В.А.Кириллин, В.В.Сычев, А.Е.Шейндлин

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Допущено Министерством образования и науки Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 140100 «Теплоэнергетика»

Москва
Издательский дом МЭИ
2016

УДК 378.126
ББК 74.584
К 431

Рецензенты: академик РАН А.И. Леонтьев;
докт. техн. наук, профессор Б.Г. Покусаев

Кириллин В.А.

К 431 Техническая термодинамика [Электронный ресурс]: учебник для вузов / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. — М.: Издательский дом МЭИ, 2016. — Загл. с тит. экрана.

ISBN 978-5-383-01024-2

Книга представляет собой классический курс технической термодинамики, предназначенный для студентов и аспирантов энергетических, теплофизических и инженерно-физических специальностей.

Наряду с обычными для таких учебников разделами об основных законах термодинамики и вытекающих из них общих теоретических положениях, которые составляют основы для анализа рабочих циклов тепловых двигателей и холодильных машин, изложен ряд вопросов, представляющих интерес в связи с новыми достижениями в области термодинамики, теплофизики и энергетики. Первое издание книги вышло в 1968 г., четвертое — в 1983 г.

УДК 378.126
ББК 74.584

ISBN 978-5-383-01024-2

© Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е., 2008
© АО «Издательский дом МЭИ», 2016

Победитель общероссийского
Конкурса рукописей учебной,
научно-технической и справочной
литературы по энергетике 2006 г.

Академику Кириллину Владимиру Алексеевичу,
профессору Сычеву Вячеславу Владимировичу,
академику Шейндлину Александру Ефимовичу
за учебник «Техническая термодинамика»
присуждена Государственная премия СССР
в области науки и техники 1976 года

ОГЛАВЛЕНИЕ

И студентам, и ученым 7
Из предисловия к первому изданию 8
Предисловие к пятому изданию 8

Глава первая. **Введение** 9
1.1. Термодинамика и ее метод 9
1.2. Параметры состояния 9
1.3. Понятие о термодинамическом процессе 13
1.4. Идеальный газ. Законы идеального газа 15
1.5. Понятие о смесях. Смеси идеальных газов 20
1.6. Понятие о теплоемкости 25

Глава вторая. **Первый закон термодинамики** 28
2.1. Теплота. Опыт Джоуля. Эквивалентность теплоты и работы 28
2.2. Закон сохранения и превращения энергии 30
2.3. Внутренняя энергия и внешняя работа 31
2.4. Уравнение первого закона термодинамики 34
2.5. Энтальпия 41
2.6. Уравнение первого закона термодинамики для потока 44

Глава третья. **Второй закон термодинамики** 49
3.1. Циклы. Понятие термического КПД. Источники теплоты 49
3.2. Обратимые и необратимые процессы 52
3.3. Формулировки второго закона термодинамики 58
3.4. Цикл Карно. Теорема Карно 60
3.5. Термодинамическая шкала температур 69
3.6. Энтропия 81
3.7. Изменение энтропии в необратимых процессах 89
3.8. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики 98
3.9. Энтропия и термодинамическая вероятность 99
3.10. Обратимость и производство работы 107

Глава четвертая. **Дифференциальные уравнения термодинамики** 118
4.1. Основные математические методы 118
4.2. Уравнения Максвелла 121
4.3. Частные производные внутренней энергии и энтальпии 122
4.4. Теплоемкости 125

Глава пятая. **Равновесие термодинамических систем и фазовые переходы** . . 128
5.1. Гомогенные и гетерогенные термодинамические системы 128
5.2. Термодинамическое равновесие 128
5.3. Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе 136
5.4. Условия фазового равновесия 139
5.5. Фазовые переходы 141
5.6. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса 145
5.7. Устойчивость фаз 151
5.8. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях 152
5.9. Фазовые переходы при искривленных поверхностях раздела 156

Глава шестая. **Термодинамические свойства веществ** 160
6.1. Термические и калорические свойства твердых тел 160
6.2. Термические и калорические свойства жидкостей 170
6.3. Опыт Эндрюса. Критическая точка. Уравнение Ван-дер-Ваальса 177
6.4. Термические и калорические свойства реальных газов. Уравнение состояния реальных газов 186
6.5. Термодинамические свойства веществ на линии фазовых переходов. Двухфазные системы 194

6.6. Свойства вещества в критической точке . . . 199
6.7. Методы расчета энтропии вещества . . . 202
6.8. Термодинамические диаграммы состояния вещества . . . 207
6.9. Термодинамические свойства вещества в метастабильном состоянии . . . 211

Глава седьмая. **Основные термодинамические процессы** . . . 215
7.1. Изохорный процесс . . . 215
7.2. Изобарный процесс . . . 218
7.3. Изотермический процесс . . . 220
7.4. Адиабатный процесс . . . 223
7.5. Политропные процессы . . . 230
7.6. Дросселирование. Эффект Джоуля—Томсона . . . 236
7.7. Адиабатное расширение реального газа в вакуум (процесс Джоуля) . . . 247
7.8. Процессы смешения . . . 250
7.9. Процессы сжатия в компрессоре . . . 256

Глава восьмая. **Процессы течения газов и жидкостей** . . . 267
8.1. Основные уравнения процессов течения . . . 267
8.2. Скорость звука . . . 271
8.3. Истечение из суживающихся сопл . . . 275
8.4. Переход через скорость звука. Сопло Лаваля . . . 282
8.5. Адиабатное течение с трением . . . 284
8.6. Общие закономерности течения. Закон обращения воздействий . . . 288
8.7. Температура адиабатного торможения . . . 293

Глава девятая. **Общие методы анализа эффективности циклов тепловых установок** . . . 295
9.1. О методах анализа эффективности циклов . . . 295
9.2. Методы сравнения термических КПД обратимых циклов . . . 297
9.3. Метод коэффициентов полезного действия в анализе необратимых циклов . . . 299
9.4. Эксергетический метод анализа эффективности тепловых установок . . . 302

Глава десятая. **Теплосиловые газовые циклы** . . . 309
10.1. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания . . . 309
10.2. Циклы газотурбинных установок . . . 319
10.3. Циклы реактивных двигателей . . . 338

Глава одиннадцатая. **Теплосиловые паровые циклы** . . . 347
11.1. Цикл Карно . . . 347
11.2. Цикл Ренкина . . . 349
11.3. Анализ цикла Ренкина с учетом потерь от необратимости . . . 356
11.4. Цикл с промежуточным перегревом пара . . . 372
11.5. Регенеративный цикл . . . 375
11.6. Бинарные циклы . . . 380
11.7. Циклы парогазовых установок . . . 383
11.8. Теплофикационные циклы . . . 388

Глава двенадцатая. **Теплосиловые циклы прямого преобразования теплоты в электроэнергию** . . . 391
12.1. Цикл термоэлектрической установки . . . 391
12.2. Цикл термоэлектронного преобразователя . . . 399
12.3. Цикл МГД-установки . . . 405

Глава тринадцатая. **Холодильные циклы** . . . 414
13.1. Обратные тепловые циклы и процессы. Холодильные установки . . . 414
13.2. Цикл воздушной холодильной установки . . . 417
13.3 Цикл парокомпрессионной холодильной установки . . . 422
13.4. Цикл пароэжекторной холодильной установки . . . 429
13.5. Понятие о цикле абсорбционной холодильной установки . . . 432
13.6. Цикл термоэлектрической холодильной установки . . . 434
13.7. Принцип работы теплового насоса . . . 438

13.8. Методы сжижения газов 440

Глава четырнадцатая. **Влажный воздух** 445
14.1. Основные понятия 445
14.2. *H*, *d*-диаграмма влажного воздуха 452

Глава пятнадцатая. **Основы химической термодинамики** 457
15.1. Термохимия. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа 457
15.2. Химическое равновесие и второй закон термодинамики 463
15.3. Константа равновесия и степень диссоциации 468
15.4. Тепловой закон Нернста 482

Заключение 487

Список рекомендуемой литературы 488
Предметный указатель 489
Перечень предыдущих изданий учебника «Техническая термодинамика» 495

И СТУДЕНТАМ, И УЧЕНЫМ

Многие области современной техники связаны с такими проблемами, при решении которых термодинамика играет определяющую роль. Поэтому в системе подготовки инженеров и научных работников для этих областей техническая термодинамика занимает особое место.

Термодинамика как научная дисциплина — это прежде всего определенная система глубоких и общих идей, освоение которых не только является необходимой предпосылкой специальной подготовки современного инженера, но в значительной мере определяет и уровень его общей научной культуры. Термодинамический метод анализа, основанный на небольшом числе основных принципов и опирающийся на строгий характерный математический аппарат, является мощным инструментом решения многих сложных задач современной техники.

Техническая термодинамика, кроме того, включает в себя большой материал, посвященный применению термодинамического метода исследования к изучению как фундаментальных физических (в широком смысле) проблем, так и конкретных технических вопросов. Написать учебник, то есть книгу, в которой все эти элементы рационально соединены в одно целое, в которой глубина и строгость сочетаются с ясностью и простотой изложения, — книгу, не слишком большую по объему и вместе с тем содержащую изложенные с необходимой полнотой теоретические основы и конкретные приложения, — задача очень непростая.

Книга В. А. Кириллина, В. В. Сычева и А. Е. Шейндлина «Техническая термодинамика» представляет собой удачное решение этой крайне трудной задачи. Теоретические основания, включая математический аппарат, изложены строго и с должной полнотой, в духе классических идей, но свежо и оригинально. Хорошо построены разделы, посвященные применению термодинамического метода исследования к некоторым общим физическим проблемам. Технические применения отобраны разумно, с учетом современной технической проблематики.

Авторы книги — опытные педагоги, руководители теплофизических кафедр крупнейших вузов страны. Написана книга просто и ясно — качество, очень важное для учебника.

Книга приобрела заслуженную популярность не только у студентов, аспирантов и преподавателей вузов, но и у инженеров и научных работников соответствующих специальностей.

Выдвижение учебника «Техническая термодинамика» на соискание Государственной премии СССР является вполне закономерным.

М. СТЫРИКОВИЧ,
академик-секретарь Отделения
физико-технических проблем
энергетики Академии наук СССР,
Герой Социалистического Труда;

А. ГУХМАН,
заслуженный деятель науки
и техники РСФСР, профессор

«Известия», 6 октября, 1978 г. (№ 236)

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В советской и зарубежной учебной литературе известно немало курсов технической термодинамики. Тем не менее авторы решили написать новый учебник для студентов энергетических, теплофизических и инженерно-физических вузов и факультетов. Это объясняется следующими причинами.

Учитывая повышение общего уровня преподавания термодинамики в большинстве вузов, авторы сочли необходимым более углубленно изложить ряд ее фундаментальных вопросов. К ним в первую очередь относятся принципиальные вопросы, дающие понимание общности методов термодинамики для анализа различных физических явлений.

Очевидно, что современный курс технической термодинамики должен отражать уровень техники сегодняшнего и даже завтрашнего дня. Трудно представить себе современный учебник термодинамики без изложения таких вопросов, как различные методы прямого преобразования тепла в электроэнергию, современные методы анализа эффективности циклов тепловых установок, вопросы термодинамики диссоциированного и ионизированного газа и некоторые другие.

Считая необоснованным практикуемое иногда в курсах технической термодинамики изложение ряда вопросов статистической физики и молекулярно-кинетической теории газа, авторы ограничились лишь кратким рассмотрением статистического смысла второго закона.

Поскольку, как правило, в энергетических вузах не читается специальный курс химической термодинамики, тогда как в современной теплотехнике большое место занимают различные процессы, сопровождающиеся химическими реакциями, диссоциацией и ионизацией, авторы сочли необходимым посвятить специальную главу краткому изложению химической термодинамики, с тем чтобы дать читателю представление о методах, применяемых для термодинамического описания химических процессов.

Авторы

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Со времени выхода предыдущего, четвертого, издания этого учебника прошло уже более двадцати лет. Естественно, при подготовке настоящего издания необходимо было учесть те новые тенденции, которые появились в развитии теплоэнергетики за этот период, уточнить отдельные оценки перспективных схем тех или иных теплосиловых установок и т.п. В книгу внесены также уточнения и добавления методического характера.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность всем, чьи советы и замечания помогли нам в работе над этим изданием, в особенности профессору В.С. Охотину, предоставившему материалы для параграфов 10.2 и 11.7.

Мы будем признательны за критические замечания и примем их во внимание при дальнейшей работе над книгой.

Эта книга выходит в свет после кончины одного из авторов, выдающегося ученого — теплофизика и энергетика, нашего большого друга академика Владимира Алексеевича Кириллина. Его светлой памяти мы посвящаем настоящее издание.

В. Сычев, А. Шейндлин

Глава первая

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Термодинамика и ее метод

Термодинамика — наука о закономерностях превращения энергии.

Основы термодинамики были заложены в XIX в., когда в связи с развитием тепловых двигателей возникла необходимость изучения закономерностей превращения теплоты в работу. Но затем метод термодинамики перешагнул пределы теплотехники и нашел широкое применение во многих отраслях физики, химии и других наук.

Термодинамика позволяет установить, в каком направлении могут протекать различные физические и химические процессы в тех или иных системах. Как мы увидим в дальнейшем, термодинамика вскрывает глубокие связи между различными свойствами вещества; в принципе это позволяет, располагая, например, данными по теплоемкости вещества, с помощью термодинамических методов вычислять плотность этого вещества и наоборот.

В отличие от многих областей физики и химии термодинамика не оперирует какими-либо моделями строения вещества и вообще непосредственно не связана с представлением о микроструктуре вещества.

В этом и сила, и слабость термодинамики. Сама по себе термодинамика не может дать каких-либо сведений о свойствах вещества. Но если известны некоторые данные о свойствах веществ или систем, то термодинамические методы позволяют получить интересные и важные выводы.

Принцип построения термодинамики прост. В основу термодинамики положены два основных закона (или, как иногда говорят, начала), установленных опытным путем. Первый закон термодинамики характеризует количественную сторону процессов превращения энергии, а второй закон устанавливает качественную сторону (направленность) процессов, происходящих в физических системах[1)]. Используя только эти два закона, методом строгой дедукции можно получить все основные выводы термодинамики.

Термодинамика применима для всех систем, для которых справедливы законы, лежащие в ее основе. Первый закон термодинамики, как мы увидим далее, представляет собой количественное выражение закона сохранения и превращения энергии и имеет всеобщий характер. Что же касается второго закона, то он основывается на опыте, накопленном при изучении макросистем в пределах, доступных нашему непосредственному наблюдению.

Ниже в этой главе приведены необходимые начальные сведения, понятия и определения, предшествующие собственно термодинамике.

1.2. Параметры состояния

Вещества обычно пребывают в одном из трех основных состояний: в виде газа, жидкости или твердого тела[2)]. Очевидно, что одно и то же тело, одно и то же вещество при разных условиях может находиться в различных состояниях. В заданных неизменных условиях рассматриваемое вещество всегда будет

[1)] Ни первый, ни второй законы не опираются на какие-либо предположения о строении вещества: это-то и обеспечивает, как мы уже отмечали выше, большу́ю общность методов термодинамики.

[2)] Иногда считают, что ионизированный газ, именуемый плазмой, представляет собой четвертое состояние вещества.

находиться в одном и том же состоянии, например при атмосферном давлении и температуре 400 °С вода будет существовать только в виде пара, но никак не в виде жидкости или твердого вещества.

Для того чтобы определить конкретные физические условия, при которых мы рассматриваем вещество, и тем самым однозначно определить состояние рассматриваемого вещества, вводят удобные характеристики состояния вещества — так называемые параметры состояния.

Свойства вещества могут быть интенсивными и экстенсивными.

Интенсивными называют свойства, не зависящие от количества вещества в системе (давление, температура и некоторые другие).

Свойства, зависящие от количества вещества, называют экстенсивными. Примером экстенсивных свойств является объем, который изменяется в данных условиях пропорционально количеству вещества: объем 10 кг вещества будет в 10 раз больше, чем объем 1 кг.

Удельные, т.е. отнесенные к массе вещества, экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных свойств. Так, удельный объем, удельная теплоемкость и т.п. могут рассматриваться как интенсивные свойства. Интенсивные свойства, определяющие состояние тела или группы тел — термодинамической системы, — называют термодинамическими параметрами состояния тела (системы).

Наиболее удобными и поэтому наиболее распространенными параметрами состояния являются абсолютная температура, абсолютное давление и удельный объем (или плотность) тела.

Одним из важнейших параметров является абсолютная температура. Температура характеризует тепловое состояние тела. Как хорошо известно из опыта, теплота может самопроизвольно переходить лишь от более нагретых тел к менее нагретым, т.е. от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой. Таким образом, температуры тел определяют направление возможного самопроизвольного перехода теплоты между этими телами[1)].

Измерение температуры производится, например, с помощью термометров. Поскольку физические свойства веществ в большей или меньшей степени зависят от температуры, то в качестве термометра может быть использован прибор, основанный на точном, легко воспроизводимом измерении таких свойств вещества.

Каждый прибор, используемый для измерения температуры, должен быть отградуирован (оттарирован) в соответствии с твердо установленной температурной шкалой. В настоящее время применяют различные температурные шкалы — Цельсия, Фаренгейта, Реомюра, Ренкина, соотношения между которыми приведены в табл. 1.1; наиболее употребительной является международная стоградусная температурная шкала (шкала Цельсия), в которой интервал температур от точки плавления льда до точки кипения воды при атмосферном давлении разбит на сто равных частей (градусов).

Особо важную роль в термодинамике играет так называемая термодинамическая шкала температур, речь о которой будет идти в гл. 3.

Другой важный параметр состояния — абсолютное давление[2)] — представляет собой силу, действующую по нормали к поверхности тела и отнесен-

[1)] Как будет показано ниже (гл. 3), можно осуществить процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, но для осуществления этого процесса необходим другой дополнительный процесс, часто связанный с затратой определенной работы; следовательно, такой процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому не будет уже самопроизвольным.

[2)] Избыточное давление, т.е. разность между абсолютным давлением и барометрическим, не определяет состояния вещества и не является, следовательно, параметром состояния, поскольку зависит также от состояния окружающей среды (давления окружающего воздуха).

Таблица 1.1. **Соотношения между различными температурными шкалами**

Наименование шкал	Шкала Цельсия t, °C	Шкала Ренкина T, °Ra	Шкала Фаренгейта t, °Ф	Шкала Реомюра t, °R
Шкала Цельсия, °C	—	$\frac{5}{9}T$ °Ra – 273,15	$\frac{t\ °Ф - 32}{1,8}$	$1,25t$ °R
Шкала Ренкина, °Ra	$1,8\times$ $\times(t\ °C + 273,15)$	—	t °Ф + 459,67	$1,8(1,25t$ °R + + 273,15)
Шкала Фаренгейта, °Ф	$1,8t$ °C + 32	T °Ra – 459,67	—	$\frac{9}{4}t$ °R + 32
Шкала Реомюра, °R	$0,8t$ °C	$0,8\times$ $\times\left(\frac{5}{9}T\ °Ra - 273,15\right)$	$\frac{4}{9}(t\ °Ф - 32)$	—

ную к единице площади этой поверхности. Для измерения давления основной единицей является паскаль (Па)[1)], применяются также бар, так называемая техническая атмосфера или просто атмосфера (1 кгс/см^2), миллиметр ртутного или водяного столба. Соотношения между различными единицами измерения давления приведены в табл. 1.2.

Удельный объем вещества представляет собой объем, занимаемый единицей массы вещества. Удельный объем υ связан с массой тела G и его объемом V следующим очевидным соотношением:

$$\upsilon = V/G. \tag{1.1}$$

Удельный объем вещества обычно измеряется в м^3/кг или в см^3/г.

Плотность

$$\rho = G/V = 1/\upsilon \tag{1.2}$$

измеряется обычно в кг/м^3 или г/см^3.

Иногда мы будем употреблять понятие удельного веса вещества. Под удельным весом γ понимают вес вещества в единице его объема. В соответствии со вторым законом Ньютона удельный вес и плотность вещества связаны между собой соотношением

$$\gamma = \rho g = g/\upsilon, \tag{1.3}$$

где g — ускорение свободного падения.

Таблица 1.2. **Соотношения между различными единицами измерения давления**

Единица	Наименование единицы				
	Па	бар	кгс/см^2	мм рт. ст.	мм вод. ст.
1 Па	1	10^{-5}	$1,02\cdot10^{-5}$	$7,5024\cdot10^{-3}$	0,102
1 бар	10^5	1	1,02	$7,5024\cdot10^2$	$1,02\cdot10^4$
1 кгс/см^2	$9,8067\cdot10^4$	0,98067	1	735	10^4
1 мм рт. ст.	133	$1,33\cdot10^{-3}$	$1,36\cdot10^3$	1	13,6
1 мм вод. ст.	9,8067	$9,8067\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$7,35\cdot10^{-2}$	1

[1)] Напомним, что паскаль представляет собой давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 м^2. Поскольку 1 Н = 1 кг · м/с^2, следовательно, 1 Па = 1 кг/(м · с^2). Наряду с паскалем употребляются более крупные единицы — килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа); 1 Па = 10^{-3} кПа = 10^{-6} МПа.

При отсутствии внешних воздействий на систему состояние чистого вещества однозначно определено, если заданы два интенсивных независимых параметра. Любой другой параметр является однозначной функцией двух заданных параметров. Если, например, рассматривается водяной пар при температуре 250 °С и давлении 98 кПа (10 кгс/см^2), то удельный объем такого пара может иметь только одно значение (υ = 0,2375 м^3/кг). Таким образом, удельный объем данного вещества однозначно определяется давлением p и температурой T, т.е.

$$\upsilon = f(p, T). \tag{1.4}$$

Поскольку все параметры состояния «равноправны» при определении состояния вещества, то температура вещества однозначно определяется соотношением

$$T = \varphi(p, \upsilon), \tag{1.5}$$

а давление — соотношением

$$p = \psi(T, \upsilon). \tag{1.6}$$

Таким образом, любые три параметра состояния (например, p, υ и T) чистого вещества однозначно связаны между собой. Уравнение, связывающее между собой эти параметры, называют уравнением состояния данного вещества. Соотношения (1.4)—(1.6) можно представить в виде уравнения состояния

$$F(p, \upsilon, T) = 0. \tag{1.7}$$

Для каждого вещества характер функциональной связи между p, υ и T (или значения констант, входящих в эту связь) индивидуален и, следовательно, термодинамические свойства описываются своим уравнением состояния.

Связь между параметрами состояния может быть представлена в системе координат p, υ и T в виде так называемой термодинамической поверхности (рис. 1.1, *а*).

Однако изображение состояний системы (вещества) и процессов, происходящих в системе, в пространственных координатах связано с некоторыми неудобствами. Поэтому обычно применяют системы координат на плоскости, в которых используются какие-либо два (из трех) параметра состояния. При этом значение третьего параметра определяют для каждой пары заданных параметров из уравнения состояния или из эксперимента.

Такого рода системы координат обычно называют диаграммами состояния вещества. Одними из наиболее употребительных диаграмм состояния являются диаграммы с координатами p и υ (p, υ-диаграмма, рис. 1.1, *б*), p и T (p, T-диаграмма, рис. 1.1, *в*), υ и T (υ, T-диаграмма, рис. 1.1, *г*). В дальнейшем мы познакомимся с другими диаграммами состояния.

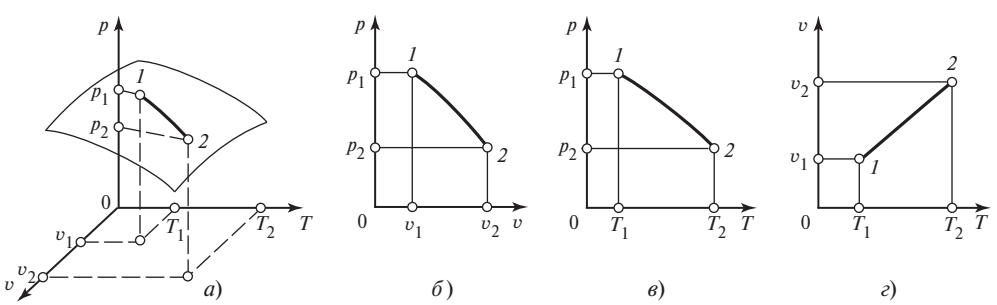


Рис. 1.1

1.3. Понятие о термодинамическом процессе

Термодинамической системой будем называть совокупность материальных тел, взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой; все другие материальные тела, находящиеся за пределами границ рассматриваемой системы, принято называть окружающей, или внешней, средой.

Если хотя бы один из параметров состояния меняется, то изменяется состояние системы, т.е. происходит термодинамический процесс, представляющий собой совокупность изменяющихся состояний рассматриваемой системы.

Все процессы, происходящие в термодинамической системе, можно разделить на равновесные и неравновесные. Равновесными называют процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы (равновесное состояние системы подробно рассматривается в гл. 5; оно характеризуется, в частности, тем, что все части системы имеют одинаковую температуру и одинаковое давление). Неравновесным называют процесс, при протекании которого система не находится в состоянии равновесия (т.е. при протекании процесса различные части системы имеют различные значения температуры, давления, плотности, концентрации и т.п.).

Процесс, протекающий в системе, будет тем ближе к равновесному, чем меньше время выравнивания возмущений равновесного состояния системы, связанных с протеканием этого процесса, по сравнению с характерным временем процесса.

Поясним эти понятия следующим примером. Рассмотрим сосуд, разделенный выдвигающейся перегородкой на две части, в одной из которых находится газ под давлением, а в другой поддерживается вакуум. Если удалить эту перегородку, то в сосуде будет происходить процесс расширения сжатого газа; в результате этого процесса газ займет весь объем сосуда и давление газа по всему объему сосуда выравняется. Этот процесс является типично неравновесным процессом; в течение всего процесса давление газа в различных частях сосуда будет различным: первыми начнут расширяться слои газа, расположенные вблизи перегородки, за ним — следующие слои и т.д.

Если, например, осуществляется процесс сжатия газа, заключенного в цилиндре, с помощью поршня, на который действует внешнее давление, то для сжатия газа нужно, чтобы внешнее давление на поршень было несколько больше, чем давление газа в цилиндре. Объясняется это тем, что при движении поршня с конечной скоростью в первую очередь будут сжиматься те слои заключенного в цилиндре газа, которые расположены вблизи поршня; следовательно, давление в этих слоях будет больше, чем среднее давление газа по всему объему цилиндра. Передача этого вызванного перемещением поршня изменения давления (или, как иногда говорят, возмущения) происходит не мгновенно, а с вполне конечной скоростью [1)]. Пока это возмущение распространяется по всему объему газа в цилиндре, поршень успевает переместиться на некоторое расстояние, давление газа у поршня вновь возрастает и т.д. Движению поршня будет противодействовать именно это повышенное давление — давление того слоя газа, который непосредственно соприкасается с поршнем. Таким образом, в течение процесса сжатия газа от исходного давления до конечного давление газа внутри цилиндра будет различным в различных частях объема, занимаемого газом, и, следовательно, процесс сжатия будет неравновесным: равновесие отсутствует как внутри объема, занимаемого самим сжимаемым газом, так и во всей системе (сжимаемый газ — поршень — внешняя среда, действующая на поршень). Следует заметить также, что дополнительная разница между внешним давлением на поршень и давлением газа в цилиндре обусловлена тем, что поскольку при движении поршня слои сжимаемого в цилиндре газа также движутся с определенными скоростями, то требуется дополнительная сила, сообщающая слоям газа эти скорости (кинетическая энергия этих слоев газа расходуется на преодоление сил вязкого трения в самом газе и между газом и стенками цилиндра).

[1)] Как будет показано в гл. 8, эта скорость равна скорости распространения звука в среде.

Из сказанного следует, что чем выше скорость протекания процесса, тем, как правило, бóльшая неравномерность имеет место в системе при осуществлении этого процесса. В частности, в рассмотренном процессе сжатия газа в цилиндре различия в давлении газа в разных точках объема цилиндра и соответственно разность давлений по обе стороны поршня будут тем больше, чем выше скорость движения поршня. Если скорость перемещения поршня весьма мала, то и давления газа в различных точках объема цилиндра будут различаться весьма мало; при этом необходимое избыточное давление с внешней стороны поршня также будет весьма мало. Иными словами, чем меньше скорость осуществления процесса, тем ближе этот процесс к равновесному.

Любой реальный процесс является в большей или меньшей степени неравновесным. Однако в принципе эта неравновесность может быть сделана сколь угодно малой в результате уменьшения скорости осуществления процесса. Таким образом, равновесный процесс является предельным случаем неравновесного процесса при стремлении скорости этого процесса к нулю, поэтому равновесные процессы иногда называют квазистатическими.

В дальнейшем под словом «процесс» мы будем понимать равновесный процесс. В случае, когда будут рассматриваться неравновесные процессы, это будет специально оговариваться.

Если система состоит из чистого вещества, то ее состояния, как сказано выше, изображаются некоторой поверхностью в системе координат p, v, T. Процесс перехода такой системы из состояния *1* (где вещество имеет параметры p_1, v_1 и T_1) в состояние *2* (с параметрами p_2, v_2 и T_2) графически будет изображаться некоторой кривой *1-2* на поверхности состояния данного вещества (см. рис. 1.1, *а*).

