = -3,55; \mu_r = 159,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль},$$

Для кварца

$$x = 11,22; y = 8,2; z = -2,7; \mu_k = 60,09 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Изменение удельной энтальпии минералов при нагреве от стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$ до $T = 400 \text{ К}$ будет равно

$$\begin{aligned} i_{400} - \int_{298}^{400} C_p(T) dT &= \int_{298}^{400} (x + y \cdot 10^{-3}T + z \cdot 10^{-5}T^2)(4,187/\mu) dT = \\ &= \frac{4,187}{\mu} \left(xT + \frac{yT^2}{2 \cdot 10^3} - \frac{z \cdot 10^{-5}T^5}{T} \right) \Big|_{298}^{400} = \frac{4,187}{\mu} \left\{ \left[400x + \frac{400^2 y}{2 \cdot 10^3} - \frac{10^{-5} z}{400} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left[298x + \frac{298^2 y}{2 \cdot 10^3} - \frac{10^{-5} z}{298} \right] \right\} \text{ Дж/кг}. \end{aligned}$$

Подставляя в последнее выражение значения x, y, z , соответственно для магнетита, гематита и кварца, получим

$$i_{m400} = 9,7 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}; i_{r400} = 7,7 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}; i_{k400} = 10^5 \text{ Дж/кг}.$$

Стандартная удельная энтальпия магнетита, гематита и кварца согласно приложению 1 равна

$$i_{m298} = 10,6 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}; i_{r298} = 9,75 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}; i_{k298} = 11,5 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}.$$

В итоге получим

$$\begin{aligned} i_{жк298} &= D_m i_{m298} + D_r i_{r298} + D_k i_{k298} = \\ &= 0,35 \cdot 10,6 \cdot 10^4 + 0,2 \cdot 9,75 \cdot 10^4 + 0,45 \cdot 11,5 \cdot 10^4 = 10,83 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}, \\ i_{жк400} &= D_m i_{m400} + D_r i_{r400} + D_k i_{k400} = \\ &= 0,35 \cdot 9,7 \cdot 10^4 + 0,2 \cdot 7,7 \cdot 10^4 + 0,45 \cdot 10^5 = 9,44 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}, \\ i_{жк} &= (i_{жк298} + i_{жк400}) \nu_{жк} = \\ &= (10,83 \cdot 10^4 + 9,44 \cdot 10^4) \cdot 1 \cdot 4,08 \cdot 10^3 = 8,25 \cdot 10^8 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

При обратимых процессах, после перехода термодинамической системы из состояния 1 в 2 и обратно, внутренняя энергия ее не изменится, так как эта энергия зависит только от начальных и конечных параметров состояния системы и не зависит от пути процесса. Таким образом, в обратимых процессах, после возвращения системы в исходное положение, может произойти только изменение внешней

работы за счет подводимой энергии. Разность между подведенным количеством энергии при прямом направлении Q_1 и отведенном при обратном направлении Q_2 обратимого процесса будет равна энергии, затраченной на внешнюю работу. Отношение этой разности энергии к затраченной называется *термодинамическим коэффициентом полезного действия* обратимого процесса:

$$\eta_T = (Q_1 - Q_2)/Q_1. \quad (1.22)$$

Термодинамический к.п.д. обратимого процесса можно представить еще и в виде

$$\eta_T = (T_1 - T_2)/T_1, \quad (1.23)$$

где T_1 и T_2 — соответственно температура системы в состоянии 1 и 2.

Из (1.22) и (1.23) следует, что

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \text{ или } Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \quad (1.24)$$

Выражение (1.24) можно представить в виде

$$Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$$

или в общем случае

$$\sum (Q/T) = 0. \quad (1.25)$$

Выражение (1.25) для обратимого процесса можно представить как интеграл по замкнутому контуру от функции dQ/T , т.е.

$$\oint dQ/T = 0 \quad (1.26)$$

Подинтегральное выражение в (1.26) Клаузиус предложил заменить дифференциалом некоторой функции S (Дж/К), которая называется *энтропией*, т.е.

$$dS = dQ/T. \quad (1.27)$$

С учетом этого выражение (1.26) для обратимого процесса можно представить в виде

$$\oint dS = 0. \quad (1.28)$$

Выражение (1.28) свидетельствует о том, что в обратимых процессах изменение энтропии системы равно нулю, т.е. энтропия не зависит от пути процесса, а определяется только параметрами начального и конечного состояний.