Линию *1-2*, изображающую изменение параметров в процессе, называют кривой процесса. Каждая точка кривой процесса характеризует равновесное состояние системы. Графически могут быть изображены лишь процессы, представляющие собой непрерывную последовательность равновесных состояний системы, т.е. равновесные процессы.

Понятно, что кривые процесса могут быть изображены и на плоских диаграммах состояния. На рис. 1.1, *б*, *в* и *г* изображены p, v-, p, T- и v, T-диаграммы, в которых спроектирована кривая процесса *1-2* с поверхности состояния, показанная на рис. 1.1, *а*.

Равновесный процесс, в течение которого температура системы сохраняется постоянной, называют изотермическим. Примером изотермического процесса может служить процесс кипения чистой воды в открытом сосуде: до тех пор пока вся вода не выкипит из сосуда, температура воды остается практически постоянной (если атмосферное давление не меняется в процессе кипения).

Равновесный процесс, протекающий при постоянном давлении, называют изобарным. В качестве примера изобарного процесса можно привести нагрев воды, находящейся в открытом сосуде; давление воды в этом случае остается постоянным и равным атмосферному, тогда как температура воды растет и плотность воды изменяется.

Равновесный процесс, протекающий при постоянном объеме, называют изохорным. Пример изохорного процесса — нагрев воды в герметически закрытом сосуде. Объем сосуда в процессе нагрева сохраняется практически постоянным (если пренебречь некоторым расширением сосуда вследствие нагрева), тогда как температура воды в сосуде растет и давление воды увеличивается.

Равновесный процесс, в котором к термодинамической системе не подводится от окружающей среды (и не отводится в окружающую среду) теплота, называют адиабатным; в нем отсутствует теплообмен между системой и окружающей средой. Чем меньше теплопроводность изоляции системы, тем в большей степени процесс приближается к адиабатному.

Кривую изотермического процесса называют изотермой, кривую изобарного процесса — изобарой, кривую изохорного процесса — изохорой, кривую адиабатного процесса — адиабатой.

В дальнейшем мы познакомимся с другими равновесными термодинамическими процессами.

1.4. Идеальный газ. Законы идеального газа

В XVII—XIX вв. исследователями, изучавшими поведение газов при давлениях, близких к атмосферному, эмпирическим путем был установлен ряд важных закономерностей.

В 1662 г. Р. Бойлем, а в 1676 г. независимо от него Э. Мариоттом было показано, что *при постоянной температуре произведение давления газа на его объем постоянно*, т.е. в изотермическом процессе расширения или сжатия газа

$$pV = \text{const}. \tag{1.8}$$

Соотношение (1.8) носит название закона Бойля—Мариотта.

В 1802 г. Ж. Гей-Люссак установил, что *если давление газа в процессе нагрева поддерживать неизменным (т.е. осуществлять изобарный процесс), то объем газа при нагреве будет увеличиваться с ростом температуры*, причем эта зависимость оказывается линейной и имеет вид

$$V = V_0(1 + \alpha t). \tag{1.9}$$

Это соотношение названо законом Гей-Люссака. Здесь V_0 — объем газа при температуре 0 °С; V — объем газа при температуре t °С, а α — температурный коэффициент объемного расширения газа. Было показано, что при достаточно низких давлениях значение α оказывается одинаковым для различных газов, т.е. все газы имеют одинаковый температурный коэффициент объемного расширения, равный приблизительно $\alpha = 1/273 = 0{,}00366\ ^\circ\text{C}^{-1}$; современными точными измерениями установлено, что $\alpha = 0{,}003661\ ^\circ\text{C}^{-1}$.

Если V_1 и V_2 — объемы газа при температурах соответственно t_1 и t_2 при одном и том же давлении p = const, то из уравнения (1.9) следует:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \tag{1.10}$$

Рассмотрим теперь процесс нагрева газа, протекающий в сосуде неизменного объема (изохорный процесс). Этот процесс также описывается законом Гей-Люссака в следующем виде:

$$p = p_0(1 + \alpha t), \tag{1.11}$$

где p_0 и p — давления газа при температурах соответственно 0 и t °С.

Если p_1 и p_2 — давления газа при температурах соответственно t_1 и t_2 при одном и том же объеме сосуда V = const, то из уравнения (1.11) следует:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \tag{1.12}$$

Введем следующее обозначение:

$$T = 1/\alpha + t. \tag{1.13}$$

Поскольку, как отмечено выше, $\alpha = 0{,}003661\ ^\circ\text{C}^{-1}$, то

$$T = 273{,}15 + t,\ ^\circ\text{C}. \tag{1.14}$$

Величина T имеет размерность температуры, и ее следует рассматривать как температуру, отсчитанную по шкале, отличающейся от стоградусной шкалы Цельсия тем, что нуль отсчета шкалы расположен ниже, при температуре –273,15 °С. Температуру, отсчитанную по этой шкале, называют а б с о л ю т н о й температурой и обозначают К. Как мы увидим в дальнейшем (гл. 3), понятие абсолютной температуры имеет глубокий физический смысл и является одним из фундаментальных понятий термодинамики.

Очевидно, что, используя понятие абсолютной температуры, мы можем записать уравнения (1.10) и (1.12) следующим образом:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{1.15}$$

или

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{1.16}$$

Рассмотрим теперь последовательность двух термодинамических процессов — изотермического процесса *1-m* и изобарного процесса *2-m* (рис. 1.2). Сжатие газа в изотермическом процессе *1-m* описывается уравнением закона Бойля—Мариотта

$$p_1 \upsilon_1 = p_m \upsilon_m \tag{1.17}$$

(здесь υ_1 и υ_m — удельные объемы), а последующий нагрев газа в изобарном процессе *2-m* подчиняется закону Гей-Люссака

$$\frac{\upsilon_m}{\upsilon_2} = \frac{T_m}{T_2}. \tag{1.18}$$

Поскольку процесс *1-m* является изотермическим, то очевидно, что $T_1 = T_m$ и, следовательно, из (1.18) получаем:

$$\upsilon_m = \upsilon_2 \frac{T_2}{T_1}. \tag{1.19}$$

Так как процесс *2-m* изобарный, то $p_m = p_2$. С учетом этого обстоятельства получаем из уравнений (1.17) и (1.19):

$$\frac{p_1 \upsilon_1}{T_1} = \frac{p_2 \upsilon_2}{T_2}. \tag{1.20}$$

Аналогично, переведя газ каким-либо образом в любое третье состояние с параметрами p_3, υ_3 и T_3, можно показать, что

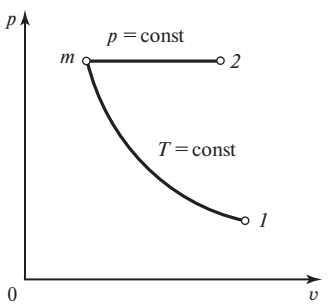


Рис. 1.2

$$\frac{p_1 \upsilon_1}{T_1} = \frac{p_2 \upsilon_2}{T_2} = \frac{p_3 \upsilon_3}{T_3} = \text{const}. \tag{1.21}$$

Таким образом, для любого состояния газа с параметрами p, υ и T, подчиняющегося указанным двум законам, можно установить:

$$\frac{p\upsilon}{T} = \text{const}. \tag{1.22}$$

Постоянная величина в уравнении (1.22) не зависит от состояния газа. Она зависит только от свойств газа и является индивидуальной для каж-

дого газа. Называют ее газовой постоянной. Обозначив газовую постоянную R, запишем уравнение (1.22) в следующем виде:

$$pv = RT. \tag{1.23}$$

Таким образом, мы получили уравнение, однозначно связывающее между собой параметры p, v и T газа, т.е. уравнение состояния идеального газа. Это уравнение называют уравнением Клапейрона.

Выше было отмечено, что законы Бойля—Мариотта и Гей-Люссака, на основе которых получено уравнение (1.23), сформулированы в результате экспериментального изучения процессов в газах при небольших давлениях.

Разумеется, приборы, которыми пользовались в своих экспериментах Бойль, Мариотт, Гей-Люссак, были менее точными, чем современные манометры и термометры. В этой связи, естественно, возникает вопрос: насколько точны приведенные выше газовые законы?

Прецизионные эксперименты позволили установить, что в действительности поведение газов даже при невысоких давлениях несколько отклоняется от описываемого уравнением (1.23). Однако чем меньше плотность, тем более точно уравнение (1.23) описывает поведение газа.

Газ, строго подчиняющийся уравнению (1.23), называют идеальным газом, а уравнение (1.23) носит название уравнения состояния идеального газа.

Реальный газ по своим свойствам тем ближе к идеальному, чем ниже плотность газа.

Уравнение (1.23) может быть выведено методом кинетической теории газов, если предположить, что молекулы газа представляют собой материальные точки, а взаимное притяжение между молекулами отсутствует. Этот вывод обычно приводится в курсах общей физики.

Таким образом, представление об идеальном газе основано на том, что:

- идеальный газ строго подчиняется уравнению Клапейрона (основное определение идеального газа);
- идеальный газ — это предельное состояние реального газа при $\rho \to 0$;
- идеальный газ — это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействие которых между собой ограничено соударениями.

Реальный газ тем больше отличается от идеального, чем выше его плотность. С молекулярно-кинетических позиций «неидеальность» газа обусловлена наличием у молекул собственного объема и существованием имеющего весьма важный характер межмолекулярного взаимодействия.

Какой же смысл имеет введение понятия идеального газа? Во-первых, на практике очень часто приходится иметь дело с газами при невысоких давлениях, и с вполне приемлемой точностью технические расчеты разного рода газовых процессов при этих давлениях можно выполнить, используя уравнение состояния идеального газа.

Во-вторых, понятие об идеальном газе и законы идеального газа оказываются полезными в качестве предела законов реального газа. Это важно в методическом и главным образом в практическом отношениях: впоследствии будет показано, что многие величины, характеризующие свойства реального газа (например, теплоемкость реального газа), целесообразно рассматривать как сумму этих величин для идеального газа и некоторой поправки, учитывающей неидеальность газа. Такой подход оказывается иногда чрезвычайно плодотворным.

Рассмотрим два равных объема V двух разных идеальных газов, которые обозначим I и II (рис. 1.3). Предположим, что в первом объеме, заполненном газом I, содержится N_{I} молекул этого газа при давлении p_{I} и температуре T_{I};

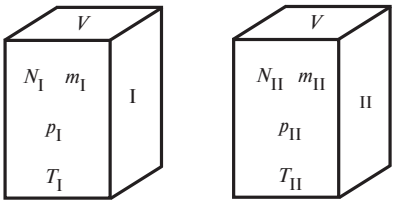


Рис. 1.3

будем считать также, что масса одной молекулы газа I равна m_I. Соответственно во втором объеме, заполненном газом II, число молекул равно N_{II}, давление в объеме p_{II}, температура T_{II}, а масса одной молекулы газа II равна m_{II}. Допустим теперь, что давления и температуры газов в обоих объемах одинаковы.

Закон Авогадро. А. Авогадро в 1811 г. выдвинул положение, известное теперь под названием закона Авогадро: *в равных объемах разных идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и одинаковых давлениях, заключено равное число молекул*.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие. Очевидно, что масса газа I в первом объеме может быть определена следующим образом:

$$G_I = N_I m_I, \tag{1.24}$$

а масса газа II во втором объеме

$$G_{II} = N_{II} m_{II}; \tag{1.25}$$

отсюда

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{N_I m_I}{N_{II} m_{II}}. \tag{1.26}$$

Понятно, что отношение масс молекул m_I/m_{II} равно отношению молекулярных масс этих газов μ_I/μ_{II}. В соответствии с законом Авогадро $N_I = N_{II}$, и, таким образом, из (1.26) следует:

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{\mu_I}{\mu_{II}}, \tag{1.27}$$

т.е. отношение масс разных идеальных газов, заключенных в равных объемах и находящихся при равных давлениях и температурах, равно отношению молекулярных масс этих газов.

Введем теперь понятие о моле и киломоле. Моль определяется как количество вещества, в котором содержится столько структурных элементов, сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C (соответственно киломоль — в 12 кг этого изотопа). Так, например, киломоль кислорода (O_2) равен 32 кг, киломоль углекислого газа (CO_2) — 44 кг и т.д. Понятно, что 1 кмоль = 1000 моль.

Сформулируем второе следствие из закона Авогадро, обратное первому: массовые количества разных находящихся при одинаковых температурах и давлениях газов, относящиеся между собой как молекулярные массы, имеют одинаковые объемы. На этом основании можно заключить, что объемы молей разных газов, взятых при одинаковых давлениях и температурах, равны между собой. Если υ — удельный объем газа, а μ — относительная молекулярная масса, то объем моля (так называемый мольный объем) равен $\mu\upsilon$. Итак, для различных идеальных газов при равных температурах и давлениях

$$\mu\upsilon = \text{const}. \tag{1.28}$$

В соответствии с законом Авогадро очевидно, что киломоль любого идеального газа содержит одно и то же число молекул. Это число называют числом Авогадро (N_μ). Экспериментальным путем установлено его численное значение: $N_\mu = 6{,}022045 \cdot 10^{26}$ кмоль$^{-1}$.

Определим объем одного киломоля идеального газа для так называемых нормальных физических условий (как известно из общего курса физики, нормальным физическим условиям соответствуют давление 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа и температура 0 °С). Поскольку величина μv при данных p и T не зависит от вида газа, то для ее определения можно использовать данные по удельному объему любого идеального газа. Сделаем это, например, для кислорода. Молекулярная масса кислорода $\mu = 32$, а его удельный объем, подсчитанный по уравнению Клапейрона, $v = 0{,}700$ м^3/кг. Отсюда

$$\mu v = 22{,}4 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \tag{1.29}$$

Таким образом, объем одного моля, одинаковый в одних и тех же условиях для всех идеальных газов, при нормальных условиях равен 22,4 м^3/кмоль.

Иногда бывает удобно массу газа выражать в молях или в киломолях. Если обозначить число молей (или киломолей) газа M, то

$$G = \mu M. \tag{1.30}$$

Универсальная газовая постоянная. Перейдем теперь к вопросу об определении газовой постоянной R в уравнении (1.23). Величину R нетрудно вычислить, зная параметры любого состояния газа.

Будем считать известным состояние газа при нормальных условиях. Тогда после подстановки в уравнение Клапейрона (1.23) значений $p = 101\,325$ Па и $T = 273{,}15$ К получим:

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{101\,325}{273{,}15}\, v = 371 v\,. \tag{1.31}$$

После подстановки в уравнение (1.31) значения удельного объема из уравнения (1.29) получим:

$$R = \frac{8314}{\mu}\,. \tag{1.32}$$

Подставляя полученное значение газовой постоянной в уравнение (1.23), получаем:

$$pv = \frac{8314}{28} T, \quad \text{или} \quad p\mu v = 8314T. \tag{1.33}$$

Уравнение (1.33) является уравнением состояния идеального газа для одного киломоля, а число 8314 — газовой постоянной, отнесенной к одному киломолю газа. Это значение одинаково для всех газов; его называют универсальной газовой постоянной и обозначают μR. Единица измерения универсальной постоянной Дж/(кмоль · К)[1)].

Из уравнения (1.33) следует, что газовые постоянные отдельных газов R определяются по значению их относительной молекулярной массы. Так, для азота ($\mu_{N_2} = 28$) газовая постоянная

$$R_{N_2} = \frac{8314}{28} = 297 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

[1)] Более точное значение универсальной газовой постоянной $\mu R = 8314{,}41$ Дж/(кмоль · К). Иногда величину μR выражают в других единицах: $\mu R = 847{,}83$ кгс · м/(кмоль · К) или $\mu R = 1{,}98719$ ккал$_{тх}$/(кмоль · К) = 1,98586 ккал$_{инт}$/(кмоль · К) (о различии в значениях ккал$_{тх}$ и ккал$_{инт}$ см. на с. 30). Величину $k = \mu R/N_\mu$ называют постоянной Больцмана ($k = 8314{,}41/6{,}022045 \cdot 10^{26} = 1{,}380658 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $1{,}380662 \cdot 10^{-16}$ эрг/К).

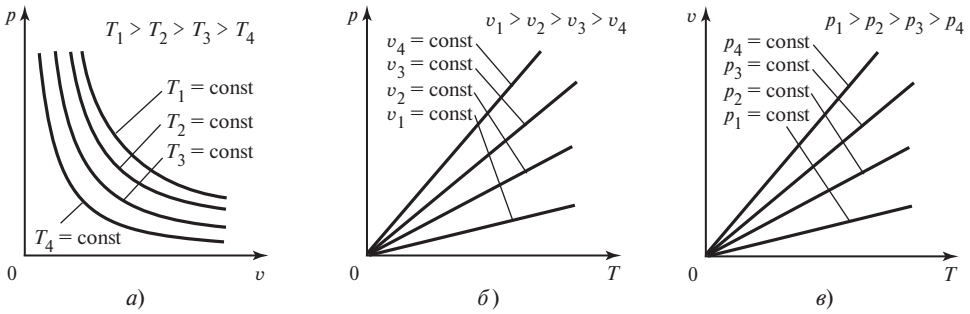


Рис. 1.4

В уравнении Клапейрона индивидуальные свойства каждого данного идеального газа определяются значением его газовой постоянной.

Из сказанного выше очевидно, что уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона) может быть представлено в следующих видах:

для 1 кг газа — (1.23)

$$pυ = RT;$$

для G кг газа с учетом, что $Gυ = V$,

$$pV = GRT;$$

для одного моля газа

$$pμυ = μRT.$$

Рассмотрим теперь, как выглядят в p, $υ$-, p, T- и $υ$, T-диаграммах изотермы, изобары и изохоры идеального газа (рис. 1.4).

Так как при T = const для идеального газа $pυ$ = const, то очевидно, что в p, $υ$-диаграмме изотерма имеет вид равнобокой гиперболы (рис. 1.4, *а*). При этом чем выше температура T, тем выше в p, $υ$-диаграмме расположена изотерма.

Из уравнения (1.23) следует, что для идеального газа изохоры в p, T-диаграмме и изобары в $υ$, T-диаграмме имеют вид прямых, исходящих из начала координат (рис. 1.4, *б* и *в*). Из (1.23) следует:

$$p = \frac{R}{υ} T,$$

т.е. угловой коэффициент изохоры в p, T-диаграмме равен $R/υ$, и, следовательно, чем выше значение $υ$, тем с меньшим наклоном идет изохора.

Аналогично из $υ = RT/p$ следует, что угловой коэффициент изобары в $υ$, T-диаграмме равен R/p и, значит, чем выше p, тем меньше наклон изобары.

1.5. Понятие о смесях. Смеси идеальных газов

Чистые вещества и смеси. В термодинамике часто используются понятия чистого вещества и смеси (раствора). Чистым веществом называют вещество, все молекулы которого одинаковы. Смесь, состоящая из нескольких чистых веществ, называется раствором. Чистыми веществами являются, например, вода, этиловый спирт, азот, аммиак, хлористый натрий, железо. Примерами смесей могут служить воздух, состоящий из азота, кислорода и других газов, водоаммиачные растворы, водные растворы этилового спирта, различные сплавы металлов. Чистые вещества, составляющие смесь, называются компонентами.

Определение состава смеси. Одной из важнейших характеристик смеси является ее состав. В большинстве случаев состав смеси определяется посредством массовых и мольных долей отдельных компонентов, входящих в смесь.

Рассмотрим смесь, состоящую из G_1 кг первого компонента, G_2 кг второго компонента, G_3 кг третьего компонента и т.д. Общее массовое количество смеси, состоящей из n компонентов, будет равно:

$$G = \sum_{i=1}^{n} G_i . \tag{1.34}$$

Массовой долей каждого компонента называют отношение массы данного компонента к массе всей смеси:

$$c_i = G_i / G. \tag{1.35}$$

Из уравнений (1.34) и (1.35) следует:

$$\sum_{i=1}^{n} c_i = 1. \tag{1.36}$$

Следовательно, массовая доля может быть определена долей килограмма данного компонента, содержащейся в 1 кг смеси.

Для смеси, состоящей из двух компонентов (такая смесь называется б и н а р н о й),

$$c_1 + c_2 = 1,$$

и поэтому состав смеси вполне определен, если известна массовая доля одного из компонентов. Как правило, массовую долю второго компонента в бинарной смеси обозначают c, тогда, очевидно, массовая доля первого компонента равна $1 - c$. Таким образом, для бинарной смеси

$$(1 - c) = \frac{G_1}{G_1 + G_2} = \frac{G_1}{G}, \qquad c = \frac{G_2}{G_1 + G_2} = \frac{G_2}{G}. \tag{1.37}$$

В некоторых случаях состав смеси удобнее определять посредством мольных долей. Мольной долей компонента в смеси называют отношение количества молей рассматриваемого компонента к общему количеству молей смеси.

Пусть смесь состоит из M_1 молей первого компонента, M_2 молей второго компонента, M_3 молей третьего компонента и т.д. Число молей смеси будет равно:

$$M = \sum_{i=1}^{n} M_i, \tag{1.38}$$

а мольная доля i-го компонента

$$N_i = M_i / M. \tag{1.39}$$

В соответствии с уравнениями (1.35) и (1.39)

$$\sum_{i=1}^{n} N_i = 1 . \tag{1.40}$$

Таким образом, мольной долей данного компонента в смеси можно назвать количество молей (долю моля этого компонента) в одном моле смеси.

Для бинарной смеси:

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Подобно тому, как это сделано для массовых долей, в дальнейшем будем обозначать N мольную долю второго компонента в бинарной смеси, а мольную долю первого компонента $1 - N$. Тогда

$$(1 - N) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{M_1}{M}; \qquad N = \frac{M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_2}{M}. \tag{1.41}$$

Между массовыми и мольными долями существует связь, позволяющая при необходимости выразить одни доли через другие. Для нахождения этой связи рассмотрим смесь, состоящую из произвольного числа компонентов. Если обозначить μ_1, μ_2, μ_3, …, μ_n относительные молекулярные массы соответственно первого, третьего и последующих компонентов смеси, то массовая доля i-го компонента смеси c_i может быть выражена через мольные доли следующим образом:

$$c_i = \frac{G_i}{\sum_{i=1}^{n} G_i} = \frac{M_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i \mu_i} = \frac{\left(\frac{M_i}{M}\right)\mu_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{M_i}{M}\,\mu_i} = \frac{N_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{n} N_i \mu_i}. \tag{1.42}$$

Выражение для определения мольной доли N_i любого i-го компонента смеси, если известны массовые доли компонентов, входящих в данную смесь, имеет вид

$$N_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i} = \frac{\frac{G_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{G_i}{\mu_i}} = \frac{\frac{G_i}{G}\,\frac{1}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{G_i}{G}\,\frac{1}{\mu_i}} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{\mu_i}}. \tag{1.43}$$

Для бинарной смеси из уравнений (1.42) и (1.43) следует:
для первого компонента

$$(1 - c) = \frac{(1 - N)\mu_1}{(1 - N)\mu_1 + N\mu_2}$$

и

$$(1 - N) = \frac{\frac{1 - c}{\mu_1}}{\frac{1 - c}{\mu_1} + \frac{c}{\mu_2}} = \frac{(1 - c)\mu_2}{(1 - c)\mu_2 + c\mu_1}; \tag{1.44}$$

для второго компонента

$$c = \frac{N\mu_2}{(1 - N)\mu_1 + N\mu_2}$$

и

$$N = \frac{\frac{c}{\mu_2}}{\frac{1 - c}{\mu_1} + \frac{c}{\mu_2}} = \frac{\frac{c}{\mu_1}}{(1 - c)\mu_2 + c\mu_1}. \tag{1.45}$$

Смеси идеальных газов. Закон Дальтона. Частными случаями смесей (растворов) являются смеси различных газов — так называемые газовые смеси. При этом большой интерес представляет рассмотрение такой газовой смеси, каждый из компонентов которой может рассматриваться как идеальный газ. Представление о компонентах смеси как об идеальных газах оказывается хорошим при-

ближением для многих реальных газовых смесей при невысоких давлениях; среди таких газовых смесей наиболее важной для практики является воздух.

Основным законом, определяющим поведение газовой смеси, является закон Дальтона: *каждый отдельный газ ведет себя в газовой смеси так, как будто он один при температуре смеси занимает весь объем смеси*. Иными словами: каждый отдельный газ, входящий в газовую смесь, имеет такое давление, какое он имел бы, если бы он один занимал весь объем газовой смеси. Это давление называют парциальным давлением данного газа и обозначают для каждого газа соответственно p_1, p_2, p_3, …, p_n. На первый взгляд, это может показаться удивительным — для поведения данного газа безразлично, есть ли в этом объеме еще какие-либо газы или же он один заполняет этот объем. Однако ничего удивительного в этом нет, ведь речь идет об идеальных газах, а, как отмечено выше, молекулы идеального газа представляют собой, по определению, материальные точки, не имеющие объема и не взаимодействующие друг с другом каким-либо способом, кроме соударений. Чем выше давление смеси, т.е. чем дальше газы от идеального состояния, тем большие отклонения от закона Дальтона наблюдаются в поведении газовой смеси.

Закон Дальтона может быть представлен и в следующей формулировке: сумма парциальных давлений идеальных газов, входящих в газовую смесь, равна полному давлению газовой смеси:

$$p_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{n} p_i . \tag{1.46}$$

Закон Дальтона находит широкое применение при описании различных газовых смесей; он будет неоднократно использован нами в дальнейшем (см. гл. 5, 14 и др.).

Состав идеально-газовой смеси. Объемные доли. Если компонент идеально-газовой смеси при температуре смеси находится не под своим парциальным давлением, а под полным давлением смеси, то его объем в этом случае равен V_i, эту величину называют приведенным объемом i-го газа; отношение приведенного объема к объему смеси называют объемной долей данного компонента:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}} . \tag{1.47}$$

Приведенный объем определяется по закону Бойля—Мариотта

$$p_{\text{см}} V_i = p_i V_{\text{см}},$$

где $p_{\text{см}}$ и $V_{\text{см}}$ — давление и объем смеси;

$$\sum_{i=1}^{n} p_{\text{см}} V_i = \sum_{i=1}^{n} p_i V_{\text{см}} ,$$

отсюда

$$p_{\text{см}} \sum_{i=1}^{n} V_i = V_{\text{см}} \sum_{i=1}^{n} p_i .$$

Так как

$$p_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{n} p_i ,$$

то

$$V_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{n} V_i , \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^{n} r_i = 1 . \tag{1.48}$$

Таким образом, полный объем газовой смеси равен сумме приведенных объемов ее компонентов.

Если газовая смесь состоит из M_1, M_2, …, M_i молей разных газов, то объемная доля i-го газа равна:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} = \frac{M_i \mu_i v_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i \mu_i v_i}; \tag{1.49}$$

так как для всех газов, входящих в газовую смесь и приведенных к одному и тому же давлению $p_{\text{см}}$ и одной и той же температуре $T_{\text{см}}$, объем молей одинаков, то

$$r_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i} = \frac{M_i}{M_{\text{см}}} = N_i. \tag{1.50}$$

Таким образом, для идеально-газовой смеси объемная доля компонента равна его мольной доле.

В этой связи очевидно, что уравнения (1.42) и (1.43) могут быть записаны следующим образом:

$$c_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i} \tag{1.51}$$

и

$$r_i = \frac{c_i / \mu_i}{\sum_{i=1}^{n} (c_i / \mu_i)}. \tag{1.52}$$

Кажущаяся молекулярная масса смеси. При расчетах с идеально-газовыми смесями удобно пользоваться так называемой кажущейся молекулярной массой смеси, являющейся отношением массы смеси к суммарному количеству молей компонентов:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{G_{\text{см}}}{M_{\text{см}}}. \tag{1.53}$$

С учетом (1.30), (1.35) и (1.38)

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} (c_i / \mu_i)} \tag{1.54}$$

и

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i. \tag{1.55}$$

Газовая постоянная смеси. Очевидно, что уравнение Клапейрона для i-го компонента идеально-газовой смеси, занимающей объем $V_{\text{см}}$, запишется следующим образом:

$$p_i V_{\text{см}} = G_i R_i T_{\text{см}}.$$

Записав эти уравнения для всех i компонентов смеси и просуммировав их левые и правые части, получим:

$$V_{\text{см}} \sum_{i=1}^{n} p_i = T_{\text{см}} \sum_{i=1}^{n} G_i R_i . \tag{1.56}$$

В соответствии с законом Дальтона $\sum_{i=1}^{n} p_i = p_{\text{см}}$; отсюда получаем:

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = T_{\text{см}} \sum_{i=1}^{n} G_i R_i . \tag{1.57}$$

С другой стороны, очевидно, что для идеально-газовой смеси в целом уравнение Клапейрона можно записать в виде

$$p_{\text{см}} V_{\text{см}} = G_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}}, \tag{1.58}$$

где $R_{\text{см}}$ — газовая постоянная смеси.

Из (1.57) и (1.58) следует, что

$$R_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} G_i R_i}{G_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^{n} c_i R_i . \tag{1.59}$$

Поскольку

$$R_i = \frac{8314}{\mu_i},$$

то из (1.59) получаем:

$$R_{\text{см}} = 8314 \sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{\mu_i}, \tag{1.60}$$

откуда с учетом (1.54), как и следовало ожидать,

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\mu_{\text{см}}}. \tag{1.61}$$

Заменяя $\mu_{\text{см}}$ с помощью соотношения (1.55), имеем:

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i}. \tag{1.62}$$

Определение парциальных давлений. Так как $p_i V_{\text{см}} = p_{\text{см}} V_i$ и $V_i / V_{\text{см}} = r_i$, то $p_i = r_i p_{\text{см}}$ и

$$p_i / p_{\text{см}} = r_i = N_i. \tag{1.63}$$

1.6. Понятие о теплоемкости

Теплоемкостью тела называют количество теплоты, необходимой для нагрева тела на один градус.

Из этого определения следует, что теплоемкость вещества является экстенсивным свойством тела. В самом деле, теплоемкость данного тела тем больше, чем больше вещества содержит это тело: теплоемкость 10 кг воды в 5 раз больше теплоемкости 2 кг воды.

Теплоемкость единицы количества вещества называют удельной теплоемкостью. В соответствии со сказанным в § 1.2 очевидно, что удельная теплоемкость является интенсивным свойством, т.е. она не зависит от количества вещества в системе.

Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать только удельные теплоемкости, то для простоты будем называть удельную теплоемкость просто теплоемкостью.

Средняя и истинная теплоемкость. Будем обозначать теплоемкость символом c [1]. Из приведенного определения теплоемкости следует:

$$c = \frac{q_{1\text{-}2}}{t_2 - t_1}, \tag{1.64}$$

где t_1 — начальная температура; t_2 — конечная температура; $q_{1\text{-}2}$ — теплота, подведенная к единице массы вещества в процессе нагрева от температуры t_1 до температуры t_2.

Теплоемкость не является постоянной величиной. Она изменяется с изменением температуры, причем эта зависимость может быть весьма значительной. Поэтому теплоемкость, определяемую соотношением (1.64), называют средней теплоемкостью [2] в интервале температур t_1 — t_2 в отличие от так называемой истинной теплоемкости, которую определяют как производную от количества теплоты, подводимой к телу в процессе его нагрева, по температуре этого тела:

$$c = \mathrm{d}q / \mathrm{d}t, \tag{1.65}$$

отсюда

$$q_{1\text{-}2} = \int_{t_1}^{t_2} c \, \mathrm{d}t. \tag{1.66}$$

Если изобразить графически зависимость количества теплоты, подведенной к телу, от температуры (рис. 1.5), то очевидно, что вследствие переменности теплоемкости линия $q = f(t)$ не будет прямой.

В соответствии с (1.66) средняя теплоемкость c_m на графике $q = f(t)$ может быть интерпретирована как тангенс угла между секущей, проходящей через точки *1* и *2*, и осью абсцисс, т.е. tg β, а истинные теплоемкости в состояниях *1* и *2* — как tg α_1 и tg α_2.

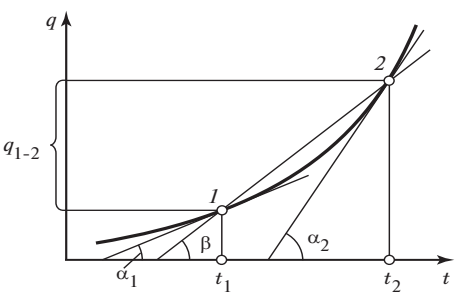


Рис. 1.5

Зная зависимость истинной теплоемкости от температуры, нетрудно определить среднюю теплоемкость в данном интервале температур:

$$c_m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c \, \mathrm{d}t}{t_2 - t_1}. \tag{1.67}$$

[1] Не смешивать с обозначением массовой доли смеси!

[2] Среднюю теплоемкость обычно обозначают символами c_m или $c_m\big|_{t_1}^{t_2}$ (второй символ указывает, для какого интервала температур приведено значение средней теплоемкости).

Массовая, мольная и объемная теплоемкость. Массовой теплоемкостью (c) называют количество теплоты, необходимой для изменения температуры единицы массы вещества (обычно 1 кг или 1 г) на 1 °С.

Мольной теплоемкостью (μc) называют теплоемкость, отнесенную к одному молю (или киломолю) вещества.

Объемной теплоемкостью (C) называют теплоемкость, отнесенную к единице объема вещества (обычно 1 м^3).

Очевидно, что

$$C = \rho c, \tag{1.68}$$

где ρ — плотность вещества.

Наиболее часто на практике используется понятие массовой, или удельной, теплоемкости, которую в дальнейшем будем называть просто теплоемкостью.

Зависимость теплоемкости от процесса. В зависимости от характера процесса подвода теплоты количество теплоты, которое необходимо подвести к телу для того, чтобы повысить его температуру на 1 градус, будет различным. Поэтому, когда мы говорим о теплоемкости, следует оговориться, о каком процессе подвода теплоты к данному веществу идет речь.

Иными словами, величина q, фигурирующая в соотношении (1.65), зависит не только от интервала температур, но и от вида процесса подвода теплоты. Поэтому величина q в (1.65) должна быть снабжена индексом, характеризующим вид процесса:

$$c_x = \mathrm{d}q_x / \mathrm{d}t, \tag{1.69}$$

где x обозначает тот параметр, который сохраняется постоянным в данном процессе.

Наиболее часто на практике используются теплоемкости изобарного ($x = p$ = const) и изохорного ($x = v$ = const) процессов; эти теплоемкости называют изобарной и изохорной теплоемкостями и обозначают соответственно c_p и c_v.

Глава вторая

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Теплота. Опыт Джоуля. Эквивалентность теплоты и работы

Теплота — одно из наиболее важных понятий термодинамики. По своему существу понятие теплоты близко к понятию работы. И то и другое — и теплота и работа — являются формами передачи энергии. Поэтому не имеет смысла говорить, что тело обладает каким-то запасом теплоты или работы. Можно лишь констатировать, что телу сообщена (или от тела отнята) определенная теплота или определенная работа.

Различие между теплотой и работой состоит в том, что они являются *различными формами передачи энергии*. Теплота представляет собой такую форму передачи энергии, которая определяется либо непосредственным *контактом между телами* (теплопроводность, конвекция), либо *лучистым переносом энергии*. Работа представляет собой иной механизм передачи энергии. В случае механической работы обязательно имеет место *изменение объема тела*.

Принято считать, что подвод теплоты связан с повышением температуры тела, определяемой энергией микрочастиц тела. В большинстве случаев так действительно и бывает. Но, как мы увидим в дальнейшем, бывает, что несмотря на подвод к телу теплоты его температура понижается. Все зависит от баланса энергии, подводимой к телу и отводимой от него. В частном, но наиболее распространенном случае изменение температуры тела определяется соотношением теплоты и механической работы, переданных телу и отнятых от него.

В ходе развития науки представления о теплоте изменялись. Со времен Аристотеля господствовало представление о том, что теплота является одним из «первичных качеств», присущих материи, причем каждому из тел это «первичное качество» присуще в различной мере. Уже в XVII в. в трудах Р. Декарта и Ф. Бэкона содержатся попытки связать представление о теплоте с движением частиц, из которых состоит тело. В XVIII в. в связи с широким развитием калориметрии в науку прочно вошло представление о так называемом теплороде (флогистоне) — особой невязкой и невидимой жидкости, переходящей от более нагретых тел к менее нагретым при их соприкосновении; повышение температуры тела объяснялось увеличением содержания теплорода в теле. Следует заметить, что еще в 1760 г. М.В. Ломоносов отвергал теорию теплорода, постулируя представление о теплоте как о форме движения частиц.

В конце XVIII в. появляются работы, опровергающие теорию теплорода. Одной из первых работ в этой области был эксперимент, выполненный английским ученым Б. Румфордом в 1798 г. В эксперименте Румфорда к внутренней поверхности орудийного ствола, вращавшегося вокруг своей оси, был прижат тупой резец. Румфорд обнаружил, что в результате трения резца о ствол температура ствола возрастала вследствие выделения теплоты. При этом было установлено, что теплота в этом опыте может выделяться столь долго, сколь долго вращается орудийный ствол. Анализируя результаты своих опытов, Румфорд сделал вывод о том, что «если изолированное тело или система тел способны без ограничения производить теплоту, то она (теплота) не может быть материальной субстанцией», и что «только движение в состоянии обеспечить непрерывное возбуждение и распространение тепла в наших опытах». Одновременно с работой Румфорда сильный удар по теории теплорода нанесли опыты другого английского ученого, Г. Дэви, показавшего, что два куска льда, жира или воска можно расплавить простым трением друг о друга, без соприкосновения с каким-либо более нагретым телом.

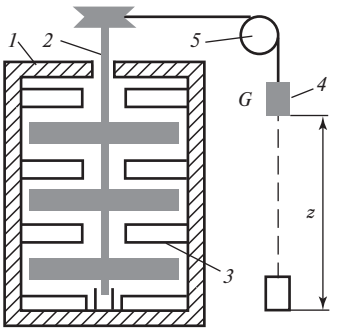


Рис. 2.1

В 1844—1854 гг. английский физик Д. Джоуль провел опыты, которым было суждено сыграть большую роль в науке. Цель, которую поставил перед собой Джоуль, состояла в том, чтобы установить соотношение между работой, затрачиваемой при выделении теплоты, и количеством выделившейся теплоты. Схема опыта Джоуля была следующей (рис. 2.1). В теплоизолированный медный сосуд *1*, заполненный водой, погружена мешалка *2*, снабженная лопатками. К стенкам сосуда также прикреплены лопатки *3*, затрудняющие движение воды при вращении мешалки. Мешалка приводится во вращение посредством опускания связанного с ней тросом через блок *5* груза *4* весом G. При опускании на высоту Δz работа, производимая грузом (и, следовательно, мешалкой), равняется убыли потенциальной энергии груза $G\Delta z$. Теплота, выделившаяся в сосуде с водой, вычисляется по повышению температуры воды, измеряемой термометром.

Следует заметить, что еще до того, как была окончательно установлена природа теплоты, удалось разработать достаточно точные методы измерения теплоты (калориметрия). Масса воды была заранее измерена. Учитывалось поглощение теплоты стенками сосуда, лопатками и мешалкой. Теплоемкость воды и металла была известна. В результате серии тщательно поставленных опытов Джоуль установил, что между затраченной работой L и количеством полученной теплоты Q существует прямая пропорциональность:

$$Q = AL, \tag{2.1}$$

где A — коэффициент пропорциональности. Джоуль нашел, что коэффициент пропорциональности A всегда сохраняет одно и то же значение независимо от способа получения теплоты, вида работы, температуры тела и т.д.

Иными словами, Джоуль установил, что при затрате одного и того же количества работы выделяется всегда одно и то же количество теплоты. Таким образом, было показано, что количество полученной теплоты эквивалентно количеству затраченной работы; понятно, что это соотношение справедливо и при совершении работы за счет затраты теплоты.

По результатам своих измерений Джоуль вычислил величину A, которая носит наименование теплового эквивалента работы, и J — механического эквивалента теплоты:

$$A = 0{,}002345 \text{ ккал/(кгс} \cdot \text{м)}$$

и

$$J = 427 \text{ кгс} \cdot \text{м/ккал};$$

очевидно, что $J = 1/A$.

Впоследствии значения A и J, полученные Джоулем, были несколько уточнены; в соответствии с результатами наиболее точных современных измерений

$$J = 426{,}935 \text{ кгс} \cdot \text{м/ккал}.$$

Как уже отмечалось, достаточно точные методы измерения теплоты (калориметрия) были разработаны еще в XVIII в., т.е. задолго до окончательного выяснения природы теплоты, на основе использования представлений о температуре и теплоемкости тела. В свое время наиболее часто употребляемой единицей измерения теплоты была *калория*, которую определяли как количество теплоты, необходимой для нагрева 1 г воды на 1 °С (соответственно *килокалория*, ккал, — это количество теплоты, необходимой для нагрева 1 кг воды на 1 °С). Однако впоследствии было обнаружено, что теплоемкость воды несколько изменяется с температурой и поэтому при разных температурах для нагрева 1 г воды на 1 °С требуются различные количества теплоты;

Таблица 2.1. **Соотношения между единицами работы и теплоты**

Единицы	Дж	эрг	кгс · м	ккал	кВт · ч
1 Дж	1	10^7	0,101972	$2{,}38846 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7778 \cdot 10^{-7}$
1 эрг	10^{-7}	1	$10{,}1972 \cdot 10^{-9}$	$23{,}8846 \cdot 10^{-12}$	$27{,}778 \cdot 10^{-15}$
1 кгс · м	9,80665	$98{,}0665 \cdot 10^6$	1	$2{,}34228 \cdot 10^{-3}$	$2{,}72407 \cdot 10^{-6}$
1 ккал	4186,8	$41{,}868 \cdot 10^9$	426,935	1	$1{,}163 \cdot 10^{-3}$
1 кВт · ч	$3{,}6 \cdot 10^6$	$36 \cdot 10^{12}$	367 098	859,845	1

в этой связи потребовалось уточнить понятие калории, и была введена так называемая 15-градусная калория — количество теплоты, расходуемой на нагревание воды от 14,5 до 15,5 °С. В настоящее время для измерения количества теплоты и работы могут применяться различные единицы, соотношение между которыми приведено в табл. 2.1. Наиболее удобной для практического использования единицей является *джоуль*; ранее часто употреблялась международная (интернациональная) калория (1 $кал_{инт}$ = 4,1868 Дж). Употреблялись также так называемая термохимическая калория (1 $кал_{тх}$ = 4,1840 Дж) и упомянутая выше 15-градусная калория (1 $кал_{15°}$ = 4,1858 Дж).

Вскоре после опытов Джоуля была разработана молекулярно-кинетическая теория вещества, в соответствии с которой теплота является энергией хаотического теплового движения микрочастиц, составляющих тело.

Как правило, для упрощения обозначений в термодинамических уравнениях не используют коэффициенты A и J — теплоту и работу измеряют в одинаковых единицах.

2.2. Закон сохранения и превращения энергии

Закон сохранения и превращения энергии является фундаментальным законом природы, имеющим всеобщий характер. Этот закон гласит: *энергия не исчезает и не возникает вновь, она лишь переходит из одного вида в другой в различных физических и химических процессах*. Иными словами, для любой изолированной системы (т.е. такой термодинамической системы, которая не обменивается с окружающей средой ни теплотой, ни работой, ни веществом) количество энергии, заключенной в этой системе, сохраняется неизменным.

Закон *сохранения* энергии был давно известен в механике применительно к механической (кинетической и потенциальной) энергии. После того как работами Джоуля и других ученых был установлен принцип эквивалентности теплоты и работы, закон сохранения был распространен на другие виды энергии и в соответствии с его содержанием стал называться законом *сохранения и превращения* энергии.

В настоящее время известны различные виды энергии: энергия теплового движения микрочастиц, составляющих тело; кинетическая энергия всего тела в целом; энергия гравитационного поля (в частности, потенциальная энергия тела, поднятого над землей); энергия электрического поля; магнитного поля; электромагнитного излучения; внутриядерная энергия и др. Закон сохранения и превращения энергии устанавливает однозначную связь между всеми видами энергии в процессе их взаимопревращений.

Закон сохранения и превращения энергии носит также название *первого закона термодинамики*.

Следует еще раз подчеркнуть, что первый закон термодинамики имеет всеобщий характер.

2.3. Внутренняя энергия и внешняя работа

Рассмотрим процесс подвода теплоты извне, от какого-либо источника тепла, к некоторому телу, объем которого поддерживается постоянным (например, к газу, заключенному в сосуде постоянного объема). Как известно из практики, в результате подвода теплоты температура тела возрастает.

В соответствии с законом сохранения и превращения энергии количество теплоты, подведенной к телу, соответствует возрастанию его внутренней энергии. Внутренняя энергия тела (U) складывается из энергии поступательного и вращательного движения молекул, составляющих тело, энергии внутримолекулярных колебаний, потенциальной энергии сил сцепления между молекулами, внутримолекулярной энергии, внутриатомной (энергия электронных оболочек атомов) и внутриядерной энергии.

Выше процесс подвода теплоты к телу рассматривался происходящим таким образом, что объем тела сохранялся постоянным. Как известно, в обычных условиях тела при нагревании расширяются. Поэтому в общем случае объем тела при нагревании увеличивается. Если рассматриваемое тело помещено в среду, давление в которой равно p_c, то при увеличении объема тела будет совершаться работа против сил внешнего давления p_c. В самом деле, рассмотрим процесс увеличения объема V тела произвольной формы, находящегося в среде с давлением p_c (рис. 2.2). Площадь поверхности тела обозначим F. Если изменение объема тела $\mathrm{d}V$ считать бесконечно малым, то увеличение объема можно представить себе как перемещение каждой точки поверхности этого тела на расстояние $\mathrm{d}x$. Поскольку давление — это сила, действующая по нормали на единицу поверхности тела, то очевидно, что сумма сил, действующих на всю поверхность тела, равна $P = p_c F$.

Работа, которую нужно затратить для того, чтобы, несмотря на противодействие внешнего давления, переместить поверхность тела F на расстояние $\mathrm{d}x$, равна:

$$\mathrm{d}L = p_c F \mathrm{d}x, \tag{2.2}$$

а поскольку, очевидно,

$$F\mathrm{d}x = \mathrm{d}V, \tag{2.3}$$

то

$$\mathrm{d}L = p_c \mathrm{d}V. \tag{2.4}$$

Отсюда внешняя работа при конечном изменении объема

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p_c \, \mathrm{d}V. \tag{2.5}$$

Работа L против сил внешнего давления, связанная с увеличением объема системы, носит название работы расширения. Работа расширения совершается системой над окружающей средой.

Следует подчеркнуть, что работа расширения против сил внешнего давления производится только тогда, когда изменяется объем тела V (и когда внешнее давление не равно нулю).

Если же V сохраняется постоянным, то какие бы изменения ни претерпевали любые другие параметры, характеризующие состояние тела (температура, внутренняя энергия, потенциальная энергия тела в поле тяготения и т.д.), работа расширения будет равна нулю. Таким образом, с точки зрения возможности

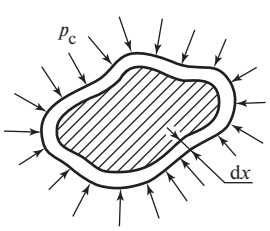


Рис. 2.2

совершения телом (системой) работы против силы p_c параметр V является связанным с этой силой (как иногда говорят, сопряженным с этой силой).

В дальнейшем мы будем рассматривать главным образом равновесные процессы, для которых справедливо равенство $p_c = p$, где p — давление внутри системы. Поэтому всюду в дальнейшем, за исключением особо оговариваемых случаев, мы будем использовать для работы расширения соотношения

$$\mathrm{d}L = p\mathrm{d}V; \tag{2.4a}$$

$$L_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} p\ \mathrm{d}V, \tag{2.5a}$$

полученные из (2.4) и (2.5) посредством замены p_c на p.

Работу расширения системы, определяемую уравнением (2.5а), удобно подсчитывать с помощью p,V-диаграммы. Рассмотрим изображение в этой диаграмме процесса изменения объема системы от V_1 до V_2 (рис. 2.3). Состояния, которые проходит система в процессе изменения объема, располагаются на кривой процесса между точками *1* и *2*. Из уравнения (2.5а) очевидно, что работа расширения системы изображается в p, V-диаграмме площадью под кривой процесса (на рис. 2.3 заштрихована).

Важно подчеркнуть, что работа расширения системы от состояния, в котором эта система имеет объем V_1, до состояния с объемом V_2 зависит не только от параметров этих состояний, но и от того, по какому пути осуществляется процесс расширения. В самом деле, как видно из p, V-диаграммы, представленной на рис. 2.4, интеграл

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p\ \mathrm{d}V$$

будет иметь различные значения в зависимости от того, по какому пути (A, B или C) идет процесс расширения.

Таким образом, *работа расширения является функцией процесса*.

Напомним далее, что в механике работой некоторой произвольной силы $\mathcal{F}$ называют значение интеграла

$$L_{1\text{-}2} = \int_{1}^{2} \widetilde{\mathcal{F}}\ \mathrm{d}x, \tag{2.6}$$

где $\widetilde{\mathcal{F}}$ — проекция силы $\mathcal{F}$ на направление элементарного перемещения тела (или, точнее говоря, координаты, характеризующей положение тела) под действием этой силы, обозначаемого $\mathrm{d}x$. Нетрудно видеть, что уравнение (2.5) для работы расширения системы является одним из частных случаев уравнения (2.6). В общем случае помимо работы расширения тело может производить и другие виды работы, например работу увеличения поверхности тела против сил

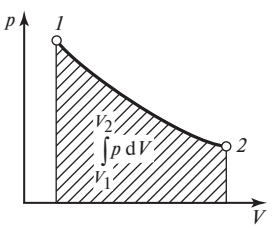


Рис. 2.3

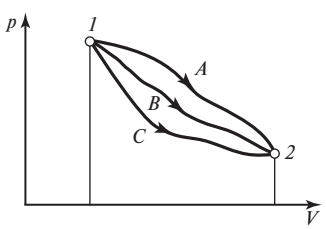


Рис. 2.4

поверхностного натяжения, работу перемещения тела в поле тяготения, в электрическом или магнитном поле и т.д. Соотношения для подсчета работы во всех этих случаях будут структурно одинаковыми, аналогичными уравнению (2.6):

$$\mathrm{d}L = y\mathrm{d}Y \tag{2.7}$$

и соответственно

$$L_{1\text{-}2} = \int_1^2 y\ \mathrm{d}Y; \tag{2.8}$$

здесь y — внешняя сила, действующая на тело (систему), а Y — параметр состояния (координата) системы, сопряженной с силой y. Принято называть величину y *обобщенной силой*, а величину Y — о*бобщенной координатой*.

Если на систему одновременно воздействуют несколько различных сил, то работа системы равна сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$\mathrm{d}L = \sum_{i=1}^{n} y_i\ \mathrm{d}Y_i; \tag{2.9}$$

$$L_{1\text{-}2} = \sum_{i=1}^{n} \int_1^2 y_i\ \mathrm{d}Y_i, \tag{2.10}$$

где y_i — обобщенная сила; Y_i — обобщенная координата, сопряженная с i-й силой; n — число обобщенных сил.

Очевидно, что в частном случае, когда система совершает только работу расширения, $n = 1$, $y_i = p$, $Y_i = V$. Если же, например, меняется высота z, на которую поднято тело массой G, т.е. изменяется потенциальная энергия тела в поле тяготения, то в этом случае, как известно из механики, работа совершается против силы тяжести тела Gg. Очевидно, что в этом случае $y_i = Gg$, $Y_i = z$ и в соответствии с (2.9) и (2.10) с учетом того, что G = const, имеем:

$$\mathrm{d}L = Gg\mathrm{d}z; \tag{2.11}$$

$$L_{1\text{-}2} = Gg(z_2 - z_1). \tag{2.12}$$

Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать главным образом такие системы, которые совершают только работу расширения против сил внешнего давления, то любой вид работы будем обозначать символом L, а любой вид работы, за исключением работы расширения, — символом L^*. Тогда

$$\mathrm{d}L = p\mathrm{d}V + \mathrm{d}L^*; \tag{2.13}$$

$$L_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} p\ \mathrm{d}V + L^*_{1\text{-}2}. \tag{2.14}$$

Уравнения (2.13) и (2.14) записаны для системы, масса вещества в которой равна G. В расчете на единицу массы вещества (1 кг, 1 г и т.д.) эти уравнения примут вид:

$$\mathrm{d}l = p\mathrm{d}v + \mathrm{d}l^*; \tag{2.13а}$$

$$l_{1\text{-}2} = \int_{v_1}^{v_2} p\ \mathrm{d}v + l^*_{1\text{-}2}; \tag{2.14а}$$

здесь l — работа, приходящаяся на единицу массы вещества.

2.4. Уравнение первого закона термодинамики

В общем случае, когда в результате подвода теплоты к телу температура тела повышается и вследствие увеличения объема тела производится внешняя работа, подведенная к телу теплота расходуется на увеличение внутренней энергии тела U и на совершение работы L. Сказанное может быть выражено уравнением

$$Q_{1\text{-}2} = \Delta U_{1\text{-}2} + L_{1\text{-}2}, \tag{2.15}$$

где $Q_{1\text{-}2}$ — теплота, сообщенная телу при нагревании от состояния *1* до состояния *2*; $\Delta U_{1\text{-}2}$ — изменение внутренней энергии тела в том же процессе, равное, как будет показано ниже, разности внутренних энергий системы в точках *2* и *1*; $L_{1\text{-}2}$ — работа, совершаемая телом в процессе *1—2*. Уравнение (2.15) представляет собой *выражение первого закона термодинамики, являющегося частным случаем более общего закона сохранения энергии*.

Это же соотношение, записанное в дифференциальной форме, имеет вид

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L \tag{2.16}$$

или

$$\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L = \mathrm{d}U. \tag{2.16а}$$

Условимся в дальнейшем считать *положительной* теплоту, подводимую к системе, а теплоту, отводимую от системы, — *отрицательной*. Соответственно условимся работу, производимую системой, считать положительной, а работу, совершаемую над системой, — отрицательной. Разумеется, выбор системы знаков совершенно произволен; можно было бы с тем же успехом выбрать обратную систему знаков. Важно лишь соблюдать единообразие во всех дальнейших термодинамических расчетах.

У читателя может возникнуть вопрос: не противоречит ли уравнение (2.15) сформулированному ранее соотношению (2.1)? Никакого противоречия между этими соотношениями нет. В опыте Джоуля, результат которого описывается соотношением (2.1), теплота к системе (заполненный водой сосуд с мешалкой) извне не подводилась [т.е. в уравнении (2.15) для этого случая $Q_{1\text{-}2} = 0$]; к системе подводилась извне механическая работа $L_{1\text{-}2}$, которая внутри системы превращалась в теплоту. Эта теплота расходовалась на увеличение внутренней энергии системы (нагрев воды, сосуда и мешалки). Отсюда очевидно, что уравнение (2.15) для процесса, происходившего в приборе Джоуля, запишется следующим образом:

$$\Delta U_{1\text{-}2} - L_{1\text{-}2} = 0,$$

или

$$\Delta U_{1\text{-}2} = L_{1\text{-}2}. \tag{2.17}$$

Величина $L_{1\text{-}2}$ берется здесь с минусом, поскольку работа подводится к системе извне. Это соотношение представляет собой просто иную запись уравнения (2.1).

В предыдущем параграфе было показано, что работа расширения зависит от пути, по которому идет процесс расширения, т.е. является функцией процесса. Нетрудно показать, что функцией процесса является также работа любого другого вида, а также количество подводимой к системе теплоты.

Является ли функцией процесса внутренняя энергия или же эта величина обладает иными свойствами?

Для ответа на этот вопрос нам придется вернуться к рассмотрению опыта Джоуля. Предварительно введем понятие о цикле.

Круговым процессом, или циклом, называют такой термодинамический процесс, в результате осуществления которого система возвращается в то же состояние, в котором она находилась к моменту начала этого процесса. Более детально вопрос о циклах будет рассмотрен несколько позднее.