Энтропия является экстенсивным параметром и обладает свойством аддитивности. Энтропия системы, отнесенная к ее массе, называется *удельной энтропией* $\bar{S}$, Дж/(кг·К),

$$\bar{S} = S/G. \quad (1.29)$$

Энтропия однозначно может быть определена, если заданы два любых параметра состояния, т.е.

$$\bar{S} = f(\bar{V}, T); \quad \bar{S} = \varphi(P, T); \quad \bar{S} = \psi(P, \bar{V}).$$

Так как при нагревании системы $dQ > 0$, а при охлаждении $dQ < 0$, то согласно (1.27) при нагревании энтропия системы возрастает ($dS > 0$), а при охлаждении убывает ($dS < 0$).

Интегрирование левой и правой частей уравнения (1.27) дает

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dQ/T. \quad (1.30)$$

Если интервал изменения температуры невелик и в его пределах можно принять теплоемкость горной породы постоянной и не зависящей от температуры, то согласно (1.30) изменение энтропии будет равно

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 Gc dT/T = Gc \int_1^2 dT/T = Gc \ln(T_2/T_1), \quad (1.31)$$

где c — удельная теплоемкость породы, Дж/(кг К).

Пример 1.4. Определить изменение энтропии 10 кг серы при нагревании ее от температуры $T_1 = 293$ К (20°C) до $T_2 = 333$ К (60°C). Средняя удельная теплоемкость серы в данном диапазоне температур равна $c = 0,54 \cdot 10^3$ Дж/(кг К).

Решение. Согласно (1.31) имеем

$$S_2 - S_1 = 10 \cdot 0,54 \cdot 10^3 \cdot \ln(333/293) = 6,15 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Теплоемкость пород зависит от температуры, т.е. $c = c(T)$, поэтому для точного расчета изменения энтропии следует пользоваться формулой

$$S_2 - S_1 = G \int_1^2 c(T) dT/T. \quad (1.32)$$

Для адиабатных процессов $dQ = 0$, поэтому согласно (1.27) следует

$$dS = 0 \text{ или } S = \text{const} \quad (1.33)$$

В связи с этим адиабатные процессы также называют *изоэнтронными*.

Пример 1.5. Определить энтропию куска железистого кварцита объемом $V = 1 \text{ м}^3$ при температуре $T = 498$ К (225°C). Минеральный состав железистого кварцита следующий: магнетит Fe_3O_4 — 35%, гематит Fe_2O_3 — 20%, кварц — 45%.

Решение. Энтропия $S_{жк}$ куска железистого кварцита объемом 1 м^3 при температуре $T = 498 \text{ К}$ равна

$$S_{жк} = S_{жк298} + S_{жк498} = (\bar{S}_{жк298} + \bar{S}_{жк498})V\gamma_{жк},$$

где $S_{жк298}$ — изменение энтропии железистого кварцита от $T = 0 \text{ К}$ до стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$ (стандартная энтропия), Дж/К;

$S_{жк498}$ — изменение энтропии железистого кварцита при его нагреве от стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$ до $T = 498 \text{ К}$, Дж/К;

$\bar{S}_{жк298}$ — стандартная удельная энтропия железистого кварцита — это изменение удельной энтропии железистого кварцита при нагреве от $T = 0 \text{ К}$ до стандартной температуры $T = 298 \text{ К}$, Дж/(кг · К) ;

$\bar{S}_{жк498}$ — изменение удельной энтропии железистого кварцита при нагревании его от $T = 298 \text{ К}$ до $T = 498 \text{ К}$, Дж/(кг · К);

$\gamma_{жк}$ — плотность железистого кварцита, кг/м³.

$$\gamma_{жк} = \sum_1^n D_{п}\gamma_{п} = D_{м}\gamma_{м} + D_{г}\gamma_{г} + D_{к}\gamma_{к}.$$

$D_{м}$, $D_{г}$, $D_{к}$ — соответственно доля магнетита, гематита и кварца в железистом кварците;

$\gamma_{м}$, $\gamma_{г}$, $\gamma_{к}$, — соответственно плотность магнетита, гематита и кварца, $\gamma_{м} = 5,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\gamma_{г} = 5,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\gamma_{к} = 2,64 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

$$\gamma_{жк} = 0,35 \cdot 5,2 \cdot 10^3 + 0,2 \cdot 5,25 \cdot 10^3 + 0,45 \cdot 2,64 \cdot 10^3 = 4,08 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

Изменение удельной энтропии железистого кварцита при нагреве его от $T = 298 \text{ К}$ до $T = 498^\circ\text{К}$ равно

$$\bar{S}_{жк498} = \sum_1^n D_{п}\bar{S}_{п498} = D_{м}\bar{S}_{м498} + D_{г}\bar{S}_{г498} + D_{к}\bar{S}_{к498},$$

где $\bar{S}_{м498}$, $\bar{S}_{г498}$, $\bar{S}_{к498}$ — соответственно изменение удельной энтропии магнетита, гематита и кварца при нагреве от $T = 298 \text{ К}$ до $T = 498 \text{ К}$, Дж/(кг · К).

Стандартная удельная энтропия железистого кварцита равна

$$\bar{S}_{жк298} = \sum_1^n D_{п}\bar{S}_{п298} = D_{м}\bar{S}_{м298} + D_{г}\bar{S}_{г298} + D_{к}\bar{S}_{к298},$$

где $\bar{S}_{м298}$, $\bar{S}_{г298}$, $\bar{S}_{к298}$ — соответственно стандартная удельная энтропия магнетита, гематита и кварца, Дж/(кг · К).

Величина $\bar{S}_{298}$ для многих минералов приведена в приложении 1.

Согласно 4.1 изменение удельной энтропии происходит по закону

$$d\bar{S} = C_p(T) dT/T$$

или применительно к данному примеру

$$\bar{S}_{\text{жк}498} = \int_{298}^{498} C_p(T) dT/T,$$

где $C_p(T)$ — изобарная удельная теплоемкость, Дж/(кг К).

Функция $C_p(T)$ для минералов имеет вид

$$C_p(T) = (x + y \cdot 10^{-3}T + z \cdot 10^{-5}T^2)(4,187/\mu) \text{ Дж/кг} \cdot \text{К},$$

где x, y, z — постоянные;

μ — молекулярная масса минерала, кг/моль.

Значения x, y, z и μ согласно приложения 1 равны
для магнетита

$$x = 39,22, y = 18,86, z = -10,01, \mu = 231,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

для гематита

$$x = 23,49, y = 18,6, z = -3,55, \mu = 159,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

для кварца

$$x = 11,22, y = 8,2, z = -2,7, \mu = 60,09 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Изменение удельной энтропии минералов при нагреве их от $T = 298$ К до $T = 498$ К будет равно

$$\begin{aligned} \bar{S}_{498} &= \int_{298}^{498} \frac{C_p(T)}{T} dT = \int_{298}^{498} \left(\frac{x}{T} + \frac{y}{10^3} + \frac{z \cdot 10^{-5}}{10^3} \right) \frac{4,187}{\mu} dT = \\ &= \frac{4,187}{\mu} \left[x \ln \left(\frac{498}{298} \right) + \frac{y(498 - 298)}{10^3} - \frac{z \cdot 10^{-5}}{2(498^2 - 298^2)} \right]. \end{aligned}$$

Подставляя в последнее выражение значения x, y, z и μ соответственно для магнетита, гематита и кварца, получим $S_{\text{м}498} = 428$ Дж/(кг К); $S_{\text{г}498} = 415$ Дж/(кг К); $S_{\text{к}498} = 115$ Дж/(кг К).

Пользуясь приложением 1, определим стандартную удельную энтропию магнетита, гематита и кварца

$$\bar{S}_{\text{м}298} = 650 \text{ Дж/(кг К)}; \bar{S}_{\text{г}298} = 850 \text{ Дж/(кг К)}; \bar{S}_{\text{к}298} = 687 \text{ Дж/(кг К)}.$$