Рассмотрим теперь процессы, которые осуществляются в системе, используемой в опыте Джоуля. Эта система (см. рис. 2.1) состоит из груза *4* с барабаном *5* и из заполненного водой сосуда *1* с мешалкой *2* и лопатками *3*. Исходное состояние этой системы к моменту начала опыта таково: груз *4* массой G находится на некоторой высоте z_0 (это тот уровень, до которого должен опуститься груз в опыте), а сосуд *1* имеет некоторую исходную температуру t_{I}. Это состояние системы обозначим индексом I. Затем груз поднимают на высоту $(z_0 + z)$, совершая тем самым работу, равную по абсолютной величине Ggz, и подвешивают к тросу, соединенному с мешалкой. Эта работа подводится к рассматриваемой системе от какого-либо внешнего источника (например, экспериментатор поднимает этот груз своими руками). Состояние, в котором находится система после подъема груза на высоту, обозначим индексом II. Поскольку в процессе I-II (при подъеме груза) работа $L_{\text{I-II}}$ подводится от внешнего источника, то в соответствии со сказанным выше она считается отрицательной:

$$L_{\text{I-II}} = -Ggz. \tag{2.18}$$

Что же касается сосуда, то поскольку в процессе I-II он не претерпел никаких изменений, очевидно, что $t_{\text{I}} = t_{\text{II}}$. Затем груз, подвешенный к соединенному с мешалкой тросу, вновь опускается на уровень z_0, и рассматриваемая нами система приходит в состояние III. Очевидно, что в процессе II-III к системе не подводится и от нее не отводится ни теплота, ни работа, а лишь происходит превращение работы в теплоту *внутри* системы груз—сосуд. В состоянии III груз, как мы видим, находится на том же уровне z_0, что и в исходном состоянии I. Что же касается сосуда, то его состояние отличается от исходного: за счет превращения внутри системы работы в теплоту в процессе II-III вода в сосуде, мешалка, лопатки и стенки сосуда нагреты до температуры $t_{\text{III}} > t_{\text{I}}$. Отсюда очевидно, что для того чтобы привести систему в исходное состояние I, нужно осуществить процесс III-I — процесс отвода из сосуда *1* теплоты, выделившейся при превращении работы в теплоту в процессе II-III. Поскольку в процессе III-I теплота отводится от системы, считаем ее отрицательной ($-Q_{\text{III-I}}$). После осуществления процесса III-I система возвратилась в исходное состояние I; таким образом, система осуществила замкнутый процесс (цикл) I-II-III-I. В соответствии с установленным Джоулем принципом эквивалентности теплоты и работы очевидно, что

$$L_{\text{I-II}} = Q_{\text{III-I}}. \tag{2.19}$$

Поскольку в процессах II-III и III-I к системе груз — сосуд извне не подводится и от нее не отводится работа, то очевидно, что работа, подводимая к этой системе в течение всего рассматриваемого цикла (обозначим ее ΣL), равна работе, подведенной в процессе I-II:

$$\Sigma L = L_{\text{I-II}} + L_{\text{II-III}} + L_{\text{III-I}} = L_{\text{I-II}}. \tag{2.20}$$

Соответственно количество теплоты, которой система обменивается с окружающей средой в этом цикле, ΣQ, равно теплоте, отведенной от системы в процессе III-I:

$$\Sigma Q = Q_{\text{I-II}} + Q_{\text{II-III}} + Q_{\text{III-I}} = Q_{\text{III-I}}. \tag{2.21}$$

С учетом (2.19) очевидно, что разность суммарных количеств работы и теплоты, полученных и отданных системой в замкнутом процессе (цикле) I-II-III-I, равна нулю:

$$\Sigma Q - \Sigma L = 0. \tag{2.22}$$

Как показывает эксперимент, соотношение (2.22) справедливо для любого термодинамического цикла. Понятно, что это соотношение может рассматри-

ваться как одна из формулировок принципа эквивалентности теплоты и работы[1].

Очевидно, что в общем случае любой цикл можно рассматривать как совокупность бесконечно малых процессов, в которых система обменивается с окружающей средой бесконечно малыми количествами теплоты $\mathrm{d}Q$ и работы $\mathrm{d}L$. Понятно поэтому, что в самом общем виде соотношение (2.22) должно быть записано в виде

$$\oint \mathrm{d}Q - \mathrm{d}L = 0, \tag{2.23}$$

или, что то же самое,

$$\oint (\mathrm{d}Q - \mathrm{dL}) = 0; \tag{2.23a}$$

здесь символ кругового интеграла показывает, что интегрирование проводится по замкнутому пути, т.е. для цикла.

Следует еще раз подчеркнуть, что порознь величины $\oint \mathrm{d}Q$ и $\oint \mathrm{d}L$ для цикла не равны нулю (как это видно, например, для рассмотренного нами цикла, осуществляемого в опыте Джоуля).

Рассмотрим теперь произвольный цикл, осуществляемый некоторой системой между любыми двумя состояниями A и B и состоящий из двух процессов — AaB и BbA (рис. 2.5). Разность подводимых (или отводимых) количеств теплоты и работы в процессе AaB обозначим

$$\int\limits_{(AaB)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L)$$

и соответственно в процессе BbA

$$\int\limits_{(BbA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L).$$

[Здесь применяются криволинейные интегралы — ведь, как показано выше, и работа, и теплота являются функциями процесса, и, следовательно, значения интегралов $\int \mathrm{d}Q$ и $\int \mathrm{d}L$ между одними и теми же точками A и B зависят от пути, по которому осуществляется процесс, т.е. от пути интегрирования. Что же касается интеграла $\int (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L)$, то пока мы не знаем его свойств и поэтому будем оговаривать, по какому пути осуществляется интегрирование.]

С учетом обозначений уравнение (2.23а) применительно к рассматриваемому циклу запишется в следующем виде:

$$\int\limits_{(AaB)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) + \int\limits_{(BbA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) = 0. \tag{2.24}$$

Рассмотрим теперь другой цикл, осуществляемый между теми же состояниями A и B: процесс перехода системы из точки A в точку B оставим тем же, что и в предыдущем цикле, т.е. AaB, а процесс возврата системы из состояния B в состояние A осуществим по иному, чем в предыдущем цикле, пути — по пути BcA (рис. 2.5). Запишем для этого цикла соотношение, аналогичное (2.24):

$$\int\limits_{(AaB)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) + \int\limits_{(BcA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) = 0. \tag{2.25}$$

[1] Отсюда следует, что для экспериментального определения механического эквивалента теплоты может быть использован любой термодинамический цикл.

Из (2.24) и (2.25) получаем:

$$\int\limits_{(BbA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) = \int\limits_{(BcA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L). \qquad (2.26)$$

Отсюда следует важный вывод: величина $\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L$ одинакова для любых процессов между A и B; следовательно, значение этого интеграла не зависит от пути, по которому осуществляется процесс, а зависит только от конечных состояний, между которыми этот процесс осуществляется, т.е.

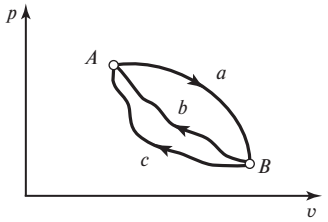


Рис. 2.5

$$\int\limits_{(BbA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) = \int\limits_{(BcA)} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L) = \ldots = \int\limits_{A}^{B} (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}L). \qquad (2.27)$$

Далее, подставляя соотношение (2.16а) в (2.27), получаем:

$$\int\limits_{A}^{B} \mathrm{d}U = U_B - U_A. \qquad (2.28)$$

Из (2.23а) и (2.16а) очевидно также, что

$$\oint \mathrm{d}U = 0. \qquad (2.29)$$

Таким образом, в отличие от Q и L внутренняя энергия не является функцией процесса. Величина U подобно, например, удельному объему является функцией состояния — ее значение однозначно определяется параметрами системы в данном состоянии.

С учетом того, что изменение внутренней энергии в термодинамическом процессе равно разности внутренних энергий в начальной и конечной точках процесса, т.е. $\Delta U_{1\text{-}2} = U_2 - U_1$, уравнение первого закона термодинамики в интегральной форме (2.15) может быть записано в следующем виде:

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + L_{1\text{-}2}. \qquad (2.15а)$$

Внутренняя энергия является экстенсивным свойством, т.е. величина U пропорциональна количеству вещества в системе. Величина

$$u = U/G, \qquad (2.30)$$

называемая удельной внутренней энергией, представляет собой внутреннюю энергию единицы массы вещества.

Для краткости в дальнейшем будем называть величину u — удельную массовую внутреннюю энергию — просто внутренней энергией, а величину U — полной внутренней энергией всей системы.

Если масса G вещества в системе сохраняется постоянной, то уравнения первого закона термодинамики (2.15а) и (2.16) с учетом (2.30) могут быть записаны следующим образом:

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + l_{1\text{-}2}; \qquad (2.31)$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \mathrm{d}l, \qquad (2.32)$$

где q — количество теплоты, подводимой к единице массы вещества (например, к 1 г, 1 кг и т.д.) (или отводимой от нее), а l — работа, произведенная единицей массы вещества (или произведенная над этим количеством вещества).

С учетом (2.14а) и (2.13а) уравнения первого закона термодинамики (2.31) и (2.32) могут быть представлены в следующем виде:

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + \int\limits_{v_1}^{v_2} p\, \mathrm{d}v + l^*_{1\text{-}2}; \qquad (2.33)$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v + \mathrm{d}l^{*}. \tag{2.34}$$

Для случая, когда единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения, уравнения (2.33) и (2.34) принимают вид:

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v; \tag{2.35}$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v. \tag{2.36}$$

Для всей системы в целом можно записать:

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V + L^{*}_{1\text{-}2}; \tag{2.37}$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \mathrm{d}L^{*}, \tag{2.38}$$

а также

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V; \tag{2.39}$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \tag{2.40}$$

Подобно другим экстенсивным термодинамическим величинам внутренняя энергия является аддитивной величиной.

Аддитивными называют такие величины, значение которых для всей системы равно сумме значений этих величин для каждой из частей системы. Если обозначить некоторую термодинамическую величину Z, то в случае ее аддитивности

$$Z_{\text{сист}} = \sum_{i=1}^{n} Z_i,$$

где индексы «сист» и i относятся соответственно ко всей системе и к ее части (число частей системы n).

Интенсивные величины (такие, как давление, температура) не обладают свойствами аддитивности.

Внутренняя энергия измеряется в тех же единицах, что и теплота и работа (см. табл. 2.1).

Абсолютное значение внутренней энергии важно для химической термодинамики, при расчете химических реакций; мы вернемся к нему в гл. 15. Для подавляющего большинства технических приложений термодинамики важно не абсолютное значение U, а изменение этой величины в различных термодинамических процессах.

Отсюда следует, что начало отсчета внутренней энергии может быть выбрано произвольно[1)]. Так, в соответствии с международным соглашением для воды за нуль принимается значение внутренней энергии при температуре 0,01 °С и давлении 611,7 Па = 0,006238 кгс/см^2 (так называемая тройная точка).

В гл. 1 было отмечено, что для чистого вещества любая величина, являющаяся функцией состояния, однозначно определяется, если заданы любые два других параметра вещества в этом состоянии. Например, удельный объем вещества однозначно определен, если заданы давление p и температура T. Аналогично

[1)] Это утверждение справедливо для чистых веществ и для смесей веществ, не вступающих между собой в химическую реакцию.

внутренняя энергия является функцией любых двух параметров состояния: с одинаковым основанием можно записать, что

$$u = f(\upsilon, T),$$

или

$$u = \varphi(p, T),$$

или

$$u = \psi(p, \upsilon).$$

Для некоторых приложений наиболее удобно, как мы увидим в дальнейшем, выражать внутреннюю энергию в виде функции удельного объема и температуры: $u = f(\upsilon, T)$.

В математическом анализе показывается, что если значение криволинейного интеграла не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь начальной и конечной точками интегрирования, то подынтегральное выражение представляет собой полный дифференциал. Полным дифференциалом $\mathrm{d}z$ функции двух независимых переменных $z = f(x, y)$ называют сумму вида

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y. \qquad (2.41)$$

Индексы, стоящие у каждой из частных производных, показывают, что эта производная взята при условии постоянства той величины, которая стоит в виде индекса.

Поскольку криволинейный интеграл от любой функции состояния (в том числе и от u) не зависит от пути интегрирования, дифференциал любой функции состояния является полным дифференциалом.

В частности, для внутренней энергии $u = f(T, \upsilon)$ можно записать:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T \mathrm{d}\upsilon. \qquad (2.42)$$

Что же касается функций процесса, таких как теплота и работа, то можно показать (см. § 4.1), что их дифференциалы не являются полными. С этой точки зрения величины $\mathrm{d}q$ и $\mathrm{d}l$ представляют собой просто бесконечно малые величины теплоты и работы.

Из уравнения первого закона термодинамики (2.36) для изохорного процесса ($\mathrm{d}\upsilon = 0$) следует:

$$\mathrm{d}q_\upsilon = \mathrm{d}u, \qquad (2.43)$$

т.е. теплота, подводимая к системе в изохорном процессе, расходуется только на изменение внутренней энергии системы. Отсюда очевидно, что выражение для изохорной теплоемкости c_υ, которая в соответствии с уравнением (1.69) определяется как $c_\upsilon = \mathrm{d}q_\upsilon / \mathrm{d}T$, может быть представлено в виде

$$c_\upsilon = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon. \qquad (2.44)$$

Это соотношение можно рассматривать как определение теплоемкости c_υ. Оно показывает, что теплоемкость c_υ характеризует темп роста внутренней энергии u в изохорном процессе с ростом температуры T.

Очевидно, что с учетом (2.44) выражение для дифференциала внутренней энергии (2.42) приобретает вид:

$$\mathrm{d}u = c_\upsilon \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T \mathrm{d}\upsilon. \qquad (2.42\text{a})$$

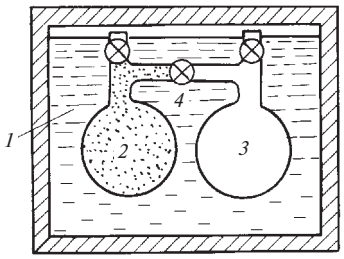


Рис. 2.6

Частная производная $(\partial u/\partial v)_T$ характеризует зависимость внутренней энергии вещества от удельного объема v. Характер этой зависимости будет раскрыт в гл. 4. Сейчас мы рассмотрим лишь вопрос о характере зависимости внутренней энергии от удельного объема для идеального газа.

В 1806 г. Гей-Люссак предпринял попытку экспериментального исследования зависимости внутренней энергии газа от объема. Опыт по схеме, предложенной Гей-Люссаком, был впоследствии повторен Джоулем с более высокой степенью точности.

Схема опыта Гей-Люссака — Джоуля показана на рис. 2.6. В заполненный водой термостат *1*, надежно теплоизолированный от окружающей среды, были погружены два сосуда (*2* и *3*), соединенных трубопроводом через кран *4*. Кран *4* был закрыт. В сосуде *2* содержался газ, имевший давление p_1, а из сосуда *3* был предварительно эвакуирован воздух (давление в сосуде $p_2 \approx 0$). Давление p_1 газа в сосуде *2* было столь невысоким, что этот газ по своим свойствам мог считаться идеальным, подчиняющимся уравнению Клапейрона. Температура воды и обоих погруженных в нее сосудов до начала опыта успевала выравняться (обозначим эту температуру t_1). После этого кран *4* открывался и часть газа из сосуда *2* перетекала в сосуд *3*, так что давление в сосудах выравнивалось до некоторой величины p (понятно, что $p_1 > p > p_2$). В результате этого процесса температура газа, перетекшего в сосуд *3*, несколько повышалась, а температура газа в сосуде *2* понижалась, однако через некоторое весьма короткое время вследствие интенсивного теплообмена между сосудами *2* и *3* и водой, заполняющей термостат, вновь устанавливалось температурное равновесие по всему объему термостата. При этом оказывалось, что температура термостата t_2 после опыта равна температуре термостата t_1 в начале опыта: $t_1 = t_2$.

Проанализируем полученный результат. Как уже было отмечено, система, участвовавшая в опыте (термостат с водой и погруженными в нее сосудами), была снабжена надежной теплоизоляцией и была выполнена достаточно жесткой (настолько, чтобы объем системы оставался практически неизменным в процессе опыта). Следовательно, система не обменивалась с окружающей средой ни теплотой ($\mathrm{d}Q = 0$), ни внешней работой ($\mathrm{d}L = 0$). В этом случае уравнение первого закона термодинамики (2.15а)

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + L_{1\text{-}2}$$

принимает вид:

$$U_2 - U_1 = 0,$$

или

$$U_1 = U_2, \qquad (2.45)$$

т.е. внутренняя энергия системы в результате опыта не изменилась. Поскольку внутренняя энергия, как отмечено выше, обладает свойством аддитивности, то внутренняя энергия рассматриваемой системы представляет собой сумму внутренних энергий газа в сосудах, стенок сосудов, термостатирующей воды и стенок термостата. Поскольку $t_1 = t_2$ и объем стенок сосудов, воды и стенок термостата в процессе опыта не менялся, то очевидно, что внутренняя энергия этих частей рассматриваемой системы в результате опыта не изменилась. На этом основании с учетом соотношения (2.45) можно сделать вывод, что и внутренняя энергия исследуемого идеального газа (обозначим ее $U^{\text{г}}$) в результате опыта не изменилась $U_1^{\text{г}} = U_2^{\text{г}}$.

Что же касается объема, занимаемого газом, то он существенно изменился в ходе опыта: если до опыта весь газ был сосредоточен в объеме одного сосуда *2*, то после опыта он заполнил объем обоих сосудов (*2* и *3*). Поскольку температура газа после опыта, как уже отмечено, оказалась равной температуре газа до опыта, а внутренняя энергия газа в результате опыта не изменилась, то отсюда следует вывод, что *внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема*, т.е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0\,, \tag{2.46}$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0\,. \tag{2.47}$$

Этот вывод, носящий название закона Джоуля, чрезвычайно важен. Он вскрывает новое свойство идеального газа, не вытекающее из ранее определенных его свойств.

Поскольку давление газа в процессе опыта также менялось, а его температура и внутренняя энергия оставались неизменными, то наряду с соотношениями (2.46) и (2.47) можно записать для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0\,; \tag{2.48}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0\,. \tag{2.49}$$

Следует заметить, что соотношение (2.48) не содержит новых данных о свойствах идеального газа; оно может быть получено из соотношения (2.46) с помощью дифференциальных уравнений термодинамики (см. гл. 4).

С учетом (2.47) получаем для идеального газа из уравнения (2.42а):

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T, \tag{2.50}$$

т.е. внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Что касается реального газа, то его внутренняя энергия зависит не только от температуры, но и от объема. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты опытов, выполненных на описанном выше приборе: когда давление p_2 газа в сосуде *2* было значительным, так что этот газ по своим свойствам не мог уже считаться идеальным, температура газа после опыта t_2 изменялась по сравнению с t_1 (уменьшалась); следовательно, для реального газа

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \neq 0\,. \tag{2.51}$$

2.5. Энтальпия

Как будет видно из дальнейшего, важную роль в самых разнообразных термодинамических расчетах играет сумма внутренней энергии системы U и произведения давления системы p на объем системы V; эта величина носит название энтальпии[1)] и обозначается H:

$$H = U + pV \tag{2.52}$$

(ранее эту термодинамическую величину называли также теплосодержанием).

[1)] Термин «энтальпия» (от греческого enthalpó — нагреваю) введен в 1909 г. Г. Камерлинг-Оннесом.

Понятно, что энтальпия подобно внутренней энергии является экстенсивным свойством:

$$H = hG, \tag{2.53}$$

где h — удельная энтальпия (на единицу массы вещества).

Для удельной энтальпии можно написать:

$$h = u + pv. \tag{2.54}$$

Если M — число молей вещества в системе, то $h_\mu = H/M$, где h_μ — мольная энтальпия, и

$$H = h_\mu M. \tag{2.55}$$

Энтальпия измеряется в тех же единицах, что и теплота, работа и внутренняя энергия (см. табл. 2.1).

Поскольку между h и u существует однозначная связь, начало отсчета энтальпии связано с началом отсчета внутренней энергии: в точке, принятой за начало отсчета внутренней энергии ($u = 0$), энтальпия равна $h = pv$. Так, в уже упоминавшейся точке начала отсчета внутренней энергии для воды ($t = 0{,}01$ °C; $p = 610{,}8$ Па; $v = 0{,}0010002$ м^3/кг) значение энтальпии равно $h = pv = 610{,}8 \cdot 0{,}0010002 = 0{,}611$ Дж/кг (0,000146 ккал/кг).

Поскольку новая функция — энтальпия — скомбинирована из величин, являющихся функциями состояния (u, p, v), следовательно, энтальпия также является функцией состояния. Так же как и внутренняя энергия, энтальпия чистого вещества может быть представлена в виде функции двух любых параметров состояния, например давления p и температуры T:

$$h = f(p, T).$$

Далее, поскольку энтальпия является функцией состояния, ее дифференциал является полным дифференциалом:

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\,. \tag{2.56}$$

Уравнение (2.36) первого закона термодинамики для случая, когда единственным видом работы является работа расширения,

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v$$

с учетом очевидного соотношения[1)]

$$p\,\mathrm{d}v = \mathrm{d}(pv) - v\,\mathrm{d}p$$

может быть записано в виде

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(pv) - v\mathrm{d}p,$$

или, что то же самое,

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}(u + pv) - v\,\mathrm{d}p,$$

т.е.

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - v\,\mathrm{d}p. \tag{2.57}$$

Из этого уравнения следует, что если давление системы сохраняется неизменным, т.е. осуществляется изобарный процесс ($\mathrm{d}p = 0$), то

$$\mathrm{d}q_p = \mathrm{d}h, \tag{2.58}$$

т.е. теплота, подводимая к системе в изобарном процессе, расходуется только на изменение энтальпии системы. Отсюда следует, что выражение для изобарной теплоемкости c_p, которая в соответствии с уравнением (1.69) определяется как

[1)] Преобразование типа

$$x\,\mathrm{d}y = \mathrm{d}(xy) - y\,\mathrm{d}x$$

носит в математике название преобразования Лежандра. В дальнейшем преобразование Лежандра будет неоднократно использоваться.

$$c_p = \frac{\mathrm{d}q_p}{\mathrm{d}T},$$

может быть записано следующим образом:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p. \tag{2.59}$$

Отсюда видно, что теплоемкость c_p характеризует темп роста энтальпии h при повышении температуры T.

С учетом (2.59) выражение (2.56) для полного дифференциала энтальпии принимает следующий вид:

$$\mathrm{d}h = c_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. \tag{2.60}$$

Частная производная $(\partial h/\partial p)_T$ характеризует зависимость энтальпии от давления.

Используя условие (2.47), можно показать, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0, \tag{2.61}$$

т.е. энтальпия идеального газа не зависит от давления.

Аналогичным образом нетрудно показать, что в этом случае

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \upsilon}\right)_T = 0. \tag{2.62}$$

Соотношения, аналогичные (2.61) и (2.62), естественно, могут быть записаны для всей системы в целом:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0; \tag{2.63}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{2.64}$$

Из этих соотношений следует, что энтальпия идеального газа, так же как и внутренняя энергия идеального газа, зависит только от температуры: из (2.60) с учетом (2.61) следует, что

$$\mathrm{d}h = c_p \mathrm{d}T. \tag{2.65}$$

В термодинамике внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость называются *калорическими* свойствами вещества[1)], а удельный объем, давление, температура — *термическими* свойствами.

Ранее, в гл. 1, было введено понятие об уравнении состояния вещества — уравнении, связывающем между собой любые три параметра чистого вещества, т.е. представляющем один из этих параметров как функцию двух других.

Уравнение состояния, связывающее между собой термические параметры вещества, называют *термическим уравнением состояния*, а уравнение состояния, представляющее собой функциональную зависимость трех переменных, из которых хотя бы одна является калорическим свойством, называют *калорическим уравнением состояния*. Понятно, что функциональные зависимости вида $h = f(p, T)$, $u = \varphi(\upsilon, T)$ и т.д. могут рассматриваться как калорические уравнения состояния. Напомним, что уравнения состояния строго индивидуальны для каждого вещества.

[1)] Как будет показано в дальнейшем, существуют и другие калорические свойства.

Поскольку, как показано выше, внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры, очевидно, что в соотношениях (2.44)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

и (2.59)

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

применительно к идеальному газу вместо частных производных следует записать полные производные:

$$c_v = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}\ ; \tag{2.44a}$$

$$c_p = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T}\ . \tag{2.59a}$$

Отсюда следует, что c_v и c_p для идеального газа, так же как u и h, зависят только от температуры.

Рассмотрим теперь соотношение (2.54)

$$h = u + pv$$

применительно к случаю идеального газа; дифференцируя это соотношение по температуре, получаем:

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}(pv)}{\mathrm{d}T}\ . \tag{2.66}$$

Из уравнения Клапейрона

$$pv = RT$$

следует, что

$$\frac{\mathrm{d}(pv)}{\mathrm{d}T} = R\ .$$

С учетом этого соотношения, а также (2.44а) и (2.59а) получаем из (2.66) для идеального газа:

$$c_p - c_v = R. \tag{2.67}$$

Это уравнение носит название формулы Майера.

С помощью этого соотношения Р. Майер еще в 1842 г., до появления работ Джоуля, предпринял попытку вычислить значение механического эквивалента теплоты: найдя значения $c_p - c_v$ в калориях [ккал/(кг · К)] по результатам экспериментальных измерений теплоемкости газов при невысоких давлениях и вычислив значение R в килограммометрах [кгс · м/(кг · К)] из результатов расчета по уравнению Клапейрона

$$R = pv/T,$$

Майер приравнял эти величины друг другу и таким путем вычислил механический эквивалент теплоты; численное значение J, найденное Майером, было не очень точным вследствие невысокой точности использованных им экспериментальных значений теплоемкостей c_p и c_v газов.

2.6. Уравнение первого закона термодинамики для потока

До сих пор мы рассматривали только системы, вещество в которых не перемещалось (как целое) в пространстве; однако следует подчеркнуть, что первый закон термодинамики имеет общий характер и справедлив для любых систем — и неподвижных, и движущихся.

Рассмотрим течение жидкости или газа в канале произвольной формы.

При рассмотрении потока следует учитывать еще один фактор — кинетическую энергию потока

$$E_{\text{кин}} = \frac{Gw^2}{2}, \tag{2.68}$$

где G — масса некоторого фиксированного количества вещества в потоке; w — скорость потока. Если между двумя сечениями по длине канала (обозначим их *1* и *2*, рис. 2.7) скорость потока меняется, то и кинетическая энергия потока изменяется на

$$\Delta E_{\text{кин}} = G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right). \tag{2.69}$$

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики (2.15а):

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + L_{1\text{-}2}.$$

Здесь индексы 1 и 2 относим к двум сечениям потока (рис. 2.7). Проанализируем, из чего складывается для потока фигурирующая в этом уравнении величина $L_{1\text{-}2}$; для этого выясним, какие виды работы производит движущийся поток газа (жидкости).

Итак, рассмотрим стационарный поток в канале произвольной формы (рис. 2.7). Между сечениями *1* и *2* может быть подведено некоторое количество теплоты $Q_{1\text{-}2}$.

Площадь сечения канала *1* обозначим Σ_1, а сечения *2* — Σ_2. Давления, которые имеет движущееся вещество в сечениях *1* и *2*, обозначим соответственно p_1 и p_2. Количество вещества, проходящего через поперечное сечение потока в единицу времени (массовый расход), обозначим G. Безразлично, какое сечение выбрать для измерения расхода G: в соответствии с известным из гидродинамики принципом неразрывности потока массовый расход стационарного потока одинаков для любого сечения канала (G = const).

Определим работу, совершаемую потоком.

Для того чтобы ввести в рассматриваемый участок через сечение *1* в единицу времени порцию газа (жидкости) массой G, нужно затратить некоторую работу, расходуемую на то, чтобы вытолкнуть из рассматриваемого участка канала такую же порцию газа и освободить тем самым место для поступающей новой порции газа. Обозначим x_1 длину пути, проходимого рассматриваемой порцией газа за единицу времени через сечение Σ_1. Сечение этой порции газа можно для наглядности представить себе перемещающимся без трения поршнем (поскольку сечение канала в общем случае переменно, то условный поршень должен иметь изменяющееся сечение; эта условность никак не влияет на получаемые результаты). Для того чтобы переместить этот поршень на расстояние x_1, нужно совершить работу, равную произведению силы, действующей на поршень (эта сила равна произведению давления газа p_1 на площадь сечения поршня Σ_1), на длину пути, пройденного поршнем за единицу времени:

$$L_1 = p_1 \Sigma_1 x_1$$

(понятно, что x_1 не что иное, как скорость потока в сечении *1*).

Обозначим $V_1 = x_1\Sigma_1$, где V_1 — объем газа, поступившего в рассматриваемый участок канала за единицу времени. Очевидно, что

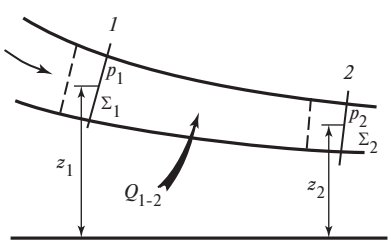


Рис. 2.7

$V_1 = v_1 G$, где G — массовый расход газа в канале; v_1 — удельный объем газа в сечении *1*. Таким образом,

$$L_1 = -p_1 v_1 G. \tag{2.70}$$

Подчеркнем еще раз, что L_1 — это работа, которую нужно подвести к рассматриваемой порции газа G, чтобы «втолкнуть» ее в рассматриваемый участок канала через сечение Σ_1 (этому противодействует сила давления газа, уже находящегося в рассматриваемом участке канала, которая по абсолютной величине тоже равна p_1, но направлена навстречу потоку — она препятствует движению нашего гипотетического поршня). Итак, L_1 — это работа, производимая над потоком, и поэтому величина L_1 считается отрицательной [знак «минус» в (2.70)].

Работа, которую производит, перемещаясь, поршень *2*, помещенный в сечение *2*, через которое вытекает газ из рассматриваемого участка канала [1)], подсчитывается аналогичным образом:

$$L_2 = p_2 V_2.$$

В соответствии со сформулированным выше принципом неразрывности потока массовый расход газа через сечение *2* тот же, что и через сечение *1*, поэтому

$$V_2 = v_2 G$$

и

$$L_2 = p_2 v_2 G, \tag{2.71}$$

где L_2 — работа, которую производит поток (поршень *2*), выходящий из сечения *2*. Следовательно, эта работа считается положительной.