Окончательно получим

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{жк}298} &= D_{\text{м}} \bar{S}_{\text{м}298} + D_{\text{г}} \bar{S}_{\text{г}298} + D_{\text{к}} \bar{S}_{\text{к}298} = \\ &= 0,35 \cdot 650 + 0,2 \cdot 850 + 0,45 \cdot 687 = 708 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{жк}498} &= D_{\text{м}} \bar{S}_{\text{м}498} + D_{\text{г}} \bar{S}_{\text{г}498} + D_{\text{к}} \bar{S}_{\text{к}498} = \\ &= 0,35 \cdot 428 + 0,2 \cdot 415 + 0,45 \cdot 115 = 464 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{жк}} &= (\bar{S}_{\text{жк}498} + \bar{S}_{\text{жк}298}) \nu_{\text{жк}} = \\ &= (708 + 464) \cdot 1 \cdot 4,08 \cdot 10^{-3} = 4,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

1.4. Возрастание энтропии в необратимых процессах. Второй и объединенный закон термодинамики

Рассмотрим необратимый процесс в *изолированной термодинамической системе* (это такая система, граница которой с окружающей средой является идеальным теплоизолятором и абсолютно жестка). Для такой системы $dQ = 0$ (так как граница теплоизолирована) и $PdV = 0$ (так как граница абсолютно жесткая), а следовательно, согласно первому закону термодинамики и $dU = 0$.

Предположим, что система состоит из двух частей, имеющих температуру T_1 и T_2 , причем $T_1 > T_2$. При таком условии тепло от первой части будет переходить ко второй. Энтропия первой части системы при этом уменьшится на величину

$$dS_1 = -dQ/T_1, \quad (1.34)$$

а энтропия второй части увеличится на величину

$$dS_2 = dQ/T_2, \quad (1.35)$$

Согласно закону сохранения энергии общее изменение энтропии системы равно алгебраической сумме составляющих

$$dS = dQ(1/T_2 - 1/T_1). \quad (1.36)$$

Так как $T_1 > T_2$, то, согласно (1.36),

$$dS > 0. \quad (1.37)$$

Выражение (1.37) свидетельствует о том, что энтропия в необратимом процессе изолированной системы всегда возрастает. Если система не изолирована, то выражение (1.37) можно представить в виде

$$dS > dQ/T \quad (1.38)$$

Таким образом, согласно (1.27), (1.28), (1.37) и (1.38), следует, что энтропия любых процессов не может уменьшаться (для обратимых процессов она постоянная, а для необратимых возрастает).

Если система изолирована, то

- для обратимых процессов $dS = 0$;
- для необратимых процессов $dS > 0$.

Если система не изолированная, то

- для обратимых процессов $dS = dQ/T$;
- для необратимых процессов $dS > dQ/T$.

Изложенное можно представить в обобщенном виде

$$dS \geq 0, \text{ или } dS \geq dQ/T \quad (1.39)$$

Соотношения (1.39) представляют собой аналитическое выражение *второго закона термодинамики* и свидетельствует о том, что без внешнего воздействия процессы могут протекать только в том случае, когда их энтропия постоянна (обратимые процессы, чему соответствует знак равенства) или возрастает (необратимые процессы, чему соответствует знак больше).

В наиболее общем виде второй закон термодинамики звучит так: любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым. В 1850 г. Р.Клаузиус так сформулировал второй закон термодинамики: теплота не может сама собой переходить от более холодного тела к более нагретому.

Выражение (1.39) можно представить в виде

$$TdS \geq dQ. \quad (1.40)$$

Подставляя значение dQ из (1.40) в уравнение первого закона термодинамики (1.15), получим *уравнение объединенного закона термодинамики*

$$TdS \geq dU + dA + dA^*,$$

или

$$TdS \geq dU + PdV + dA^*. \quad (1.41)$$

Для единицы массы вещества уравнение объединенного закона термодинамики, согласно (1.16), будет

$$Td\bar{S} \geq d\bar{U} + d\bar{A} + d\bar{A}^*$$

или

$$Td\bar{S} \geq d\bar{U} + Pd\bar{V} + d\bar{A}^*. \quad (1.42)$$

1.5. Термодинамические процессы

Если хотя бы один из параметров системы изменяется, то изменяется и состояние системы, т.е. происходит *термодинамический процесс*, который представляет совокупность изменяющихся состояний. Термодинамические процессы разделяются на равновесные и неравновесные.

Равновесными называются такие процессы, при которых система переходит последовательно из одного состояния равновесия в другое. Под *состоянием равновесия* термодинамической системы понимается такое состояние, к которому она стремится, принимая при этом минимальное значение общей энергии. В состоянии равновесия параметры системы при отсутствии внешнего воздействия остаются постоянными.

Различают устойчивое, неустойчивое и относительно устойчивое равновесие. Устойчивое равновесие соответствует случаю, когда после внешнего воздействия на систему она возвращается в исходное положение. Неустойчивое равновесие — когда после внешнего воздействия на систему она не возвращается в исходное положение, а переходит в новое состояние устойчивого равновесия. Относительно устойчивое равновесие (метастабильное состояние) — это состояние системы в котором она может находиться длительное время даже при небольших внешних воздействиях, которые не приводят к переходу системы в новое метастабильное состояние.

В состоянии равновесия изолированной системы

$$S = S_{\max}; \quad dS = 0; \quad d^2S < 0. \quad (1.43)$$

Если система не изолированная, то условие ее равновесия определяется условием взаимодействия с окружающей средой. Наибольший интерес представляют следующие четыре типа взаимодействия.

1. Взаимодействия с окружающей средой происходит таким образом, что объем и энтропия системы остаются постоянными, т.е.

$$V = \text{const}; \quad S = \text{const}.$$

В этом случае $dV = 0$ и $dS = 0$ и поэтому согласно объединенному закону термодинамики имеем

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (1.44)$$

Критерием равновесности системы в этом случае является условие

$$dU \leq 0, \quad (1.45)$$

а состояние равновесия соответствует случаю когда

$$U = U_{\min}; \quad dU = 0; \quad d^2U > 0. \quad (1.46)$$

2. Взаимодействие системы с окружающей средой происходит при условии

$$P = \text{const}; \quad S = \text{const}$$

В этом случае $dP = 0$ и $dS = 0$ и согласно определению энтальпии и объединенному закону термодинамики имеем

$$I = U + PV$$

или

$$dI = dU + PdV + VdP$$

или

$$dI \leq TdS + VdP. \quad (1.47)$$

Следовательно критерием равновесности в этом случае является условие

$$dI \leq 0, \quad (1.48)$$

а состояние равновесия соответствует случаю когда

$$I = I_{\min}; \quad dI = 0; \quad d^2I > 0. \quad (1.49)$$

3. Взаимодействие системы с окружающей средой происходит при условии

$$V = \text{const} \text{ и } T = \text{const}$$

В этом случае $dV = 0$ и $dT = 0$. Так как $TdS = d(TS) - SdT$, то объединенный закон термодинамики можно представить в виде

$$dU - d(TS) \leq -SdT - PdV$$

или

$$d(U - TS) \leq -SdT - PdV. \quad (1.50)$$

Функция $U - TS$ называется свободной энергией или изохорно-изотермическим потенциалом F

$$F = U - TS. \quad (1.51)$$

Согласно (1.50) и (1.51) имеем

$$dF \leq -SdT - PdV \quad (1.52)$$

Следовательно, критерием равновесия таких процессов является условие

$$dF \leq 0, \quad (1.53)$$

а состояние равновесия соответствует случаю когда

$$F = F_{\min}; \quad dF = 0; \quad d^2F > 0. \quad (1.54)$$

4. Взаимодействие системы с окружающей средой происходит при условии

$$P = \text{const}; \quad T = \text{const}$$

В этом случае $dP = 0$ и $dT = 0$. Согласно (1.47) для таких взаимодействий можно написать

$$dI - d(TS) \leq -SdT + VdP \quad (1.55)$$

Функция $I - TS$ называется изобарно-изотермическим потенциалом Φ

$$\Phi = I - TS. \quad (1.56)$$

Согласно (1.55) и (1.56) имеем

$$d\Phi \leq -SdT + VdP. \quad (1.57)$$

Критерием равновесия таких процессов является условие

$$dF \leq 0, \quad (1.58)$$

а состояние равновесия соответствует случаю когда

$$\Phi = \Phi_{\min}; \quad d\Phi = 0; \quad d^2\Phi > 0. \quad (1.59)$$

Внутренняя энергия U , энтальпия I , свободная энергия F и изобарно-изотермический потенциал Φ , характеризующие равновесие термодинамической системы при различных условиях взаимодействия с окружающей средой называются характеристическими функциями.