Из (2.70) и (2.71) следует, что при протекании газа с расходом G через участок канала между произвольно выбранными сечениями *1* и *2* за единицу времени совершается работа, равная алгебраической сумме работы L_2, которую *производит поршень 2*, и работы L_1, которая *производится над поршнем 1* (эта работа носит название работы проталкивания),

$$L_{\text{прот}} = L_1 + L_2,$$

откуда в соответствии с (2.70) и (2.71) имеем:

$$L_{\text{прот}} = (p_2 v_2 - p_1 v_1) G. \tag{2.72}$$

Работа проталкивания — это *первая* часть работы, которую совершает поток.

Далее, если скорость потока w_2 в сечении *2* отличается от скорости w_1 в сечении *1*, то для изменения кинетической энергии потока, определяемого соотношением (2.69), также должна быть сообщена (или отобрана) энергия

$$\Delta E_{\text{кин}} = G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right).$$

Это — *вторая* составная часть работы, совершаемой потоком.

Если сечения *1* и *2* расположены на разной высоте (соответственно z_1 и z_2), то должна быть затрачена работа для того, чтобы поднять рассматриваемую

[1)] Поскольку через сечение *1* в рассматриваемый участок канала уже «втолкнута» порция газа массой G, в соответствии с принципом неразрывности очевидно, что такая же порция газа должна быть «вытолкнута» из рассматриваемого участка канала через сечение *2*. Какой-либо дополнительной работы для проталкивания газа через сечение *2* затрачивать не нужно — через сечение *2* газ проталкивается за счет той работы, которая затрачена на вталкивание газа через сечение *1*. Однако выходящий через сечение *2* газ в свою очередь совершает работу, расходуемую на проталкивание газа, заполняющего канал за сечением *2*. Именно эта работа и обозначается L_2.

порцию газа с высоты z_1 на высоту z_2. Эта работа равна изменению потенциальной энергии порции газа массой G; в соответствии с (2.12)

$$L_{\text{пот}} = Gg(z_2 - z_1).$$

Это — *третья* составная часть работы, совершаемой потоком.

В общем случае поток может также совершать другие виды работы на пути между сечениями канала *1* и *2*, например вращать колесо турбины или, если это поток электропроводной жидкости в поперечном магнитном поле, отдавать электроэнергию во внешнюю цепь вследствие магнитогидродинамического эффекта и т.д. Все эти виды работы, которые называются технической работой, обозначим $L_{\text{техн}}$. Техническая работа может не только отбираться от потока, но и подводиться к потоку; можно привести примеры, обратные названным: поток может нагнетаться центробежным насосом, перекачиваться электромагнитным насосом и т.д.

Техническая работа является *четвертой* составной частью работы, которую совершает поток.

Наконец, *пятой* составной частью работы потока является работа, затрачиваемая на преодоление сил трения на стенках канала. Обозначим эту работу $L_{\text{тр}}$.

Следовательно, работа, которую совершает движущийся поток газа (жидкости), в общем случае записывается следующим образом:

$$L_{1\text{-}2} = G(p_2 v_2 - p_1 v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + Gg(z_2 - z_1) + L_{\text{техн}} + L_{\text{тр}}. \quad (2.73)$$

Подставляя соотношение, полученное для величины $L_{1\text{-}2}$, в уравнение первого закона термодинамики (2.15а), получаем:

$$Q_{1\text{-}2} = (U_2 - U_1) + G(p_2 v_2 - p_1 v_1) + G\left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + \\ + Gg(z_2 - z_1) + L_{\text{техн}} + L_{\text{тр}}. \quad (2.74)$$

Деля обе части этого уравнения на G, получаем это же соотношение для единицы массы потока (т.е. в удельных массовых величинах):

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}}. \quad (2.75)$$

В дифференциальной форме это уравнение запишется в виде

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(pv) + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \quad (2.76)$$

С учетом того, что $h = u + pv$, получаем:

$$q_{1\text{-}2} = (h_2 - h_1) + \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2}\right) + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}}; \quad (2.77)$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \quad (2.78)$$

Уравнения (2.77) и (2.78) представляют собой запись первого закона термодинамики для потока.

Сравним теперь дифференциальное уравнение первого закона термодинамики, записанное в самом общем виде для произвольной системы, с частным случаем этого уравнения для потока. Первое из этих уравнений — уравнение (2.36):

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v,$$

второе — уравнение (2.76):

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(pv) + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}.$$

Следует иметь в виду, что уравнение (2.36) написано для случая, когда единственным видом работы является работа расширения. В этой связи необходимо подчеркнуть, что не следует смешивать техническую работу, производимую потоком $l_{\text{техн}}$, с фигурирующей в уравнении (2.34) работой l^* системы против других, помимо давления, обобщенных сил; если скорость потока равна нулю, техническая работа отсутствует, тогда как величина l^* не зависит от скорости движения системы (например, работа увеличения поверхности против сил поверхностного натяжения).

Далее важно заметить, что в случае течения с трением работа потока, затрачиваемая на преодоление трения, полностью превращается в теплоту, воспринимаемую потоком. Поэтому величина q, фигурирующая в левой части уравнений (2.36) и (2.76), при течении с трением представляет собой сумму теплоты, подводимой к потоку извне (обозначим ее $q_{\text{внеш}}$), и теплоты трения $q_{\text{тр}}$:

$$q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{тр}}. \tag{2.79}$$

Тогда уравнения (2.36) и (2.76) можно переписать в следующем виде:

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} + \mathrm{d}q_{\text{тр}} = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v; \tag{2.80}$$

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} + \mathrm{d}q_{\text{тр}} = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(pv) + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \tag{2.81}$$

Что касается уравнения (2.81), то, поскольку $\mathrm{d}q_{\text{тр}} = \mathrm{d}l_{\text{тр}}$, величины $\mathrm{d}q_{\text{тр}}$ и $\mathrm{d}l_{\text{тр}}$ в этом уравнении взаимно уничтожаются и оно приобретает вид:

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = \mathrm{d}u + \mathrm{d}(pv) + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}}, \tag{2.81а}$$

или, что то же самое,

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = \mathrm{d}h + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}}; \tag{2.81б}$$

в уравнении же (2.80) величина $\mathrm{d}q_{\text{тр}}$ сохраняется, так как она является лишь одной из составных частей работы расширения $p\,\mathrm{d}v$.

По своему существу уравнения (2.36) и (2.76) идентичны — они выражают первый закон термодинамики. На этом основании можно приравнять правые части этих уравнений. Тогда

$$p\,\mathrm{d}v = \mathrm{d}(pv) + w\,\mathrm{d}w + g\,\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \tag{2.82}$$

Это соотношение показывает, что работа, расходуемая на проталкивание потока $\mathrm{d}(pv)$, на изменение кинетической энергии потока $w\,\mathrm{d}w$, на изменение потенциальной энергии потока $g\,\mathrm{d}z$, на преодоление сил трения $\mathrm{d}l_{\text{тр}}$ и техническая работа $\mathrm{d}l_{\text{техн}}$ совершаются за счет работы расширения газа (или жидкости), движущегося в потоке, $p\,\mathrm{d}v$. Это и понятно: если газ в потоке расширяется (т.е. возрастает его удельный объем v), то обязательно совершается работа, связанная с увеличением v; дифференциал этой работы всегда равен $p\mathrm{d}v$.

Поскольку

$$\mathrm{d}(pv) = p\,\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p,$$

то из (2.82) следует, что для любого потока всегда

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p - g\,\mathrm{d}z - \mathrm{d}l_{\text{техн}} - \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \tag{2.83}$$

В случае, когда поток не совершает технической работы ($\mathrm{d}l_{\text{техн}} = 0$), имеем:

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p - g\,\mathrm{d}z - \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \tag{2.84}$$

Для $\mathrm{d}z = 0$ получаем из (2.84):

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p - \mathrm{d}l_{\text{тр}}. \tag{2.85}$$

Наконец, для течения без трения

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p. \tag{2.86}$$

Эти важные соотношения будут использованы нами в гл. 8.

Глава третья

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Циклы. Понятие термического КПД. Источники теплоты

Как показано в гл. 2, в процессе расширения газ производит работу против сил внешнего давления. Работа, производимая газом при расширении от давления p_1 до давления p_2, в соответствии с уравнением (2.5а) равна:

$$L_{1\text{-}2}^{\text{расш}} = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V, \tag{3.1}$$

где V_1 и V_2 — объемы газа соответственно в точках начала процесса расширение и его конца.

Для того чтобы вновь повторить тот же процесс расширения газа и вновь получить работу $L_{1\text{-}2}^{\text{расш}}$, нужно возвратить газ в исходное состояние *1*, характеризуемое параметрами p_1 и V_1, т.е. сжать газ. При этом *газ совершит круговой процесс (цикл)*.

На сжатие газа, естественно, должна быть затрачена работа; эта работа подводится к газу от какого-либо внешнего источника. В соответствии с общим определением эта работа

$$L_{2\text{-}1}^{\text{сж}} = \int_{V_2}^{V_1} p \, \mathrm{d}V, \tag{3.2}$$

или, что то же самое,

$$L_{2\text{-}1}^{\text{сж}} = -\int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V. \tag{3.3}$$

Сходство выражений для работы расширения и сжатия (3.1) и (3.3) кажущееся — работа зависит от пути, по которому идет процесс между одними и теми же точками *1* и *2*.

Понятно, что процесс сжатия газа от давления p_2 до давления p_1 нужно осуществить по пути, отличному от пути процесса расширения. В противном случае работа, получаемая при расширении газа, будет равна работе, затрачиваемой на сжатие, и суммарная работа, полученная в результате кругового процесса, будет равна нулю. Работа, отдаваемая системой за один цикл (будем называть ее работой цикла), равна разности (алгебраической сумме) работы расширения и работы сжатия. Понятно, что путь процесса сжатия следует выбрать таким образом, чтобы работа сжатия по абсолютной величине была меньше работы расширения, иначе работа цикла будет отрицательной, т.е. в результате цикла работа будет не производиться, а затрачиваться; впрочем, как будет показано в дальнейшем, в определенных случаях (циклы холодильных машин) используется именно такое построение цикла.

Циклические процессы, в результате которых производится работа, осуществляются в различных тепловых двигателях. Тепловым двигателем называют непрерывно действующую систему, осуществляющую круговые процессы (циклы), в которых теплота превращается в работу. Вещество, за счет изменения состояния которого получают работу в цикле, именуется рабочим телом.

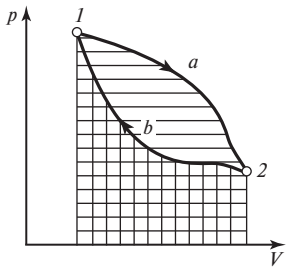


Рис. 3.1

Работа цикла находит очень удобную графическую интерпретацию в p, V-диаграмме (рис. 3.1). Если *1-a-2* — кривая процесса расширения, а *2-b-1* — кривая процесса сжатия, то площадь под кривой *1-a-2* равна работе расширения, площадь под кривой *2-b-1* — работе сжатия, а площадь, ограниченная замкнутой кривой (кривой цикла) *1-a-2-b-1*, представляет собой работу цикла. Из этой диаграммы видно, что для того чтобы работа цикла была положительной, нужно, чтобы кривая процесса сжатия в p, V-диаграмме была расположена ниже кривой процесса расширения. Проинтегрируем дифференциальное уравнение первого закона термодинамики

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L \tag{3.4}$$

для произвольного цикла, осуществляемого рабочим телом:

$$\oint \mathrm{d}Q = \oint \mathrm{d}U + \oint \mathrm{d}L\,. \tag{3.5}$$

Напомним, что Q — теплота, подводимая извне к системе (или отводимая от нее), а L — работа, совершаемая системой (или совершаемая над системой). Поскольку внутренняя энергия U является функцией состояния и, следовательно, ее интеграл по замкнутому контуру равен нулю (т.е. по возвращении рабочего тела после осуществления цикла в исходное состояние внутренняя энергия его принимает первоначальное значение), получаем:

$$\oint \mathrm{d}Q = \oint \mathrm{d}L\,. \tag{3.6}$$

Обозначая $L_{\text{ц}} = \oint \mathrm{d}L$ и $Q_{\text{ц}} = \oint \mathrm{d}Q$, можем написать соотношение (3.6) в следующем виде:

$$Q_{\text{ц}} = L_{\text{ц}}, \tag{3.7}$$

т.е. работа цикла $L_{\text{ц}}$ равна количеству теплоты, подведенной извне к рабочему телу. В соответствии с первым законом термодинамики это соотношение показывает, что *работа, производимая двигателем, строго равна количеству теплоты, отобранной от внешнего источника и подведенной к рабочему телу двигателя*. Если бы можно было построить такой тепловой двигатель, в котором количество производимой работы было больше, чем количество теплоты, подведенной к рабочему телу от внешнего источника, то это означало бы, что первый закон термодинамики (закон сохранения и превращения энергии) несправедлив. Из этого следовало бы, что можно построить такой тепловой двигатель, в котором работа производилась бы вообще без подвода теплоты извне, т.е. вечный двигатель. Поэтому первый закон термодинамики можно сформулировать также следующим образом: *вечный двигатель первого рода*[1)] *невозможен*.

Что касается теплоты $Q_{\text{ц}}$, которая превращается в работу, то следует отметить, что на одних участках цикла теплота к рабочему телу подводится, на других — отводится. Как будет показано далее, отвод определенного количества теплоты от рабочего тела на некоторых участках цикла является неотъемлемым условием осуществимости цикла любого теплового двигателя.

[1)] Вечный двигатель рассмотренного типа называют вечным двигателем первого рода в отличие от вечного двигателя другого типа, который будет рассмотрен ниже.

Если обозначить теплоту, подводимую к рабочему телу в цикле, через Q_1, а теплоту, отводимую от рабочего тела в цикле, через Q_2, то очевидно, что

$$Q_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2 \tag{3.8}$$

и в соответствии с (3.7)

$$L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2. \tag{3.9}$$

Строго говоря, следовало бы записать в общем виде

$$L_{\text{ц}} = Q_1 + Q_2,$$

а знак минус обязательно появился бы при расчете перед численным значением величины Q_2. Но чтобы подчеркнуть, что в циклах тепловых двигателей теплота Q_2 всегда отводится, мы снабжаем знаком «минус» сам символ Q_2. Эта условность оказывается весьма удобной при анализе тепловых циклов[1)].

Термический коэффициент полезного действия. Введем новое понятие о так называемом термическом коэффициенте полезного действия (КПД) цикла. *Термическим КПД цикла называют отношение работы цикла к количеству теплоты, подведенной к рабочему телу в цикле*. Обозначая термический КПД цикла $\eta_{\text{т}}$, получаем в соответствии с этим определением:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{L_{\text{ц}}}{Q_1}, \tag{3.10}$$

или, что то же самое,

$$\eta_{\text{т}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \tag{3.11}$$

Соответственно для 1 кг рабочего тела

$$\eta_{\text{т}} = \frac{l_{\text{ц}}}{q_1}, \tag{3.12}$$

или

$$\eta_{\text{т}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}, \tag{3.13}$$

где l и q — работа и теплота в расчете на 1 кг рабочего тела.

Термический КПД цикла характеризует степень совершенства того или иного цикла: чем больше $\eta_{\text{т}}$, тем совершеннее цикл; при подводе к рабочему телу одного и того же количества теплоты Q_1 в цикле, у которого $\eta_{\text{т}}$ больше, производится бóльшая работа $L_{\text{ц}}$.

При рассмотрении процессов подвода и отвода теплоты в цикле, естественно, возникает вопрос: откуда подводится к рабочему телу теплота Q_1 и куда отводится от рабочего тела теплота Q_2? В этой связи введем понятие об источниках теплоты. Систему, от которой отбирается теплота Q_1, сообщаемая рабочему телу цикла, принято называть горячим источником теплоты, а систему, которой отдается теплота Q_2, отбираемая от рабочего тела, холодным источником теплоты (название, может быть, не очень удачное, поскольку речь идет о передаче теплоты). Для удобства рассмотрения в дальнейшем будем считать, что полная теплоемкость горячего и холодного источников настолько велика, что отвод от горячего источника теплоты Q_1 и соответственно подвод

[1)] С единственной шероховатостью, появляющейся вследствие этой условности, мы столкнемся в § 3.6 (с. 81), где будет сделана в этой связи соответствующая оговорка.

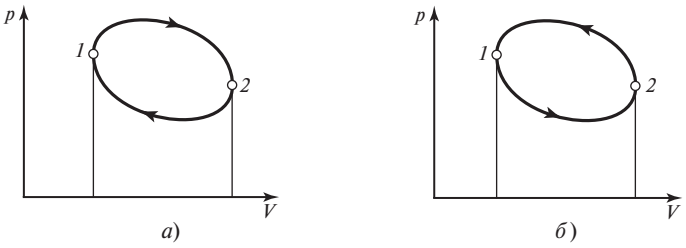


Рис. 3.2

к холодному источнику теплоты Q_2 не приводят к сколько-нибудь заметному изменению температур источников.

Детальный анализ термодинамических закономерностей получения работы в циклах тепловых двигателей будет рассмотрен в последующих главах.

До сих пор в этом параграфе мы рассматривали такие циклы, в которых линия процесса расширения в p, V-диаграмме идет выше линии процесса сжатия, т.е. циклы, в которых производится работа, отдаваемая внешнему потребителю (рис. 3.2, *а*). Такие циклы называют п р я м ы м и. Как показано выше, в прямом цикле от горячего источника отбирается теплота Q_1, холодному источнику передается теплота Q_2, а разность этих количеств теплоты $Q_1 - Q_2$ превращается в работу $L_ц = Q_1 - Q_2$.

Если же цикл осуществляется таким образом, что линия сжатия располагается выше линии расширения (рис. 3.2, *б*), то, поскольку в этом случае работа сжатия оказывается большей, чем работа расширения, для осуществления такого цикла должна быть подведена работа извне от какого-либо внешнего источника работы (величина этой работы, разумеется, равна площади между линиями расширения и сжатия в p, V-диаграмме, рис. 3.2, *б*). В результате осуществления обратного цикла теплота отбирается от холодного источника и передается горячему источнику; если по аналогии с прямым циклом теплоту, отбираемую от холодного источника, обозначить Q_2, а теплоту, передаваемую горячему источнику, Q_1, то очевидно, что $Q_1 = Q_2 + L_ц$. Горячему источнику в обратном цикле передается теплота Q_1, равная сумме теплоты Q_2, отбираемой от холодного источника, и теплоты, эквивалентной подводимой в цикле работе $L_ц$. Таким образом, в результате осуществления о б р а т н о г о цикла происходит охлаждение холодного источника. *Обратный цикл представляет собой цикл холодильной установки (холодильной машины)*.

3.2. Обратимые и необратимые процессы

Одним из важнейших понятий термодинамики является понятие об обратимых и необратимых процессах.

Термодинамический процесс представляет собой совокупность непрерывно изменяющихся состояний термодинамической системы. Между двумя состояниями *1* и *2* системы можно представить себе два процесса, проходящих по одному и тому же пути: от состояния *1* к состоянию *2* и, наоборот, от состояния *2* к состоянию *1* — так называемые прямой и обратный процессы.

О б р а т и м ы м и называют процессы, в результате совершения которых в прямом и обратном направлениях термодинамическая система возвращается в исходное состояние; таким образом, совокупность прямого и обратного процессов не вызывает в окружающей среде никаких изменений.

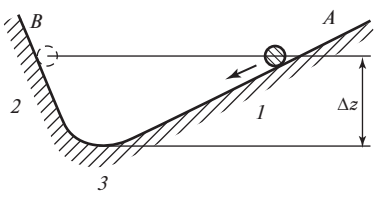


Рис. 3.3

Например, рассматривая две плоскости *A* и *B*, на одной из которых в точке *1* помещен шарик (рис. 3.3), видим, что при своем движении вниз шарик приобретает кинетическую энергию за счет убыли потенциальной энергии. В точке *3* шарик обладает определенной кинетической энергией, за счет которой он поднимается на другую плоскость; его кинетическая энергия убывает, но за счет этого возрастает потенциальная энергия. Если трение между шариком и поверхностью, по которой он перемещается, отсутствует и отсутствует также сопротивление воздуха движению шарика, то в соответствии с законами механики при движении по плоскости шарик поднимается на ту же высоту, с которой он начал свое движение по плоскости *A*, т.е. точки *1* и *2* располагаются на одной и той же высоте над горизонтом *z*. В точке *2* подъем шарика прекратится, его скорость станет равной нулю, и он будет спускаться вниз, поднимаясь затем по поверхности *A* в точку *1*, и т.д.

При оговоренных нами условиях (отсутствие трения о поверхность и сопротивления воздуха) рассмотренный процесс обратим — он совершенно одинаково идет и в направлении *1-3-2*, и в противоположном (обратном) направлении *2-3-1*; ни одно из этих двух направлений не является для рассматриваемого процесса сколько-нибудь предпочтительным.

Можно (и это видно, в частности, из приведенного примера) определить понятие обратимого процесса следующим образом: *обратимый процесс — это такой процесс, который можно провести в обратном направлении, затрачивая работу, произведенную в прямом процессе*.

В случае обратимых процессов обратный процесс представляет собой, так сказать, «зеркальное отображение» прямого процесса; если, например, в прямом процессе к системе подводится какое-то количество теплоты, то в обратном процессе от системы отводится точно такое же количество теплоты (и при той же температуре, при которой подводилось в прямом); если в прямом процессе система совершает работу над внешней средой, то в обратном процессе внешняя среда производит над системой работу, равную по абсолютной величине работе в прямом процессе; если в прямом процессе система расширяется, то в обратном процессе имеет место сжатие системы и т.д.

Необратимыми называют *процессы, при проведении которых в прямом и затем в обратном направлении система не возвращается в исходное состояние* (т.е. в ходе процесса в системе происходят изменения, которые отличают ее состояние после проведения обратного процесса от состояния, в котором она находилась до проведения прямого процесса). Из повседневной практики известно, что все естественные самопроизвольные процессы, происходящие в природе, являются необратимыми; *обратимых процессов в природе не существует*.

Рассмотрим некоторые примеры необратимых процессов.

Типичным примером необратимого процесса, сопровождающего многие процессы в природе, является уже упоминавшийся нами процесс трения. Работа, затрачиваемая на преодоление трения, необратимо превращается в теплоту, выделяющуюся при трении.

Если, например, рассмотреть перемещение некоторого тела по поверхности из точки *1* в точку *2*, то в этом процессе на преодоление неизбежного трения нужно затратить определенную работу. В обратном процессе, при перемещении тела из точки *2* в точку *1* по тому же самому пути, нужно будет также затратить (подвести извне) такую же работу на преодоление трения, поскольку, как известно, работа на преодоление трения не зависит от направления движения (а если бы процесс трения был обратим, то работа, затраченная в прямом процессе *1-2*, должна была бы быть отдана в обратном процессе *2-1*).

Наличие трения всегда приводит к тому, что работа, отдаваемая системой в прямом процессе, по абсолютной величине меньше работы, подводимой к системе извне в обратном процессе. Этим, например, объясняется тот факт, что шарик, движущийся от одной наклонной плоскости к другой и обратно, поднимается с каждым разом на все меньшую высоту, пока не остановится в нижней точке. При движении шарика в обоих направлениях происходит необратимый расход энергии на преодоление трения и сопротивления среды, и процесс самопроизвольно протекает до установления состояния покоя системы.

Трение является причиной, вызывающей необратимость любых механических процессов. Как уже отмечалось, при отсутствии трения любой механический процесс обратим. (Для того чтобы осуществить этот процесс в обратном направлении, достаточно изменить знаки скоростей движения всех элементов системы на противоположные, и тогда система пройдет через все те состояния, что и в прямом процессе.)

В заведенных часах процесс также идет только в одном направлении — пружина раскручивается (или гиря опускается) и стрелки движутся «по часовой стрелке». Естественно, что сами собой, без подвода работы извне, часы не заведутся.

Другим типичным примером необратимого процесса является падение жидкости с некоторой высоты (например, перетекание речной воды через водосливную плотину). Очевидно, что обратный процесс — подъем воды из нижнего резервуара в верхний — сам собой происходить не может.

Процесс расширения газа в вакуум, рассмотренный нами ранее в § 2.4 (опыт Гей-Люссака — Джоуля), также является типично необратимым процессом: очевидно, что газ, занимавший ранее объем V_1 и занявший после расширения объем $V_1 + V_2$, сам собой, без затраты работы извне, не сожмется и не соберется вновь в объеме V_1, освободив объем V_2.

Необратим процесс образования любого раствора или смеси. Например, если смешать спирт с водой, то сами собой компоненты этого раствора не отделятся друг от друга.

Необратимыми потерями сопровождается течение электрического тока по проводнику — это джоулевы потери электроэнергии на преодоление сопротивления проводника, в результате которых электроэнергия переходит в теплоту. Джоулевы потери подобно потерям на трение в механических процессах не зависят от того, в каком направлении течет ток по проводнику.

Примером необратимого процесса может служить и перемагничивание ферромагнетиков: как известно, изменение направления тока в обмотке, окружающей ферромагнитный сердечник, следствием которого является изменение ориентации элементарных «магнитиков» — областей спонтанного намагничивания (доменов), связано с совершением некоторой работы. Эта работа затрачивается на преодоление своего рода трения («магнитной вязкости»), мешающего изменению ориентации доменов. Эта работа переходит в теплоту, выделяющуюся в ферромагнетике.

Часто встречающимся в повседневной практике необратимым процессом является процесс перехода теплоты от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Известно, что если обеспечить контакт двух тел, имеющих различные температуры, то теплота будет переходить от более нагретого тела к менее нагретому, причем этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока температуры тел не сравняются (т.е. пока между телами не установится тепловое равновесие). Многовековая практика человечества показывает, что сама собой, без затраты работы извне, теплота не будет переходить от более холодного тела к более горячему.

Важно отметить, что степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной. Например, работа на преодоление сил трения будет затрачиваться и при движении полированного тела по полированной поверхности, и в случае, когда тело движется по грубо обработанной, шероховатой поверхности, но работа, переходящая в теплоту трения, во втором случае

будет больше, чем в первом. Следовательно, во втором случае (шероховатая поверхность) необратимый процесс будет «дальше отстоять» от обратимого процесса, чем в первом (полированная поверхность). В дальнейшем в этой главе будет введен объективный критерий для количественной оценки степени необратимости того или иного реального процесса.

Каждый из рассмотренных нами необратимых процессов можно осуществить и в обратном направлении, возвратив систему в исходное состояние, но для проведения такого обратного процесса среда, окружающая систему, должна совершить компенсирующий процесс (с затратой теплоты или работы).

Так, в примере с шариком, скатывающимся с наклонной плоскости, при наличии трения шарик также может быть поднят в точку *2*; чтобы сделать это, нужно затратить работу, равную убыли энергии шарика, обусловленной трением; эта работа должна быть подведена от какого-либо внешнего источника. С помощью насосов можно перекачивать воду из резервуара с более низким уровнем в резервуар с более высоким уровнем, но на привод этих насосов должна быть затрачена работа. На завод часов человек расходует работу своей мышечной системы. Газ, расширившийся в опыте Гей-Люссака — Джоуля, может быть вновь возвращен в сосуд *1*, если, например, использовать вакуумный насос, но на привод этого насоса будет затрачена работа. Можно осуществить разделение компонентов рассмотренного водного раствора спирта посредством ректификации, но при этом надо затратить определенное количество теплоты и т.д. Наконец, можно осуществить и передачу теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (это делается с помощью упомянутого выше обратного цикла теплового двигателя, используемого в холодильных установках), но этот процесс возможен только при условии затраты определенной работы.

При этом важно подчеркнуть, что необратимый процесс полностью (во всех звеньях) обратить нельзя — возвращение системы в исходное состояние осуществляется за счет необратимых изменений в окружающей систему среде.

Важно отметить также, что *любой самопроизвольный (и, следовательно, необратимый) процесс, происходящий в системе* (в том числе, разумеется, и все рассмотренные выше необратимые процессы), *продолжается до тех пор, пока в системе не установится равновесие*.

Шарик будет колебаться между наклонными плоскостями *A* и *B*, пока вся его энергия не будет израсходована на преодоление сил трения, после чего он «успокоится» в точке *3*. Стрелки часов будут вращаться до тех пор, пока не кончится завод пружины. Вода будет переливаться из одного резервуара в другой до тех пор, пока уровни воды в этих резервуарах не сравняются. Расширение газа в опыте Гей-Люссака — Джоуля будет продолжаться до тех пор, пока давления в обоих сосудах не сравняются и движение газа при этом прекратится. Процесс растворения спирта в воде будет происходить до тех пор, пока концентрация раствора не выравняется по всему объему, занимаемому раствором. Наконец, процесс перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому будет происходить до тех пор, пока первое тело не охладится, а второе не нагреется настолько, что их температуры сравняются. При достижении равенства температур процесс теплообмена между телами прекращается.

Итак, по завершении самопроизвольных процессов система обязательно приходит в состояние равновесия (более глубоко понятие равновесия, критерии и признаки, характеризующие состояние равновесия, будут рассмотрены в гл. 5). Как показывает практика, система, достигшая равновесия, в дальнейшем в этом состоянии и пребывает, т.е. является неспособной к дальнейшему самопроизвольному изменению состояния[1)], это соответствует сформулированному ранее утверждению о том, что *всякий самопроизвольный процесс необратим*.

[1)] Разумеется, речь идет о макроскопическом изменении состояния, а не о микроскопических флуктуациях тех или иных термодинамических величин (подробнее об этом см. § 3.9).

Важно отчетливо представлять себе, что состояние равновесия в системе может быть достигнуто посредством осуществления в этой системе как обратимых, так и необратимых процессов.

На основе сказанного выше нетрудно прийти к выводу о том, что *работа может производиться системой только до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия*. В самом деле, ранее было отмечено, что в любом тепловом двигателе работа может быть получена только тогда, когда имеются минимум два источника теплоты — горячий и холодный. Если же температуры горячего и холодного источников сравняются, т.е. система, включающая в себя горячий источник, рабочее тело и холодный источник, придет в тепловое равновесие, то перенос рабочим телом теплоты от горячего источника к холодному (как будет показано в дальнейшем, этот перенос теплоты может осуществляться и обратимо, и необратимо) прекратится и работа производиться не будет.

В процессе перетекания воды из одного резервуара в другой (с более низким уровнем воды) может быть произведена работа, если заставить поток воды вращать колесо гидротурбины. Понятно, что работа будет совершаться рассматриваемой системой до тех пор, пока уровни воды в обоих резервуарах не сравняются.

Расширяющийся газ, перемещающий поршень в цилиндре, будет производить работу против сил внешнего давления, действующих на поршень извне, до тех пор, пока давление газа над поршнем не станет равным внешнему давлению. После этого в системе цилиндр с газом — внешняя среда установится равновесие[1)], поршень остановится и работа производиться не будет.

Электромотор, получающий питание от аккумулятора, будет производить работу до тех пор, пока аккумулятор не разрядится, т.е. пока потенциалы на зажимах аккумулятора не сравняются и, следовательно, разность потенциалов не станет равной нулю.

Когда мы говорим о работе, то имеем в виду работу, совершаемую против любых внешних сил, в том числе, разумеется, и против сил трения. Работа на преодоление сил трения, конечно, тоже совершается только до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия. Так, в рассмотренном выше примере с шариком, движущимся по наклонным плоскостям, энергия шарика будет расходоваться на преодоление сил трения до тех пор, пока шарик не остановится в точке *3*.

Из рассмотренных нами примеров видно, что отсутствие равновесия в системе характеризуется наличием в этой системе разности некоторых характерных величии; это может быть либо разность температур в различных частях системы, либо разность давлений, либо разность высот (и, следовательно, разность потенциальных энергий) различных частей этой системы, либо разность электрических потенциалов и т.д. Все эти, казалось бы, столь разные понятия могут быть объединены одним общим понятием, которое было введено ранее в § 2.3 — понятием обобщенной силы.

Чрезвычайно важно подчеркнуть следующее. Как уже отмечалось выше, степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной. В принципе, можно представить себе степень необратимости настолько малой, что процесс будет осуществляться практически обратимо (т.е. неизбежная в любом реальном процессе необратимость будет неуловимо малой). В этой связи полезно использовать понятие о равновесных (квазистатических) и неравновесных процессах, введенное в гл. 1.

В § 1.3 было показано, что любой неравновесный процесс становится равновесным, если скорость осуществления этого процесса стремится к нулю. В то же время *любой неравновесный процесс является необратимым и, наоборот, всякий равновесный процесс является процессом обратимым*. Иными словами, *при-*

[1)] Условимся называть механическим равновесием равенство давлений тел, термическим (или тепловым) равновесием — равенство температур тел.

чина необратимости реальных процессов заключается в их неравновесности. Действительно, бесконечно медленное (квазистатическое) проведение процесса делает этот процесс обратимым. При бесконечно медленном процессе рабочее тело проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний, которые могут быть воспроизведены при обратном течении процесса. Неравновесные процессы, являющиеся следствием конечной скорости процесса, проходят через неравновесные состояния рабочего тела, которые не могут быть воспроизведены при обращении процесса. Например, при конечной скорости поршня давление в слоях газа, примыкающих к поршню, при расширении меньше, чем среднее давление газа, а при сжатии — больше. Этот процесс внутренне необратим. Внутренняя обратимость обусловливается неизменностью параметров по всей массе рабочего тела в отличие от внешней обратимости, обусловливаемой бесконечно малой разностью температур между рабочим телом и источником теплоты, делающей возможным изменение направления теплового потока при обратном протекании процесса.

Рассмотрим теперь схему осуществления почти обратимого процесса перехода теплоты (внешне обратимого процесса). Как уже неоднократно отмечалось выше, теплота переходит от одного тела к другому только в том случае, если температуры этих тел различны. Таким образом, процесс перехода теплоты — это в принципе необратимый процесс. Если же температуры тел различаются на бесконечно малую величину, то степень необратимости также является бесконечно малой, т.е. необратимый процесс перехода теплоты оказывается максимально приближенным к обратимому (хотя, подчеркнем еще раз, обратимый процесс перехода теплоты невозможен — как только этот процесс становится равновесным, т.е. температуры тел выравниваются, он прекращается). Заметим, что если разность температур между телами бесконечно мала, то скорость процесса теплообмена между этими телами также будет бесконечно малой.

У читателя может возникнуть вопрос: почему столько внимания уделяется практически неосуществимым обратимым процессам — ведь, как отмечено выше, в природе нет строго обратимых процессов (и, следовательно, само понятие об обратимом процессе является абстракцией)? Положение здесь примерно то же самое, что и с равновесными и неравновесными процессами. Один и тот же необратимый процесс, например процесс перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, может иметь разную степень необратимости: процесс перехода теплоты от тела с температурой 100 °С к телу с температурой 20 °С «отстоит» от равновесного процесса гораздо дальше, чем процесс перехода теплоты от тела с температурой 20,01 °С к телу с температурой 20 °С. Для того чтобы представить себе внешне обратимый процесс, протекающий при переменной температуре рабочего тела, следует предположить, что вдоль пути процесса расположено бесконечно большое количество источников теплоты, каждый из которых имеет температуру, отличающуюся на бесконечно малую величину от температуры рабочего тела. С этой точки зрения гипотетический обратимый процесс представляет собой тот предел (так сказать, нуль отсчета), с которым удобно сравнивать тот или иной необратимый процесс. Понятие об обратимом процессе имеет огромное практическое значение — как будет показано в дальнейшем, работа, которая может быть произведена системой при переходе в состояние равновесия, достигает максимального значения тогда, когда процесс изменения состояния этой системы обратим. Поэтому необходимо уметь сравнивать степень необратимости различных реальных процессов для того, чтобы свести ее к минимуму.

3.3. Формулировки второго закона термодинамики

Первый закон термодинамики, как уже сказано, характеризует процессы превращения энергии с количественной стороны. Второй закон термодинамики характеризует качественную сторону этих процессов. Первый закон термодинамики дает все необходимое для составления энергетического баланса какого-либо процесса. Однако он не дает никаких указаний относительно возможности протекания того или иного процесса. Между тем далеко не все процессы реально осуществимы.

Следует подчеркнуть, что второй закон термодинамики, так же как и первый, сформулирован на основе опыта.

В наиболее общем виде второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: *любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым*; этот достаточно очевидный вывод уже обсуждался нами в предыдущем параграфе. Все прочие формулировки второго закона являются частными случаями наиболее общей формулировки.

Р. Клаузиус в 1850 г. дал такую формулировку второго закона термодинамики: *теплота не может сама собой переходить от более холодного тела к более нагретому*.

В. Томсон (лорд Кельвин) предложил в 1851 г. следующую формулировку: *невозможно при помощи неодушевленного материального агента получить от какой-либо массы вещества механическую работу посредством охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов*.

М. Планк предложил формулировку более четкую, чем формулировка Томсона: *невозможно построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию некоторого груза и охлаждению теплового источника*. Под периодически действующей машиной следует понимать двигатель, непрерывно (в циклическом процессе) превращающий теплоту в работу. В самом деле, если бы удалось построить тепловой двигатель, который просто отбирал бы теплоту от некоторого источника и непрерывно (циклично) превращал его в работу, то это противоречило бы сформулированному ранее положению о том, что работа может производиться системой только тогда, когда в этой системе отсутствует равновесие (в частности, применительно к тепловому двигателю — когда в системе имеется разность температур горячего и холодного источников).

Если бы не существовало ограничений, накладываемых вторым законом термодинамики, то это означало бы, что можно построить тепловой двигатель при наличии одного лишь источника теплоты. Такой двигатель мог бы действовать за счет охлаждения, например, воды в океане. Этот процесс мог бы продолжаться до тех пор, пока вся внутренняя энергия океана не была бы превращена в работу. Тепловую машину, которая действовала бы таким образом, В.Ф. Оствальд удачно назвал вечным двигателем второго рода (в отличие от вечного двигателя первого рода, работающего вопреки закону сохранения энергии). В соответствии со сказанным формулировка второго закона термодинамики, данная Планком, может быть видоизменена следующим образом: *осуществление вечного двигателя второго рода невозможно*. Следует заметить, что существование вечного двигателя второго рода не противоречит первому закону термодинамики; в самом деле, в этом двигателе работа производилась бы не из ничего, а за счет внутренней энергии, заключенной в тепловом источнике, так что с количественной стороны процесс получения работы из теплоты в данном случае не был бы невыполнимым. Однако существование такого двигателя невозможно с точки зрения качественной стороны процесса перехода теплоты между телами.

Далее важно отметить следующее. У читателя может возникнуть законный вопрос: почему формулировка второго закона, предложенная Планком, названа нами более четкой, чем формулировка Томсона? В чем заключаются недостатки формулировки Томсона?

Дело в том, что в некоторых случаях могут быть осуществлены такие процессы, в которых источник теплоты, производя работу, охлаждается ниже температуры окружающей среды. Например, если сжатый газ, находящийся в баллоне, температура которого равна температуре окружающей среды, выпустить в цилиндр с нагруженным поршнем, то, расширяясь, газ произведет работу (поднимет поршень с грузом). При этом, как известно[1)], температура газа понизится. Таким образом, работа произведена, а температура газа стала ниже температуры окружающей среды; казалось бы, что этот пример противоречит второму закону термодинамики. Дело здесь, однако, в том, что рассмотренный нами пример производства работы за счет отнятия теплоты без холодного источника представляет собой незамкнутый процесс. Если же замкнуть этот процесс, т.е. провести цикл, так что рабочее тело (газ) возвратится в исходное состояние, то никакой работы внешнему потребителю рассматриваемая система не отдаст. В самом деле, если в процессе совершения работы от газа не отводилась теплота во внешнюю среду (к холодному источнику), то при возвращении газа в исходное состояние, т.е. при сжатии газа, должна быть затрачена работа не меньшая, чем та, которая совершена газом при его расширении (если процесс сжатия сопровождается трением, то работа, затрачиваемая при сжатии, должна быть больше работы, получаемой при расширении, на работу сил трения). Эта работа превратится в теплоту, возвращаемую газу, охлажденному в прямом процессе.

Таковы причины, обусловившие необходимость уточнения Планком формулировки второго закона: Планк акцентирует внимание на невозможности превращения теплоты в работу в двигателе, использующем один источник теплоты и работающем циклично.

Понятно далее, что поскольку, как отмечено выше, формулировки второго закона термодинамики имеют в конечном итоге одно и то же содержание, существование вечного двигателя второго рода противоречило бы второму закону и в формулировке Клаузиуса. Действительно, если предположить, что теплота может самопроизвольно переходить от нижнего температурного уровня к верхнему, то можно представить себе систему (рис. 3.4), в которой теплота q_1 самопроизвольно переходит от нижнего источника с температурой T_2 к верхнему с температурой T_1: верхний источник передает то же самое количество теплоты q_1 тепловому двигателю A, отдающему в некотором цикле полезную работу l_0 во внешнюю среду и возвращающему нижнему источнику теплоту q_2, причем $q_1 - q_2 = l_0$; тепловой баланс верхнего источника равен нулю, ибо вся подводимая теплота q_1 отдается им двигателю. Таким образом, этот источник в действительности таковым не является, а играет роль регенератора теплоты.

Тепловой баланс нижнего источника отрицателен: источник передает теплоту $q_0 = q_1 - q_2 = l_0$, переходящую в полезную работу цикла. Таким образом, из нижнего источника отбирается теплота. При этом тепловой двигатель A работает при наличии только одного (нижнего) источника теплоты, что противоречит второму закону термодинамики в формулировке Планка. Таким образом, как формулировка Клаузиуса, так и формулировка Планка дают различные аспекты описания одного и того же закона природы — второго закона термодинамики.

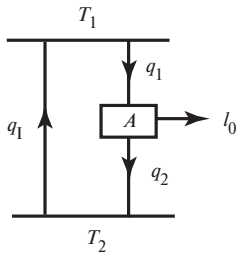


Рис. 3.4

[1)] Подробные вычисления изменения температуры газа при расширении в различных термодинамических процессах приведены в гл. 7.

В связи с тем что, как отмечено выше, непрерывное получение работы из теплоты возможно только при условии передачи части отбираемой от горячего источника теплоты холодному источнику, следует подчеркнуть важную особенность тепловых процессов: *механическую работу, электрическую работу, работу магнитных сил и т.д. можно без остатка, полностью превратить в теплоту. Что же касается теплоты, то только часть ее может быть превращена в периодически повторяющемся процессе в механическую и другие виды работ; другая ее часть неизбежно должна быть передана холодному источнику.*

Этой важнейшей особенностью тепловых процессов определяется то особое положение, которое занимает процесс получения работы из теплоты среди любых других способов получения работы (например, получения механической работы за счет кинетической энергии тела, получения электроэнергии за счет механической работы, производства работы магнитным полем за счет электроэнергии и т.д. При каждом из этих способов преобразования часть энергии должна затрачиваться на неизбежные необратимые потери, такие как трение, электросопротивление, магнитная вязкость и др., переходя при этом в теплоту).

3.4. Цикл Карно. Теорема Карно

В 1824 г. французский инженер С. Карно опубликовал работу, ставшую впоследствии основой теории тепловых двигателей. В этой работе Карно рассмотрел цикл теплового двигателя (названный впоследствии его именем), имеющий особое значение для термодинамики.

Цикл Карно осуществляется рабочим телом между двумя источниками теплоты — горячим и холодным — следующим образом (рис. 3.5). К рабочему телу, имеющему в начальной точке *1* цикла температуру T_1, удельный объем v_1 и давление p_1, от горячего источника (его температуру обозначим $T_{\text{гор. ист}}$) подводится теплота, при этом $T_{\text{гор. ист}} > T_1$. Рабочее тело (газ) расширяется, совершая при этом работу (например, перемещая поршень в цилиндре). При этом процесс подвода теплоты к рабочему телу можно представить себе протекающим таким образом, что температура рабочего тела остается неизменной (т.е. уменьшение температуры газа при расширении компенсируется подводом теплоты извне). Иными словами, осуществляется изотермический процесс $T_1 = \text{const}$. После того как газ расширится до некоторого состояния (точка *2*), подвод теплоты к нему прекращается и дальнейшее расширение газа происходит без подвода теплоты, по адиабате. В процессе адиабатного расширения температура газа уменьшается, поскольку притока энергии к газу извне нет, и, следовательно, работа производится только за счет внутренней энергии газа[1]. После того как газ достигнет некоторого состояния *3* (температуру газа в этом состоянии обозначим T_2), процесс расширения с производством

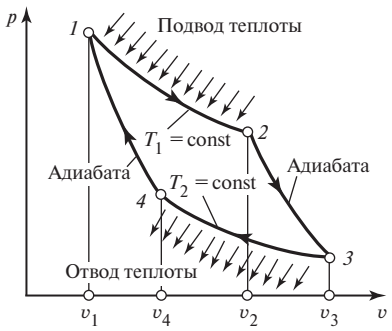


Рис. 3.5

[1] Например, для идеального газа, для которого $\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T$, из уравнения первого закона термодинамики $\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v$ при отсутствии подвода или отвода теплоты ($\mathrm{d}q = 0$) следует, что $\mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}v / c_v$, т.е. действительно при адиабатном расширении газа его температура падает, а при адиабатном сжатии возрастает. Детальное рассмотрение адиабатных процессов будет проведено в § 7.4. В гл. 7 показано, в частности, что в p, v-диаграмме адиабата всегда идет более круто, чем изотерма.

работы заканчивается и рабочее тело начинает возвращаться в исходное состояние. За счет работы, отбираемой от какого-либо внешнего источника, осуществляется сжатие газа, в процессе которого от газа отводится теплота. Эта теплота передается холодному источнику с температурой $T_{\text{хол. ист}} < T_2$. Отвод теплоты осуществляется таким образом, что температура газа в процессе сжатия поддерживается постоянной, т.е. сжатие идет по изотерме $T_2 = \text{const}$. После того как состояние газа достигнет точки *4*, лежащей на одной адиабате с исходной точкой цикла *1*, отвод теплоты прекращается. Дальнейшее сжатие газа продолжается по адиабате до тех пор, пока газ не возвратится в точку *1*. Таким образом, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Работа, производимая газом при расширении, изображается в p, v-диаграмме площадью под линией *1-2-3*; работа, затрачиваемая на сжатие газа, — площадью под линией *3-4-1*; полезная работа, отдаваемая внешнему потребителю за цикл, — площадью *1-2-3-4-1*.

Напомним, что количество теплоты, подводимой к рабочему телу от горячего источника, обозначается Q_1, а количество теплоты, отдаваемой рабочим телом холодному источнику, — Q_2.

Поскольку подвод теплоты от горячего источника к рабочему телу в процессе *1-2* осуществляется при конечной разности температур ($T_{\text{гор. ист}} - T_1$), а отвод теплоты от рабочего тела к холодному источнику в процессе *3-4* — при конечной разности температур ($T_2 - T_{\text{хол. ист}}$), эти процессы будут необратимы. Как было отмечено выше, необратимость процессов может быть уменьшена почти до нуля, если температура рабочего тела будет отличаться от температуры источника на бесконечно малое значение:

$$T_1 = T_{\text{гор. ист}} - \mathrm{d}T; \tag{3.14}$$

$$T_2 = T_{\text{хол. ист}} + \mathrm{d}T. \tag{3.15}$$

Таким образом, в изотермическом процессе *1-2* температура газа должна быть ниже температуры горячего источника на бесконечно малую величину $\mathrm{d}T$, а в изотермическом процессе *3-4* температура газа должна быть выше температуры холодного источника на бесконечно малую величину $\mathrm{d}T$.

Если выполнено это условие и если расширение газа в процессе *2-3* и его сжатие в процессе *4-1* производятся без трения, то рассматриваемый цикл становится обратимым. В самом деле, рассмотрим цикл Карно, осуществляемый тем же самым рабочим телом между теми же источниками тепла в обратном направлении (рис. 3.6). Сжатый газ, состояние которого на p, v-диаграмме изображается точкой *1*, расширяется по адиабате *1-4*, производя работу (перемещая поршень). Температура газа при адиабатном расширении уменьшается. После того как в процессе адиабатного расширения газ достиг точки *4*, в которой его температура (обозначим ее T_{II}) на бесконечно малую величину $\mathrm{d}T$ ниже температуры холодного источника

$$T_{\text{II}} = T_{\text{хол. ист}} - \mathrm{d}T, \tag{3.16}$$

адиабатный процесс заканчивается. Затем осуществляется изотермическое расширение газа *4-3* ($T_{\text{II}} = \text{const}$), в процессе которого газ отбирает теплоту из холодного источника. Далее за счет работы, подводимой от какой-либо внешней машины, осуществляется процесс адиабатного сжатия газа до состояния, соответствующего точке *2*. В процессе адиабатного сжатия темпера-

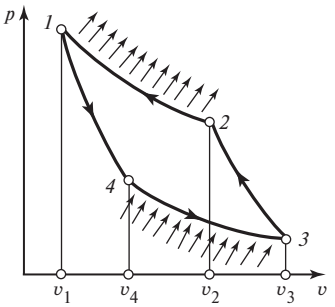


Рис. 3.6

тура газа повышается. Состояние *2* выбирается так, чтобы в нем температура газа (обозначим ее T_{I}) была на бесконечно малую величину выше температуры горячего источника

$$T_{\text{I}} = T_{\text{гор. ист}} + \mathrm{d}T. \tag{3.17}$$

Дальнейший процесс сжатия газа осуществляем по изотерме T_{I} = const с отводом теплоты, выделяющейся при сжатии, к горячему источнику. В результате газ возвращается в исходную точку *1*. Из сравнения равенств (3.14) и (3.15) с равенствами (3.16) и (3.17) видно, что с точностью до бесконечно малой величины $T_1 = T_{\text{I}}$ и $T_2 = T_{\text{II}}$, т.е. в обратном цикле происходит изменение состояния рабочего тела в том же интервале температур, что и в прямом цикле. Работа, произведенная газом при расширении, изображается площадью под кривой *1-4-3*, работа, затраченная на сжатие, — площадью под кривой *3-2-1*, и, следовательно, разность этих двух работ изображается площадью *1-4-3-2-1*. Обозначим эту разность работ $-L_{\text{ц}}$; знак минус показывает, что работа подведена от внешнего источника. В результате рассмотренного обратного цикла от холодного источника отобрана и передана горячему источнику теплота Q_2. Горячему источнику передана также теплота, эквивалентная подведенной извне работе $L_{\text{ц}}$. Таким образом, горячий источник получает в сумме теплоту $Q_1 = Q_2 + L_{\text{ц}}$. Поскольку, как показано выше, $T_1 = T_{\text{I}}$ и $T_2 = T_{\text{II}}$, в обратном цикле от холодного источника отбирается точно такое же количество теплоты Q_2, как и переданное этому источнику в прямом цикле; соответственно горячий источник получает в обратном цикле такое же количество теплоты Q_1, которое от него отбирается в прямом цикле. Следовательно, работа, затраченная внешним источником для того, чтобы провести обратный цикл, в точности равна работе, отдаваемой внешнему потребителю в прямом цикле.

Таким образом, *мы осуществили обратный цикл Карно по тому же самому пути, что и прямой цикл, т.е. обратимо*.

Обратимость цикла достигнута вследствие равенства (с точностью до бесконечно малой величины) температур горячего источника и рабочего тела в изотермическом процессе между точками *1* и *2* и равенства температур холодного источника и рабочего тела в изотермическом процессе между точками *3* и *4*. Если бы разность температур между источником теплоты и рабочим телом была конечна, то цикл был бы необратимым.

В обратимом цикле теплота Q_2 обратимо передана от горячего источника к холодному. Таким образом, обратимый цикл можно рассматривать как способ осуществления обратимого переноса теплоты от более нагретого тела (горячий источник теплоты) к менее нагретому (холодный источник) и наоборот. Если же цикл необратим, то и передача Q_2 от горячего к холодному источнику осуществляется необратимо. Степень необратимости перехода теплоты от горячего источника к холодному тем больше, чем больше разности температур горячего источника и рабочего тела и рабочего тела и холодного источника. Очевидно, что наибольшая степень необратимости соответствует переходу теплоты от горячего источника к холодному без совершения работы. Рассмотрим в этой связи термический КПД цикла Карно. В соответствии с определением, приведенным ранее, термический КПД любого цикла

$$\eta_{\text{т}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}.$$

Предположим, что рабочим телом цикла является идеальный газ с постоянной теплоемкостью. Поскольку у идеального газа внутренняя энергия u зависит только от температуры,

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T.$$

С учетом этого соотношения уравнение первого закона термодинамики для идеального газа можно записать следующим образом:

$$\mathrm{d}q = c_v \mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}v, \tag{3.18}$$

отсюда для изотермического процесса (T = const, т.е. $\mathrm{d}T = 0$) получаем:

$$\mathrm{d}q = p\,\mathrm{d}v. \tag{3.19}$$

Поскольку для идеального газа в соответствии с уравнением Клапейрона

$$p = RT/v,$$

то уравнение (3.19) может быть записано в следующем виде:

$$\mathrm{d}q = (RT/v)\,\mathrm{d}v, \tag{3.20}$$

отсюда

$$q_{\text{I-II}} = RT\ln(v_{\text{II}}/v_{\text{I}}); \tag{3.21}$$

здесь индексы I и II относятся соответственно к начальной и конечной точкам процесса. Если в изотермическом процессе идеальный газ расширяется, т.е. $v_{\text{II}} > v_{\text{I}}$, то, как видно из (3.21), $q_{\text{I-II}} > 0$ — теплота должна подводиться к газу для того, чтобы температура последнего в процессе расширения оставалась неизменной. Если же имеет место сжатие, т.е. $v_{\text{II}} < v_{\text{I}}$, то $q_{\text{I-II}} < 0$.

Из уравнения первого закона термодинамики для идеального газа (3.18) следует, что в адиабатном процессе ($\mathrm{d}q = 0$)

$$p\,\mathrm{d}v = -c_v \mathrm{d}T. \tag{3.22}$$

Деля это уравнение почленно на уравнение Клапейрона

$$pv = RT,$$

получаем:

$$\frac{\mathrm{d}v}{v} = -\frac{c_v}{R}\,\frac{\mathrm{d}T}{T}. \tag{3.23}$$

Так как [см. (2.54)]

$$R = c_p - c_v,$$

имеем:

$$(k-1)\,\frac{\mathrm{d}v}{v} = -\frac{\mathrm{d}T}{T}, \tag{3.24}$$

где k — отношение теплоемкостей c_p и c_v.

Поскольку мы рассматриваем идеальный газ, теплоемкость которого не зависит от температуры, величина k будет постоянной, не зависящей от температуры. Учитывая это обстоятельство, получаем при интегрировании уравнения (3.24):

$$\left(\frac{v_{\text{II}}}{v_{\text{I}}}\right)^{k-1} = \left(\frac{T_{\text{I}}}{T_{\text{II}}}\right). \tag{3.25}$$

Используем полученные соотношения для подсчета термического КПД цикла Карно.

Применительно к изотермическим процессам в рассматриваемом нами цикле Карно выражения для подсчета q_1 и q_2 запишутся с учетом (3.21) следующим образом:

$$q_1 = RT_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right); \tag{3.26}$$

$$q_2 = RT_2 \ln\left(\frac{v_3}{v_4}\right). \tag{3.27}$$

Подставляя эти соотношения в уравнение для термического КПД цикла, получаем:

$$\eta_т = \frac{T_1 \ln(v_2/v_1) - T_2 \ln(v_3/v_4)}{T_1 \ln(v_2/v_1)}. \tag{3.28}$$

Поскольку в цикле Карно адиабатные процессы *2-3* и *4-1* осуществляются между одними и теми же температурами T_1 и T_2, для каждой из этих адиабат можно записать в соответствии с (3.25):

$$\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}; \tag{3.29}$$

$$\left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}; \tag{3.30}$$

следовательно,

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}, \tag{3.31}$$

или, что то же самое,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Отсюда получаем выражение для термического КПД цикла Карно:

$$\eta_т = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{3.32}$$

Как видно из (3.32), значения $\eta_т$ зависит от T_1 и T_2. При этом $\eta_т$ тем больше, чем больше разница между T_1 и T_2. Термический КПД цикла Карно обращается в единицу в двух практически недостижимых случаях: либо когда $T_1 = \infty$, либо когда $T_2 = 0$.

Сравним теперь значения термических КПД обратимого и необратимого циклов Карно для идеального газа, осуществляемых между одними и теми же источниками теплоты, имеющими температуру $T_{\text{гор.ист}}$ и $T_{\text{хол.ист}}$. В соответствии со сказанным ранее очевидно, что для подсчета $\eta_т$ обратимого цикла Карно мы должны в уравнение (3.23) вместо величин T_1 и T_2 подставить соответственно равные им (с погрешностью до бесконечно малой величины) значения $T_{\text{гор.ист}}$ и $T_{\text{хол.ист}}$:

$$\eta_т^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_{\text{гор.ист}} - T_{\text{хол.ист}}}{T_{\text{гор.ист}}}, \tag{3.33}$$

где $\eta_т^{\text{о.ц.К}}$ — термический КПД обратимого цикла Карно.

Для необратимого цикла разности между температурами источников теплоты и рабочего тела имеют конечное значение:

$$T_1 = T_{\text{гор.ист}} - \Delta T_1; \qquad (3.34)$$

$$T_2 = T_{\text{хол.ист}} + \Delta T_2. \qquad (3.35)$$

В этом случае рабочий интервал температур цикла сужается, поскольку $T_1 < T_{\text{гор. ист}}$, $T_2 > T_{\text{хол.ист}}$ (рис. 3.7). С учетом этих соотношений получаем из (3.33):

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}} = \frac{T_{\text{гор.ист}} - T_{\text{хол.ист}} - (\Delta T_1 + \Delta T_2)}{T_{\text{гор.ист}} - \Delta T_1}, \qquad (3.36)$$

где $\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}}$ — термический КПД необратимого цикла Карно.