Неравновесными называются такие процессы, которые не сопровождаются состояниями равновесия. Для неравновесных процессов характерно, что различные части системы имеют различные термодинамические параметры. Равновесное состояние является предельным случаем неравновесного, если скорость процесса стремится к нулю.

Теоретически все термодинамические процессы являются неравновесными, практически же многие из них можно считать равновесными с определенным приближением.

Если при равновесном процессе температура системы остается постоянной, то такой процесс называется *изотермическим*. Примером таких процессов являются агрегатные превращения в горных породах (плавление, испарение, сублимация).

Равновесный процесс, при котором постоянным является давление, называется *изобарным*. Примером изобарного процесса является подземная газификация твердого топлива, когда за счет горного давления и давления воздуха, нагнетаемого в пласт угля, общее давление в газовых продуктах сгорания остается постоянным.

Если при равновесном процессе остается постоянным объем, то такой процесс называется *изохорным*. Примером изохорного процесса может служить термическое и электротермическое дробление негабаритов горных пород.

Если при равновесном процессе отсутствует теплообмен системы с окружающей средой, то такой процесс называется *адиабатным*.

Условимся называть термодинамический процесс при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 прямым, а из состояния 2 в состояние 1 — обратным (см. рис. 1.2).

Если при обратном процессе термодинамическая система возвращается в исходное состояние, проходя при этом через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе, то такой процесс называется *обратимым*. В этом случае совокупность прямого и обратного процессов не приводит к изменению параметров окружающей среды. При обратимых процессах прямой и обратный пути являются зеркальным отображением друг друга. Если, например, при прямом процессе к системе подводится тепло и она расширяется, совершая работу над окружающей средой, то при обратном процессе отводится от системы точно такое же количество тепла, она сжимается и внешняя среда совершает над ней работу.

Если при обратном процессе не выполняются условия обратимости, то такой процесс называется *необратимым*.

Все необратимые процессы происходят до тех пор, пока не установится равновесие в системе, а это свидетельствует о том, что работа совершается системой только в том случае, если ею не достигнуто состояние равновесия. В равновесном состоянии термодинамическая система не совершает работу над окружающей средой.

1.6. Термодинамическая вероятность

Существуют два понятия вероятности: математическая и термодинамическая. *Математической вероятностью* называется отношение числа благоприятных случаев к числу возможных. Например, если из каждых 100 обнаруженных месторождений 10 являются рудными, то математическая вероятность обнаружения рудного месторождения (W_m) равна $W_m = 10/100 = 1/10$.

Если в двух из десяти рудных месторождений два являются рудой на железо, то математическая вероятность обнаружения железорудного месторождения будет $W_m = (10/100) \cdot (2/10) = 1/50$.

Математическая вероятность всегда меньше единицы, максимальное ее значение $W_M = 1$.

Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамической вероятности, ознакомимся с понятиями макроскопического и микроскопического состояний термодинамической системы.

Макроскопическое состояние системы определяется термодинамическими параметрами состояния. Для определения макроскопического состояния системы достаточно знать два любых термодинамических параметра состояния.

Микроскопическое состояние системы определяется совокупностью параметров состояния всех молекул системы. К параметрам, характеризующим микроскопическое состояние, относятся скорость, координаты положения, частота колебаний молекул и др.

Одному макросостоянию системы соответствует большое число микросостояний, т.е. любое заданное макросостояние системы может быть достигнуто большим количеством вариантов микросостояний.

Термодинамической вероятностью называется число микросостояний, с помощью которых можно реализовать заданное макросостояние системы. Термодинамическая вероятность является целым числом, причем очень большим.

Если термодинамическая система самопроизвольно переходит из одного макросостояния в другое, то это означает, что второе макросостояние имеет большую термодинамическую вероятность, т.е. оно может быть реализовано большим количеством микросостояний, чем первое. Следовательно, в результате любого самопроизвольного процесса система переходит из одного состояния, менее устойчивого, в другое, более устойчивое. При этом термодинамическая вероятность системы возрастает, одновременно возрастает и ее энтропия. Чем больше энтропия и термодинамическая вероятность, тем более устойчивой является термодинамическая система. Взаимосвязь между энтропией и термодинамической вероятностью установил Больцман. Эта зависимость имеет вид

$$S = K \ln W, \quad (1.60)$$

где K — постоянная, равная постоянной Больцмана (газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).