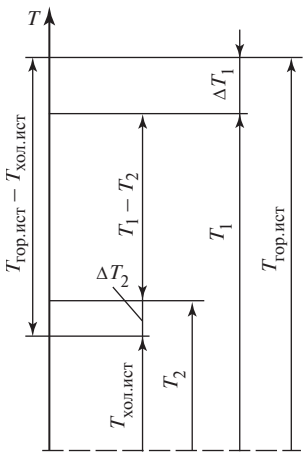


Рис. 3.7

Сравнение уравнений (3.36) и (3.33) показывает, что

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц.К}} < \eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}, \qquad (3.37)$$

т.е. *термический КПД необратимого цикла Карно всегда меньше, чем термический КПД обратимого цикла Карно.* Заметим, что этот вывод получен нами пока лишь для цикла Карно, осуществляемого для идеального газа с постоянной теплоемкостью.

Следует подчеркнуть, что неравенство (3.37) выведено с учетом лишь одной внешней обратимости цикла — конечной разности температур между рабочим телом и источником теплоты. В действительности в циклах имеются и другие факторы, вызывающие также и внутреннюю необратимость циклов: процессы трения, отсутствие механического равновесия в элементах двигателя и т.д. Все эти обстоятельства приводят к дополнительному уменьшению полезной работы цикла $q_1 - q_2$ и, следовательно, к дальнейшему уменьшению термического КПД цикла.

Разумеется, обратимым можно представить себе не только цикл Карно, но и любой другой цикл (рис. 3.8)[1)]. Условие, определяющее возможность обратимого осуществления этих циклов, то же, что и для цикла Карно: бесконечно малое отличие температуры рабочего тела от температуры источника теплоты в процессе обмена теплотой между рабочим телом и источником. При этом важно отметить, что если подвод и отвод теплоты осуществляются неизотермично и, следовательно, температура рабочего тела в процессе обмена теплотой с источниками непрерывно меняется, то положение усложняется: если в начальной точке процесса температура рабочего тела и отличается от температуры источника на бесконечно малую величину, то, поскольку в процессе изменения состояния рабочего тела его температура будет изменяться, разность температур рабочего тела и источников теплоты станет конечной и процесс перехода теплоты будет, следовательно, необратимым. Для того чтобы преодолеть эту трудность, вводят представление о бесконечно большом количестве источников теплоты.

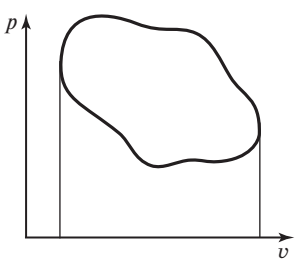


Рис. 3.8

[1)] Рассмотрению различных циклов тепловых двигателей и холодильных машин посвящены гл. 9—13.

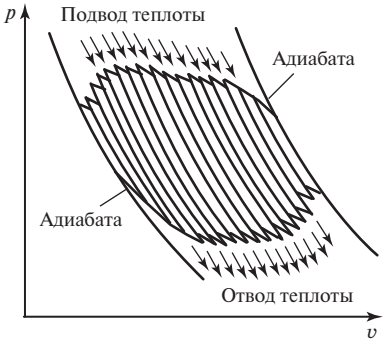


Рис. 3.9

Сказанное поясняется рис. 3.9. Любой обратимый цикл произвольной конфигурации можно представить себе как совокупность элементарных циклов Карно, состоящих из двух адиабат и двух изотерм. В каждом из этих элементарных циклов подвод и отвод теплоты осуществляются по изотермам. Совокупность элементарных циклов Карно вполне эквивалентна первоначальному произвольному обратимому циклу. Действительно, поскольку адиабаты сжатия и расширения каждого элементарного цикла Карно располагаются бесконечно близко друг к другу, процессы подвода и отвода теплоты можно рассматривать как изотермические; поскольку каждая из адиабат, исключая две крайние, проходится в совокупности дважды и при этом в разных направлениях, суммарная работа цикла при замене его элементарными циклами Карно остается неизменной.

Что касается количества источников теплоты, обратимый цикл Карно по сравнению с любым другим обратимым циклом построен наиболее экономно — для его осуществления необходимы всего лишь два источника теплоты, поскольку подвод теплоты к рабочему телу от горячего источника и отдача теплоты от рабочего тела холодному источнику осуществляются по изотермам.

Теорема Карно. Перейдем теперь к доказательству следующего важного положения, известного под названием теоремы Карно[1)]: *термический КПД обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, не зависит от свойств рабочего тела, при помощи которого этот цикл осуществляется*.

Эта теорема доказывается от противного. Рассмотрим обратимый цикл теплового двигателя, осуществляемый между двумя источниками теплоты с помощью какого-либо рабочего тела; термический КПД этого цикла обозначим $\eta_т'$. Рассмотрим далее обратимый цикл теплового двигателя, осуществляемый между теми же источниками теплоты с помощью другого рабочего тела; предположим, что термический КПД цикла этого двигателя (обозначим его $\eta_т''$) отличается от термического КПД цикла первого двигателя, причем для определенности положим, что

$$\eta_т'' > \eta_т'. \tag{3.38}$$

Условимся все величины, относящиеся к первому двигателю, обозначать индексом $'$, а величины, относящиеся ко второму двигателю, — индексом $''$.

Предположим далее, что второй двигатель осуществляет прямой цикл, т.е. производит работу $L_ц''$, за счет отбора из горячего источника теплоты Q_1'' и передачи холодному источнику теплоты Q_2''. Одновременно с этим между теми же источниками теплоты первый двигатель осуществляет обратный цикл, т.е. за счет подвода от какого-либо внешнего источника работы $L_ц'$ отбирает из холод-

[1)] Эта теорема была сформулирована и доказана С. Карно в его работе «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», опубликованной в 1824 г. (т.е. до того, как был сформулирован и стал общепризнанным закон эквивалентности теплоты и работы). В этой работе Карно строил свои рассуждения на основе общепринятой в то время теории теплорода. Однако это никак не влияет на общность результатов, полученных Карно.

ного источника теплоту Q_2' и передает горячему источнику теплоту $Q_1' = L_ц' + Q_2'$. Схема этих циклов, осуществляемых между одними и теми же источниками теплоты, приведена на рис. 3.10. Если задано количество рабочего тела, участвующего в цикле в одном из этих двигателей, то всегда можно подобрать количество рабочего тела в другом двигателе таким образом, чтобы $Q_1' = Q_1''$. Понятно, что термический КПД не зависит от количества рабочего тела, участвующего в цикле, — он будет одинаков и для цикла, в котором участвует 1 кг рабочего тела, и для цикла, в котором участвуют 1000 кг этого рабочего тела.

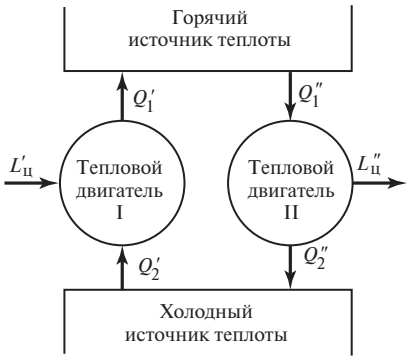


Рис. 3.10

Работа, подводимая к рабочему телу извне в цикле первого двигателя, в соответствии с (3.10) равна:

$$L_ц' = \eta_т' Q_1' ; \tag{3.39}$$

работа, производимая в цикле второго двигателя,

$$L_ц'' = \eta_т'' Q_1'' . \tag{3.39а}$$

Поскольку, как мы условились, $\eta_т'' > \eta_т'$, а $Q_1'' = Q_1'$, то, следовательно, $L_ц'' > L_ц'$, или, что то же самое,

$$L_ц'' - L_ц' = \Delta L ; \tag{3.40}$$

здесь ΔL — превышение работы, получаемой в цикле второго двигателя, над работой, подводимой извне в цикле первого двигателя.

Из сравнения выражений для термического КПД цикла первого и второго двигателей

$$\eta_т' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} , \tag{3.41}$$

$$\eta_т'' = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} \tag{3.41а}$$

с учетом неравенства (3.38) получаем:

$$\frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} . \tag{3.42}$$

Поскольку $Q_1'' = Q_1'$, имеем из (3.42) $Q_1'' - Q_2'' > Q_1' - Q_2'$ и далее

$$Q_2' > Q_2'' . \tag{3.43}$$

Следовательно, в обратном цикле от холодного источника отбирается большее количество теплоты, чем то, которое поступает в холодный источник в результате осуществления прямого цикла. Что же касается горячего источника, то, поскольку $Q_1'' = Q_1'$, количество энергии, запасенной в горячем источнике, при этом не изменяется. Таким образом, мы приходим к выводу, что в резуль-

тате осуществления двух рассматриваемых обратимых циклов, прямого и обратного, отбирается теплота от холодного источника $\Delta Q = Q_2' - Q_2''$ и при этом производится работа $\Delta L = L_{\text{ц}}'' - L_{\text{ц}}'$, эквивалентная этому количеству теплоты [1)], тогда как никаких изменений в тепловом состоянии горячего источника не происходит.

Этот вывод противоречит второму закону термодинамики в формулировке Планка. Следовательно, неверна исходная предпосылка о том, что величины термических КПД рассматриваемых обратимых циклов с разными рабочими телами, осуществляемых между одними и теми же двумя источниками теплоты, различны. Таким образом, теорема Карно доказана.

Эта теорема справедлива для о б р а т и м ы х циклов, осуществляемых между д в у м я источниками теплоты.

Заключение, доказывающее неправильность сделанного предположения о неравенстве величин $\eta_{\text{т}}$ для двух рассматриваемых циклов, может быть получено и другим способом.

Подберем количества рабочего тела в первом и втором двигателях таким образом, чтобы работа, производимая вторым двигателем в прямом цикле, была равна работе, потребляемой первым двигателем, осуществляющим обратный цикл:

$$L_{\text{ц}}' = L_{\text{ц}}'', \tag{3.44}$$

или, что то же самое,

$$Q_1' - Q_2' = Q_1'' - Q_2''. \tag{3.44а}$$

Если это так, то очевидно, что первый двигатель может получать работу, необходимую для осуществления обратного процесса, не от какого-либо внешнего источника работы, а непосредственно от второго двигателя, производящего такое же количество работы, какое расходует первый двигатель.

Поскольку в соответствии с (3.41)

$$\eta_{\text{т}}' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = \frac{L_{\text{ц}}'}{Q_1'}$$

и в соответствии с (3.41а)

$$\eta_{\text{т}}'' = \frac{Q_1'' - Q_2''}{Q_1''} = \frac{L_{\text{ц}}''}{Q_1''},$$

с учетом (3.44) получаем из (3.38):

$$Q_1'' < Q_1', \tag{3.45}$$

т.е. в горячий источник при осуществлении обратного цикла поступает большее количество теплоты, чем отбирается от него в прямом цикле:

$$\Delta Q_1 = Q_1' - Q_1''. \tag{3.46}$$

[1)] Поскольку $L_{\text{ц}}' = Q_1' - Q_2'$ и $L_{\text{ц}}'' = Q_1'' - Q_2''$, из (3.40) следует, что $\Delta L = (Q_1'' - Q_1') - (Q_2'' - Q_2')$. С учетом того, что $Q_1'' = Q_1'$ получаем $\Delta L = Q_2' - Q_1'$, т.е. действительно $\Delta L = \Delta Q$.

С учетом этого неравенства из (3.44а) следует: $Q_2' > Q_2''$, т.е. из холодного источника при осуществлении обратного цикла отбирается большее количество теплоты, чем поступает в него в прямом цикле:

$$\Delta Q_2 = Q_2' - Q_2''. \tag{3.47}$$

Из (3.44а) имеем:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2. \tag{3.48}$$

Таким образом, мы пришли к выводу о том, что при осуществлении двух рассмотренных обратимых циклов (прямого и обратного) теплота без затраты работы (поскольку $L_{\text{ц}}' = L_{\text{ц}}''$) переходит от менее нагретого тела (холодный источник) к более нагретому (горячий источник). Этот вывод также неправилен, так как он противоречит второму закону термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Итак, в соответствии с теоремой Карно *термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, не зависит от свойств рабочего тела, используемого в этом цикле*. Следовательно, все выводы, которые были сделаны нами ранее на основе анализа обратимого цикла Карно, осуществляемого при помощи идеального газа с постоянной теплоемкостью, справедливы для обратимого цикла Карно с любым рабочим телом. В частности, к любому обратимому циклу Карно применимо полученное ранее выражение (3.32) для термического КПД цикла:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

3.5. Термодинамическая шкала температур

Для измерения температуры применяются приборы, основанные на определении тех или иных физических свойств вещества, изменяющихся с изменением температуры. Эти приборы градуируются в соответствии с принятой температурной шкалой. Однако при установлении той или иной температурной шкалы возникают принципиальные трудности, связанные с тем, что свойства каждого вещества по-разному изменяются в одном и том же интервале температур. Например, конструкция многих термометров основана на явлении расширения жидкости при увеличении температуры; таковы хорошо известные термометры с ртутным или спиртовым столбиком, длина которого увеличивается с ростом температуры. Но значения температурного коэффициента расширения даже для одной и той же жидкости различны при различных температурах, что создает сложности при установлении температурной шкалы.

В 1742 г. шведский физик А. Цельсий предложил приписать точке плавления льда температуру 0°, а точке кипения воды 100°, а интервал между ними разделить на сто равных частей [1)]. Однако если разделить на сто равных частей столбик ртути между точками плавления льда и кипения воды, то, учитывая зависимость коэффициента расширения ртути от температуры, выясним, что одно и то же приращение длины столбика ртути будет соответствовать различным приращениям температур. Цена деления равномерной шкалы, построенной по различным термометрическим жидкостям, будет различной. Если, например, заполнить термометр водой, то при нагреве такого термометра от точки плавления льда можно увидеть удивительную картину: вместо того чтобы с повышением

[1)] Сам А. Цельсий точке плавления льда приписал значение 100°, а точке кипения воды 0°; впоследствии эти значения были изменены на принятые ныне.

температуры перемещаться вверх, столбик воды начнет опускаться вниз ниже уровня, соответствующего точке плавления льда. Оказывается, плотность воды при атмосферном давлении имеет максимальное значение при температуре 3,98 °С. Следовательно, при нагреве от 0 до 3,98 °С объем воды будет уменьшаться (а значит, будет опускаться столбик водяного термометра).

В прошлом температурные шкалы устанавливались по различным термометрическим веществам, но затем было определено, что одним из наиболее удобных термометрических веществ является идеальный газ. В самом деле, уравнение Клапейрона (1.23) позволяет определить температуру с помощью соотношения

$$T = \frac{pv}{R}.$$

Если, например, измерить давление газа[1], близкого по свойствам к идеальному, заключенного в сосуде постоянного объема (v = const), то таким образом можно установить температурную шкалу (так называемая *идеально-газовая шкала*). Преимущество этой шкалы состоит в том, что давление идеального газа при v = const линейно изменяется с температурой[2]. Поскольку, как было отмечено в § 1.3, реальный газ даже при невысоких давлениях по своим свойствам несколько отличается от идеального газа, то реализация идеально-газовой шкалы тоже оказывается связанной с рядом трудностей.

Второй закон термодинамики позволяет установить температурную шкалу, не зависящую от свойств термометрического вещества. В самом деле, на основании теоремы Карно о независимости термического КПД обратимого цикла Карно от свойств рабочего тела можно утверждать, что термический КПД цикла зависит только от температур горячего и холодного источников:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \qquad (3.49)$$

где ϑ_1 и ϑ_2 — температуры соответственно горячего и холодного источников.

Из (3.49) следует:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2). \qquad (3.50)$$

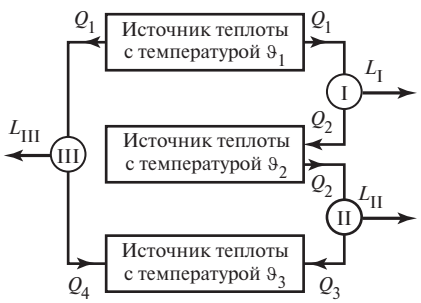


Рис. 3.11

Рассмотрим три тепловых источника, имеющих температуры соответственно ϑ_1, ϑ_2 и ϑ_3 при условии $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$. Предположим, что между этими источниками осуществляются следующие обратимые циклы Карно: цикл I между источниками с температурами ϑ_1 и ϑ_2; цикл II между источниками с температурами ϑ_2 и ϑ_3; цикл III между источниками с температурами ϑ_1 и ϑ_3 (рис. 3.11).

[1] Поскольку уравнение Клапейрона использовано для определения идеально-газовой температурной шкалы, для того чтобы определить, является ли данный газ близким к идеальному, следует воспользоваться иным, не связанным с уравнением Клапейрона признаком идеального газа. Таким признаком является, например, установленная в гл. 2 независимость внутренней энергии идеального газа от объема (закон Джоуля).

[2] Цена градуса в идеально-газовой шкале может быть выбрана любой — свойства шкалы от этого не изменяются, т.е. идеально-газовая шкала может быть и стоградусной шкалой Цельсия, и шкалой Фаренгейта, и шкалой Реомюра, и шкалой Ренкина, и любой другой равномерной (линейной) шкалой.

В цикле I из источника с температурой ϑ_1 (горячий источник в этом цикле) отбирается теплота Q_1, а источнику с температурой ϑ_2 (холодный источник в этом цикле) передается теплота Q_2. В цикле II отбирается из источника с температурой ϑ_2 (для цикла II этот источник будет уже играть роль горячего источника) то же самое количество теплоты Q_2, которое этот источник получит в результате осуществления цикла I; теплоту, передаваемую источнику с температурой ϑ_3 (холодный источник в этом цикле), обозначим Q_3. Наконец, в цикле III из горячего источника с температурой ϑ_1 отбирается та же, что и в цикле I, теплота Q_1; теплоту, передаваемую в этом цикле холодному источнику с температурой ϑ_3, обозначим Q_4. По аналогии с (3.50) имеем:

для цикла I

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2); \tag{3.51}$$

для цикла II

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\vartheta_2, \vartheta_3); \tag{3.52}$$

для цикла III

$$\frac{Q_1}{Q_4} = f(\vartheta_1, \vartheta_3). \tag{3.53}$$

Совместно осуществляемые циклы I и II можно рассматривать как комбинированный обратимый цикл, осуществляемый между теми же, что и для цикла III, источниками теплоты с температурами ϑ_1 и ϑ_3. Термический КПД этого цикла, очевидно, равен:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{I-II}} = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1}. \tag{3.54}$$

В свою очередь термический КПД цикла III равен:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{III}} = \frac{Q_1 - Q_4}{Q_1}. \tag{3.55}$$

В § 3.6 показано, что термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого между двумя источниками теплоты, равен термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между теми же источниками теплоты.

Из этого следует, что термический КПД рассмотренного комбинированного обратимого цикла равен термическому КПД обратимого цикла III. Но, как видно из (3.54) и (3.55), это возможно лишь в том случае, когда

$$Q_3 = Q_4. \tag{3.56}$$

Деля (3.53) на (3.52) и учитывая при этом условие (3.56), получаем:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}. \tag{3.57}$$

В то же время в соответствии с (3.50) $Q_1/Q_2 = f(\vartheta_1, \vartheta_2)$. Из сравнения этого выражения и уравнения (3.57) видно, что

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)},$$

но это возможно только при

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\psi(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_2)},$$

т.е. значения функций $\psi(\vartheta_1)$ и $\psi(\vartheta_2)$ не должны зависеть от температуры ϑ_3.

Следовательно,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)}$$

и выражение (3.41) для термического КПД обратимого цикла Карно может быть записано в следующем виде:

$$\eta_т = 1 - \frac{\psi(\vartheta_2)}{\psi(\vartheta_1)}. \tag{3.58}$$

Для обратимого цикла Карно, осуществляемого в бесконечно малом интервале температур, т.е. при $\vartheta_1 = \vartheta_2 + d\vartheta$, уравнение (3.58) принимает вид:

$$\eta_т = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi(\vartheta_1) - \psi(\vartheta_1 - d\vartheta)}{\psi(\vartheta_1)}. \tag{3.59}$$

Разложим $\psi(\vartheta_1 - d\vartheta)$ в ряд Тейлора:

$$\psi(\vartheta_1 - d\vartheta) = \psi(\vartheta_1) - \psi'(\vartheta_1)\, d\vartheta + \frac{\psi''(\vartheta_1)}{2} d\vartheta^2 - \ldots \tag{3.60}$$

Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, из (3.59) получаем:

$$\eta_т = \frac{dQ}{Q} = \frac{\psi'(\vartheta_1)}{\psi(\vartheta_1)}\, d\vartheta. \tag{3.61}$$

Поскольку температура ϑ_1 выбирается совершенно произвольно, будем в дальнейшем обозначать ее просто ϑ.

Введем также следующее обозначение:

$$\frac{\psi'(\vartheta)}{\psi(\vartheta)} = F(\vartheta). \tag{3.62}$$

С учетом (3.62) получим из (3.61) для обратимого цикла Карно, осуществляемого в бесконечно малом интервале температур:

$$\eta_т = \frac{dQ}{Q} = F(\vartheta)\, d\vartheta. \tag{3.63}$$

Это дифференциальное уравнение однозначно связывает между собой термический КПД обратимого цикла Карно и температуру ϑ. Температура ϑ, определяемая из соотношения (3.63) по значению $\eta_т$ обратимого цикла Карно, носит название *термодинамической температуры*. Поскольку значение $\eta_т$ для обратимого цикла Карно не зависит от свойств рабочего тела, следовательно, и термодинамическая температура ϑ, определяемая по $\eta_т$, также не зависит от свойств рабочего тела (термометрического вещества).

Интегрируя уравнение (3.63), получаем:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} F(\vartheta)\, d\vartheta, \tag{3.64}$$

где ϑ_0 — некоторая постоянная температура, а Q_0 — соответствующее этой температуре значение Q.

Из уравнения (3.64) следует, что, пользуясь термическим КПД обратимого двигателя, работающего по циклу Карно[1)], можно ввести произвольное число термодинамических температурных шкал в соответствии с выбором функции $F(\vartheta)$ и некоторой определенной температуры ϑ_0, приписываемой выбранному тепловому состоянию.

Кельвин предложил выбрать $F(\vartheta)$ таким образом, чтобы температурные интервалы шкалы были пропорциональны приращениям $\eta_т$; как видно из (3.63), в этом случае функцию $F(\vartheta)$ следует положить равной некоторой постоянной величине

$$F(\vartheta) = b. \tag{3.65}$$

С учетом этого получаем из (3.64):

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = b(\vartheta - \vartheta_0). \tag{3.66}$$

Выберем теперь некоторые термодинамические температуры ϑ_1 и ϑ_2, которым соответствуют величины Q_1 и Q_2 в уравнении (3.66):

$$\ln \frac{Q_1}{Q_0} = b(\vartheta_1 - \vartheta_0); \tag{3.67}$$

$$\ln \frac{Q_2}{Q_0} = b(\vartheta_2 - \vartheta_0). \tag{3.68}$$

Пусть разность температур $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ будет равна точно выбранному интервалу температур $n°$, т.е.

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = n° \tag{3.69}$$

(например, разность между температурой кипения воды и температурой таяния льда).

Вычитая (3.68) из (3.67), получаем:

$$\ln \frac{Q_1}{Q_2} = b(\vartheta_1 - \vartheta_2), \tag{3.70}$$

отсюда с учетом (3.69)

$$b = \frac{\ln \dfrac{Q_1}{Q_2}}{n°}. \tag{3.71}$$

Подставляя значение b в уравнение (3.66), получаем для термодинамической температуры ϑ:

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\ln \dfrac{Q}{Q_0}}{\ln \dfrac{Q_1}{Q_2}}\, n°. \tag{3.72}$$

[1)] Очевидно, что фигурирующая в (3.64) величина Q/Q_0 связана с термическим КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между температурами ϑ и ϑ_0, следующим образом: по определению

$$\eta_т = \frac{Q - Q_0}{Q},$$

отсюда

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{1 - \eta_т}.$$

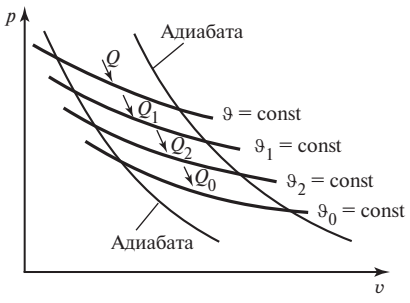


Рис. 3.12

Количества теплоты Q, Q_0, Q_1 и Q_2 представляют собой теплоты изотермического расширения любого рабочего вещества между двумя произвольными адиабатами обратимого цикла Карно (рис. 3.12). Иными словами, для обратимого цикла Карно, осуществляемого в интервале температур ϑ—ϑ_0, величина Q — теплота, подводимая к рабочему телу от горячего источника при температуре ϑ, а величина Q_0 — теплота, отводимая от рабочего тела к холодному источнику при температуре ϑ_0. Аналогично Q_1 и Q_2 — подводимая и отводимая теплота в обратимом цикле Карно, осуществляемом в интервале температур ϑ_1— ϑ_2. Значения Q_1, Q_2, Q_0 и Q, вообще говоря, могут быть определены экспериментально. Зная Q_1, Q_2, Q_0 и Q, можно для любого текущего значения Q с помощью уравнения (3.72) определить значение ϑ по этой шкале.

Термодинамическая температурная шкала, определяемая уравнением (3.72), носит название л о г а р и ф м и ч е с к о й ш к а л ы.

Если при оценке величины градуса такой шкалы требуется иметь 100° в основном интервале от точки таяния льда до точки кипения воды, то следует принять температуру ϑ_1 равной температуре таяния льда и ϑ_2 — равной температуре кипения воды, а разность этих температур считать равной 100°:

$$n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ.$$

Что касается выбора постоянной величины ϑ_0, то Кельвин положил $\vartheta_0 = 0$, т.е. принял эту температуру также равной температуре таяния льда. Таким образом, соотношение (3.72) для температуры приобретает следующий вид:

$$\vartheta = \frac{\ln \dfrac{Q}{Q_0}}{\ln \dfrac{Q_1}{Q_2}} \, 100 \, . \qquad (3.73)$$

Очевидно, что при температуре $\vartheta < \vartheta_0$ имеем $Q < Q_0$; значит, величина $\ln (Q/Q_0)$, а следовательно, и ϑ становятся отрицательной. При $Q \to 0$ температура $\vartheta \to -\infty$; при $Q \to \infty$ соответственно $\vartheta \to \infty$.

Таким образом, по логарифмической шкале температура (обозначаемая $^\circ L$) может изменяться в следующих пределах:

$$-\infty < \vartheta^\circ L < \infty. \qquad (3.74)$$

Для характеристики логарифмической термодинамической шкалы в табл. 3.1 приведен переход от широко распространенной обычной равномерной термодинамической температурной шкалы (она подробно описана ниже) к логарифмической шкале. Как видно из этой таблицы, численно логарифмическая шкала

Т а б л и ц а 3.1. **Переход от абсолютной термодинамической температурной шкалы к логарифмической термодинамической шкале**

ϑ, К	ϑ, $^\circ L$	ϑ, К	ϑ, $^\circ L$	ϑ, К	ϑ, $^\circ L$
∞	∞	373,15	100	0,1	–2536
1 000 000	2630	273,15	0	0,01	–3274
100 000	1892	100	–322	0,001	–4012
10 000	1154	10	–1060	0	$-\infty$
1000	416	1	–1798		

совершенно не соответствует давно принятой обычной шкале, поэтому она не получила распространения.

Термодинамическая шкала Кельвина. Значительно более удобная термодинамическая шкала может быть получена при выборе температурной функции $F(\vartheta)$ в виде

$$F(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta + \vartheta_0}, \tag{3.75}$$

где ϑ_0 — некоторая постоянная температура.

Подставляя эту функцию в уравнение (3.64) и интегрируя, получаем:

$$\ln \frac{Q}{Q_0} = \ln \frac{\vartheta + \vartheta_0}{2\vartheta_0}, \tag{3.76}$$

отсюда

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\vartheta + \vartheta_0}{2\vartheta_0}. \tag{3.77}$$

Из этого соотношения следует:

$$\vartheta = 2\vartheta_0 \frac{Q}{Q_0} - \vartheta_0, \tag{3.78}$$

или, что то же самое,

$$\vartheta = \frac{2\vartheta_0(Q - Q_0)}{Q_0} + \vartheta_0. \tag{3.79}$$

Для температур ϑ_1 и ϑ_2, которым соответствуют теплоты Q_1 и Q_2, получаем из (3.77)[1)]:

$$Q_1 = Q_0 \frac{\vartheta_1 + \vartheta_0}{2\vartheta_0}; \tag{3.80}$$

$$Q_2 = Q_0 \frac{\vartheta_2 + \vartheta_0}{2\vartheta_0}. \tag{3.81}$$

Вычитая (3.81) из (3.80), имеем:

$$Q_1 - Q_2 = \frac{Q_0(\vartheta_1 - \vartheta_0)}{2\vartheta_0}. \tag{3.82}$$

Пусть, как и прежде, разность температур $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ будет равна точно выбранному интервалу температур $n°$, т.е. $\vartheta_1 - \vartheta_2 = n°$. Тогда из (3.82) следует:

$$\frac{2\vartheta_0}{Q_0} = \frac{n°}{Q_1 - Q_2}. \tag{3.83}$$

Подставляя эту величину в (3.79), получаем для термодинамической температуры ϑ:

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{Q - Q_0}{Q_1 - Q_2} n°. \tag{3.84}$$

Термодинамическая шкала, определяемая уравнением (3.84), носит название термодинамической шкалы Кельвина.

[1)] Смысл величин Q, Q_0, Q_1 и Q_2, разумеется, тот же, что и в случае логарифмической шкалы.

Из выражения для термического КПД цикла Карно, осуществляемого в интервале температур ϑ — ϑ_0,

$$\eta_т = \frac{Q - Q_0}{Q}\ , \tag{3.85}$$

следует, что своего максимального значения ($\eta_т = 1$) термический КПД цикла Карно достигает в том случае, когда теплота, передаваемая холодному источнику (Q_0), будет равна нулю. Поскольку термический КПД цикла не может быть больше единицы [1)], теплота, передаваемая холодному источнику в обратимом цикле Карно, не может иметь значения $Q_0 < 0$. Следовательно, в природе не существует изотермы, лежащей ниже изотермы ϑ_0, соответствующей теплоте $Q_0 = 0$. Температуру, соответствующую этой изотерме, называют температурой абсолютного нуля:

$$\vartheta_0 = 0. \tag{3.86}$$

Величине ϑ_0 можно приписывать любые положительные значения, тогда как значения $\vartheta_0 < 0$ в соответствии со сказанным выше лишены физического смысла.

Если положить $\vartheta_0 = 0$, то уравнение (3.84) примет вид:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2}\, n^\circ . \tag{3.87}$$

Приняв, как и ранее, $n^\circ = \vartheta_1 - \vartheta_2 = 100^\circ$, из (3.87) получим:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_1 - Q_2}\, 100^\circ . \tag{3.88}$$

Термодинамическую шкалу Кельвина, определяемую этим уравнением, называют абсолютной термодинамической шкалой (шкалой Кельвина, К).

Из (3.88) очевидно, что

$$\vartheta_2 = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}\, 100^\circ . \tag{3.89}$$

Из (3.88) и (3.89) получаем, К:

$$\vartheta = \frac{Q}{Q_2}\, \vartheta_2, \tag{3.90}$$

т.е. для того чтобы определить (измерить) любую температуру ϑ по абсолютной шкале, надо знать значение ϑ_2, т.е. экспериментально определить, насколько ϑ_2 отстоит от температуры абсолютного нуля, $\vartheta_0 = 0$ К.

Как показывает эксперимент, точка таяния льда ϑ_2 оказывается равной [2)] 273,15 К.

Температуру по абсолютной термодинамической шкале будем в дальнейшем обозначать T. Как следует из изложенного выше, величина T может быть положительной или равной нулю.

[1)] Это означало бы нарушение первого закона термодинамики.

[2)] Можно показать, что если заранее задан интервал $n^\circ = 100^\circ$, то температура ϑ_2 не может выбираться произвольно. Наоборот, если заранее приписать произвольное значение температуре ϑ_2, то интервал температур ϑ_1 — ϑ_2 вовсе не будет равен 100°.

Подобно абсолютной шкале легко определить 100-градусную термодинамическую шкалу (шкала Цельсия, °С): если положим, что $\vartheta_0 = \vartheta_2 = 0$, то (поскольку в этом случае $Q_0 = Q_2$) из уравнения (3.84) получим:

$$\vartheta, \text{°C} = \frac{Q - Q_2}{Q_1 - Q_2} 100\,\text{°}. \tag{3.91}$$

Если $\vartheta = \vartheta_1$, то в этом уравнении $Q = Q_1$ и $\vartheta = 100$ °С, как и следовало ожидать (поскольку интервал между ϑ_1 и ϑ_2 по условию разбит на сто градусов).

Из сказанного выше очевидно, что ϑ °С = ϑ К — 273,15.

Температуру, определяемую в градусах Цельсия, будем обозначать t.

Сопоставление термодинамической и идеально-газовой шкал. Сравним теперь температуру по термодинамической шкале, определяемую соотношением (3.88), с температурой по идеально-газовой шкале. Обозначая в дальнейших рассуждениях температуру по идеально-газовой шкале через T^*, имеем в соответствии с уравнением Клапейрона (которое, как отмечено выше, служит для определения идеально-газовой температурной шкалы):

$$pv = RT^*. \tag{3.92}$$

С другой стороны, используя термодинамическую температуру T, можно записать для идеального газа:

$$pv = f(T). \tag{3.93}$$

В соответствии с уравнением (2.34) имеем для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Ниже, в гл. 4, будет выведено следующее дифференциальное уравнение:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p;$$

пока читателю придется принять это уравнение на веру.

С учетом (2.34) получаем отсюда, что для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}. \tag{3.94}$$

Дифференцируя уравнение (3.93) по температуре при условии v = const, получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v = \frac{\mathrm{d}f(T)}{\mathrm{d}T}; \tag{3.95}$$

подставляя сюда значение $(\partial p/\partial T)_v$ из уравнения (3.94), имеем:

$$pv = T\frac{\mathrm{d}f(T)}{\mathrm{d}T}. \tag{3.96}$$

Сравнивая уравнения (3.93) и (3.96), получаем:

$$f(T) = T\frac{\mathrm{d}f(T)}{\mathrm{d}T}.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение, получаем

$$\ln f(T) = \ln T + \text{const}, \tag{3.97}$$

откуда

$$f(T) = \chi T, \tag{3.98}$$

где χ — некоторая постоянная.

Найдем теперь значение постоянной χ. Подставляя значение $f(T)$ из уравнения (3.98) в уравнение (3.93), получаем для идеального газа:

$$pv = \chi T. \tag{3.99}$$

Это соотношение представляет собой уравнение состояния идеального газа, в котором фигурирует температура по термодинамической шкале.

С другой стороны [см. (3.92)], то же самое уравнение состояния, но с использованием температуры по идеально-газовой шкале имеет вид:

$$pv = RT^*.$$

Из (3.92) и (3.99) очевидно, что

$$T^* = \frac{\chi}{R}\, T. \tag{3.100}$$

В соответствии с этим соотношением для двух основных температур — таяния льда и кипения воды — имеем:

$$T^*_{\text{пл}} = \frac{\chi}{R}\, T_{\text{пл}}; \tag{3.101}$$

$$T^*_{\text{кип}} = \frac{\chi}{R}\, T_{\text{кип}}. \tag{3.102}$$

По обеим шкалам в соответствии с выбранным нами условием

$$T^*_{\text{кип}} - T^*_{\text{пл}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}} = 100. \tag{3.103}$$

Из (3.101) и (3.102) следует:

$$T^*_{\text{кип}} - T^*_{\text{пл}} = \frac{\chi}{R}\,(T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}). \tag{3.104}$$

Сравнивая (3.103) и (3.104), видим, что

$$\frac{\chi}{R} = 1 \tag{3.105}$$

и, таким образом,

$$T^* = T, \tag{3.106}$$

т.е. *температура, измеренная по идеально-газовой шкале, совпадает с абсолютной термодинамической температурой*, измеряемой по шкале, которая определяется уравнением (3.88)[1)].

Этот вывод имеет большое значение: очевидно, что все соотношения, полученные ранее для температур, измеряемых по идеально-газовой шкале, будут справедливы и для термодинамических температур. Поэтому будем обозначать термодинамическую температуру тем же символом T, который до сих пор применялся для обозначения идеально-газовой температуры. При этом следует иметь в виду, что всюду в дальнейшем мы будем пользоваться только термодинамической температурой (хотя обозначение и сохраняется прежним). Как увидим

[1)] Температуру в идеально-газовой шкале можно отсчитывать не только в градусах Цельсия или в Кельвинах, но и в других единицах: свойства шкалы не изменяются с изменением цены деления шкалы. В отдельных странах находят применение шкалы Фаренгейта (°Ф), Ренкина (°Ra) и Реомюра (°R), уже упоминавшиеся в § 1.1; эти шкалы различаются только выбором вида функций. Переход от одной шкалы к другой производится обычным математическим пересчетом. В отличие от шкалы Цельсия у шкал Фаренгейта и Реомюра интервал от точки таяния льда до точки кипения воды делится не на 100 частей, а соответственно на 180 и 80 частей. Кроме того, точка таяния льда по шкале Фаренгейта соответствует температуре 32 °Ф. Шкала Ренкина является абсолютной шкалой, подобной шкале Кельвина; значения температуры по шкале Ренкина равны 9/5 значений температуры по шкале Кельвина. Таким образом, основной температурный интервал по шкале Ренкина, так же как и по шкале Фаренгейта, делится на 180 частей. Соотношения для пересчета значений температуры по шкале Фаренгейта, Ренкина и Реомюра в значения по шкале Цельсия и обратно приведены в табл. 1.1.

ниже, именно термодинамическая температура фигурирует в так называемом объединенном уравнении первого и второго законов термодинамики и во всех соотношениях, основанных на этом уравнении.

Подчеркнем еще раз, что хотя численно термодинамическая и идеально-газовая шкалы, как показано, абсолютно идентичны, с качественной точки зрения между ними существует принципиальная разница: *термодинамическая шкала является единственной температурной шкалой, не зависящей от свойств термометрического вещества в отличие от всех других шкал, в том числе и от идеально-газовой*.

Точное воспроизведение термодинамической температурной шкалы, так же как и точное воспроизведение идеально-газовой шкалы, сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями.

Осуществление термодинамической шкалы непосредственно по уравнению (3.90) или (3.91) практически было бы неточным, поскольку измерение термодинамической температуры сводилось бы к измерениям количества теплоты, подводимой или отводимой в изотермических процессах; такие измерения — операция весьма неточная.

Термодинамическую температурную шкалу можно в принципе осуществить и другими способами, используя для этого различные термодинамические закономерности.

В частности, для интервала температур от 3 до 1235 К используется метод газового термометра (т.е. осуществление идеально-газовой шкалы, идентичной термодинамической шкале). Для температур ниже 3 и выше 1235 К (точка затвердевания серебра) используются другие методы, рассмотрение которых не входит в задачи этой книги.

Международные практические температурные шкалы. Измерение термодинамической температуры каждым из этих методов связано с многими трудностями. В самом деле, например, газовые термометры, используемые для измерения температуры по идеально-газовой шкале, представляют собой громоздкие[1)], сложные устройства, крайне неудобные для использования в экспериментальной практике, тем более что, как уже отмечалось выше, в показания таких термометров нужно вносить многочисленные поправки на неидеальность газа и др. В связи с этими трудностями VII Международная конференция мер и весов в 1927 г. приняла легко реализуемую в практике экспериментальных исследований так называемую международную практическую шкалу температур (МПТШ-27).

По сути дела, любая практическая температурная шкала представляет собой совокупность так называемых реперных точек (т.е. легко реализуемых состояний того или иного вещества, температура которых точно известна) и интерполяционных формул, дающих значение температуры по показанию термометра. Так, для обычной равномерной стоградусной шкалы ртутного стеклянного термометра используются две реперные точки — точка плавления льда (0 °С) и точка кипения воды (100 °С); интерполяционная формула, связывающая высоту столбика ртути в этом термометре с измеряемой температурой, весьма проста:

$$z_t = z_0(1 + At);$$

здесь z_0 и z_t — высота столбика ртути соответственно при 0 °С и при измеряемой температуре t. Это уравнение имеет два постоянных коэффициента — z_0 и A. Для определения этих коэффициентов и нужны реперные точки; число реперных точек, необходимых для установления той или иной практической шкалы, определяется именно числом коэффициентов используемой интерполяционной формулы. В частности, для упоминавшейся равномерной стоградусной шкалы ртутного термометра постоянная z_0 определяется по реперной точке 0 °С, а постоянная A, как нетрудно установить

[1)] Для того чтобы газ, используемый в таком термометре, реальный по своим свойствам, был возможно ближе к идеальному, его давление должно быть весьма малым и, следовательно, его удельный объем — весьма большим.

из приведенного выше соотношения $z_t = f(t)$, определяется по известным величинам z_0 и z_{100} (высота столбика в реперной точке 100 °С) следующим образом:

$$A = \frac{z_{100} - z_0}{100 z_0}.$$

В качестве реперных точек при построении различных температурных шкал использовались или используются (помимо упомянутых выше точек плавления льда и кипения воды при атмосферном давлении), например, так называемые тройные точки воды, неона, кислорода, аргона, ртути, точки затвердевания индия, олова, цинка, алюминия, серебра, золота и др. Численные значения температуры, соответствующие каждой реперной точке, строго установлены с помощью газового термометра (как уже отмечалось ранее, термодинамическая температурная шкала — это было показано еще Кельвином — нуждается в одной реперной точке).

Международная практическая температурная шкала, принятая в 1927 г., как указывалось выше, была весьма удобна в экспериментальной практике. В частности, в интервале температур от –182,97 °С (точка кипения жидкого кислорода при атмосферном давлении) до 660 °С эта шкала была основана на показаниях стандартного платинового термометра сопротивления[1)]. Международная температурная шкала была построена так (т.е. эмпирические уравнения для температурной зависимости электрического сопротивления платинового термометра были подобраны таким образом[2)]), чтобы она возможно более точно совпадала со стоградусной термодинамической шкалой (на уровне достигнутой к тому времени точности измерений с помощью газового термометра).

Многолетние тщательные исследования и развитие соответствующей измерительной техники позволили метрологам повысить точность экспериментального осуществления термодинамической температурной шкалы и на этой основе установить значения отклонений международной температурной шкалы ($T_{\text{межд}}$) от термодинамической температурной шкалы (T). В частности, в 1948 г. на IX Генеральной конференции мер и весов, принявшей новую международную температурную шкалу (МПТШ-48), было согласовано эмпирическое уравнение, дающее связь между температурами, измеренными по международной шкале, в виде $T - T_{\text{межд}} = f(T_{\text{межд}})$.

В последние десятилетия значения этих отклонений были несколько уточнены по сравнению с результатами, даваемыми упомянутым уравнением. В настоящее время действующей является Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90), принятая Международным комитетом мер и весов в 1989 г. Эта шкала выбрана таким образом, чтобы температура, измеренная по этой шкале, была близка к термодинамической температуре и разности между ними оставались в пределах современной погрешности измерений.

Важно подчеркнуть, что во всех термодинамических соотношениях, как уже отмечалось, фигурирует термодинамическая температура, а во всех точных экспериментальных исследованиях температура измеряется с помощью приборов, градуированных по международной шкале. В этой связи следует отчетливо представлять себе, что если при расчете по тем или иным термодинамическим уравнениям используются экспериментальные данные, то, строго говоря, при этих расчетах в уравнения следует подставлять не экспериментально измеренную температуру (международная шкала), а термодинамическую температуру; понятно, что эта термодинамическая температура T может быть подсчитана по экспериментально измеренной температуре $T_{\text{межд}}$ с помощью соотношения $T = T_{\text{межд}} + \Delta$, где поправка Δ определяется упомянутыми выше

[1)] Как видим, свойства этой нетермодинамической шкалы опять-таки «привязаны» к свойствам конкретного термометрического вещества — платины.

[2)] В соответствии с положением о действующей в настоящее время международной температурной шкале 1990 г. эта шкала реализуется с помощью платинового термометра сопротивления в несколько ином интервале температур — от –259,347 (тройная точка водорода) до 961,78 °С (точка затвердевания серебра). При более высоких температурах международная температурная шкала основывается на законе излучения Планка. Более сложным путем реализуется температурная шкала при температурах ниже тройной точки водорода.

поправочными уравнениями. Эта поправка Δ весьма мала, поэтому в тех случаях, когда мы имеем дело с относительно (по сравнению со значением Δ) неточными экспериментальными данными (а таких случаев подавляющее большинство), можно не учитывать этой разницы между T и $T_{\text{межд}}$, поскольку ее значение будет лежать заведомо за пределами погрешности экспериментальных данных.

Однако в тех случаях, когда мы имеем дело с особо точными, прецизионными экспериментальными данными (такими, например, как наиболее точные данные по удельным объемам водяного пара, находящегося в равновесии с кипящей водой) и в особенности с точными термодинамическими расчетами, где фигурируют производные различных величин по температуре, пренебрежение разницей между T и $T_{\text{межд}}$ в расчетах по термодинамическим уравнениям может привести к погрешностям, соизмеримым с погрешностью собственно экспериментальных данных. Это важное обстоятельство всегда следует учитывать в практике термодинамических исследований (особенно в будущем, по мере повышения точности экспериментальных исследований).

В заключение следует отметить, что использование различных термодинамических закономерностей позволило разработать различные методы введения поправок к любым практическим температурным шкалам для приведения этих шкал к термодинамической шкале, т.е. для построения термодинамической шкалы по той или иной практической шкале (например, по шкале газового термометра).

3.6. Энтропия

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых важных свойств обратимых циклов.

Термический КПД обратимого цикла Карно определяется соотношением

$$\eta_{\text{т}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

а в наиболее общем виде, по определению, термический КПД любого цикла

$$\eta_{\text{т}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Отсюда следует, что для обратимого цикла Карно

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \tag{3.107}$$

или, что то же самое,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \tag{3.108}$$

В общем виде это соотношение может быть записано так:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{3.109}$$

Следует напомнить, что, как было отмечено в § 3.1 (с. 52), знак минус перед величиной Q_2 в соотношениях (3.8) и (3.9) был поставлен лишь «для наглядности». Вместе с тем и без этого понятно, что в соответствии с принятой нами системой знаков (с. 34) по отношению к рабочему телу величина Q_2 в прямом цикле всегда отрицательна, поскольку Q_2 — теплота, отводимая от рабочего тела (в обратном цикле знаки у Q_1 и Q_2 меняются местами). С учетом этого обстоятельства очевидно, что уравнение (3.109) записано в наиболее общей форме; при этом знаки у Q_1 и Q_2 всегда различны.

Последнее соотношение можно записать в виде

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 . \tag{3.110}$$

Рассмотрим произвольный обратимый цикл. Напомним, что для его осуществления необходимо иметь бесконечно большое число источников теплоты. Напомним также, что, как показано в § 3.4, любой обратимый цикл можно представить себе состоящим из множества элементарных циклов Карно (см. рис. 3.9), каждый из которых связан со своим горячим источником, от которого он получает теплоту ΔQ_1, и своим холодным источником, которому он отдает теплоту ΔQ_2. С учетом уравнения (3.109) для каждого из этих элементарных циклов (обозначим общее их число n) можно написать:

1-й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{\Delta Q_2^{(1)}}{T_2^{(1)}} = 0 ;$$

2-й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(2)}}{T_1^{(2)}} + \frac{\Delta Q_2^{(2)}}{T_2^{(2)}} = 0 ;$$

. . . . . .

n-й цикл:

$$\frac{\Delta Q_1^{(n)}}{T_1^{(n)}} + \frac{\Delta Q_2^{(n)}}{T_2^{(n)}} = 0 .$$

Суммируя эти соотношения, получаем:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} = 0 , \tag{3.111}$$

или, по аналогии с (3.110),

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = 0 . \tag{3.112}$$

В пределе, если рассматривать бесконечно малые циклы,

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} , \tag{3.113}$$

отсюда в соответствии с (3.112) получаем:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 . \tag{3.114}$$

Интеграл уравнения (3.114) носит название интеграла Клаузиуса. Уравнение (3.114) показывает, что *для любого обратимого цикла интеграл Клаузиуса равен нулю*.

Выясним свойства выражения, стоящего под интегралом. Введем для подынтегральной функции следующее обозначение:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} . \tag{3.115}$$

Тогда уравнение (3.114) примет вид:

$$\oint \mathrm{d}S = 0 . \tag{3.116}$$

Вспомним, что аналогичным свойством обладает круговой интеграл от величины $\mathrm{d}U$ (где U — внутренняя энергия), подробно рассмотренный в § 2.4, — он также равен нулю. Методом, аналогичным тому, который был использован в § 2.4, можно показать, что значение криволинейного интеграла $\int\limits_{(l)} \mathrm{d}S$, взятого по любому пути между двумя произвольными состояниями A и B (рис. 3.13), не зависит от пути, по которому осуществляется процесс, а зависит только от конечных состояний, между которыми этот процесс осуществляется.

Рассмотрим для этого два цикла, изображенных на рис. 3.14: A-a-B-c-A и A-b-B-c-A. Очевидно, что для цикла A-a-B-c-A интеграл Клаузиуса можно представить в виде суммы двух криволинейных интегралов:

$$\oint \mathrm{d}S = \int\limits_{(AaB)} \mathrm{d}S + \int\limits_{(BcA)} \mathrm{d}S, \tag{3.117}$$

аналогично для цикла A-b-B-c-A

$$\oint \mathrm{d}S = \int\limits_{(AbB)} \mathrm{d}S + \int\limits_{(BcA)} \mathrm{d}S. \tag{3.118}$$

С учетом (3.116) можно записать:

$$\int\limits_{(AaB)} \mathrm{d}S + \int\limits_{(BcA)} \mathrm{d}S = 0; \tag{3.119}$$

$$\int\limits_{(AbB)} \mathrm{d}S + \int\limits_{(BcA)} \mathrm{d}S = 0. \tag{3.120}$$

Вычитая (3.120) из (3.119), получаем:

$$\int\limits_{(AaB)} \mathrm{d}S = \int\limits_{(AbB)} \mathrm{d}S.$$

Повторяя эти рассуждения для любого другого пути осуществления процесса изменения состояния системы между A и B, получаем, разумеется, тот же результат. Отсюда очевидно, что

$$\int\limits_{(AaB)} \mathrm{d}S = \int\limits_{(AbB)} \mathrm{d}S = \ldots = \int\limits_{A}^{B} \mathrm{d}S = S_B - S_A, \tag{3.121}$$

т.е. интеграл $\int\limits_{(l)} \mathrm{d}S$ зависит только от конечных состояний, между которыми осуществляется процесс.

Таким образом, подынтегральная функция S, подобно внутренней энергии и энтальпии, является функцией состояния — она однозначно определяется параметрами состояния. Напомним также, что, как отмечено в § 2.4, дифференциал функции состояния является полным дифференциалом.

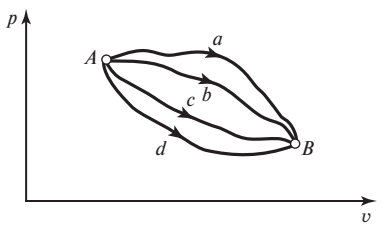


Рис. 3.13

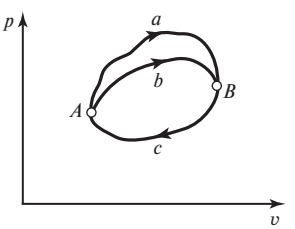


Рис. 3.14

Теплота (так же как и работа) является функцией процесса — количество теплоты, подведенной к системе (или отведенной от нее) в процессе, осуществляемом между двумя произвольными состояниями, зависит от того, по какому пути осуществляется этот процесс. Как и у всякой функции процесса, дифференциал количества теплоты dQ не является полным дифференциалом[1]. Вместе с тем из сказанного следует, что этот же дифференциал dQ, будучи умноженным на $1/T$, превращается в полный дифференциал $dS = dQ/T$. Таким образом, величина $1/T$ является интегрирующим множителем для дифференциала количества теплоты (напомним, что в математике интегрирующим множителем называют такую функцию μ, при умножении на которую величина dX, не являющаяся полным дифференциалом, обращается в полный дифференциал $dY = \mu dX$. Как известно из математики, в случае двух переменных для любого выражения, не являющегося полным дифференциалом, всегда может быть найден интегрирующий множитель).

Введенная Клаузиусом функция S носит название э н т р о п и и[2].

Энтропия является экстенсивным свойством и подобно другим экстенсивным величинам обладает свойством аддитивности. Величина

$$s = S/G, \tag{3.122}$$

называемая удельной энтропией, представляет собой энтропию единицы массы вещества.

Подобно любой другой функции состояния удельная энтропия системы может быть представлена в виде функции любых двух параметров состояния x, y:

$$s = f(x, y), \tag{3.123}$$

где в качестве x и y могут фигурировать p и v, p и T и т.д.

Методы вычисления энтропии вещества с помощью других термических величин подробно рассмотрены в гл. 4 и 6.

Как видно из определения энтропии [уравнение (3.115)], она имеет размерность единицы теплоты, деленной на единицу температуры. Наиболее употребительная единица измерения энтропии — Дж/К. Единицы измерения удельной энтропии — Дж/(кг · К), кДж/ (кг · К), иногда еще используется ккал/(кг · К) и т.д. Таким образом, размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Начало отсчета энтропии для чистого вещества и для смеси веществ, не вступающих между собой в химическую реакцию, может быть выбрано произвольно, подобно тому как произвольно выбирается начало отсчета внутренней энергии; при рассмотрении различных термодинамических процессов нас будет интересовать и з м е н е н и е э н т р о п и и в этих процессах, т.е. разность энтропии в точках начала и конца процесса, которая, естественно, никак не зависит от выбора начала отсчета энтропии.

Из соотношения (3.115) видно, что энтропия системы в различных обратимых процессах может и возрастать, и убывать: поскольку температура T всегда положительна, то из (3.115) следует, что при подводе теплоты к системе ($dQ > 0$) энтропия последней возрастает ($dS > 0$), а при отводе теплоты ($dQ < 0$) — убывает ($dS < 0$).

Из (3.115) следует, что в обратимом процессе изменения состояния тела от начального состояния *1* до конечного состояния *2* энтропия тела изменяется на

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \tag{3.124}$$

[1] Это подробно рассматривается в § 4.1.

[2] Термин энтропия (от греческого εντρεπειν — превращение) введен Клаузиусом в 1865 г.

Подсчитаем, например, изменение энтропии 10 кг воды при нагревании от T_1 = = 20 °С до T_2 = 60 °С при атмосферном давлении; теплоемкость воды в этом интервале температур в первом приближении считаем не зависящей от температуры и равной 4,19 кДж/(кг · К). Поскольку

$$\mathrm{d}Q = Gc_p\mathrm{d}T,$$

то из (3.124) получаем, вынося G и c_p за знак интеграла:

$$S_2 - S_1 = Gc_p \ln (T_2/T_1),$$

или

$$S_2 - S_1 = 10 \cdot 4{,}19 \ln \frac{60 + 273{,}15}{20 + 273,\ 15} = 5{,}40 \text{ кДж/К}.$$

Таким образом, энтропия этого количества воды в процессе нагревания возросла на 5,40 кДж/К.

Если же рассмотреть обратную задачу, т.е. задачу об изменении энтропии этого количества воды при охлаждении от T_1 = 60 °С до T_2 = 20 °С, то очевидно, что в результате вычислений получим:

$$S_2 - S_1 = -5{,}40 \text{ кДж/К};$$

на это значение уменьшается [так как $T_2 < T_1$ и, следовательно, $\ln (T_2/T_1) < 0$] энтропия 10 кг воды в процессе охлаждения.

Следует подчеркнуть, что мы рассматриваем в данном случае изменение энтропии охлаждаемой или нагреваемой воды, не интересуясь пока, как изменяется энтропия того тела, от которого вода получает (или которому отдает) эту теплоту, и как в этой связи изменяется энтропия термодинамической системы, включающей в себя рассматриваемую воду и то тело, с которым она обменивается теплотой.

Следует особо подчеркнуть одно важное обстоятельство. Понятие об энтропии введено на основе рассмотрения обратимых циклов (т.е. циклов, состоящих из обратимых процессов). Отсюда очевидно, что соотношение (3.124) позволяет подсчитать изменение энтропии только для обратимого процесса. Казалось бы, это лишает нас возможности использовать соотношение (3.124) для подсчета изменения энтропии в необратимых процессах — ведь уравнение (3.124) неприменимо для необратимого процесса. Однако положение спасает то обстоятельство, что энтропия является функцией состояния: если в каком-либо процессе система проходит несколько состояний от начального состояния *1* (характеризуемого значением энтропии S_1) до конечного состояния *2* (характеризуемого значением S_2), то независимо от того, какой — обратимый или необратимый — процесс осуществляется между этими состояниями, разность энтропий $S_2 - S_1$ одна и та же: она может быть подсчитана по «обратимому» уравнению (3.124)[1)]. Это важное обстоятельство будет неоднократно использоваться нами в дальнейшем.

***T, S*-диаграмма**. Понятие энтропии позволяет ввести чрезвычайно удобную для анализа циклов тепловых двигателей диаграмму состояний, в которой по оси абсцисс откладывают энтропию, а по оси ординат — абсолютную температуру (рис. 3.15). Изобразим в *T*, *S*-диаграмме кривую произвольного процесса I-II.

Из уравнения (3.115) следует, что в обратимом процессе

$$\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S. \qquad (3.125)$$

[1)] При том условии, конечно, что между этими состояниями можно хотя бы мысленно осуществить («придумать») обратимый процесс. Именно поэтому в дальнейшем при рассмотрении различных необратимых процессов мы будем подбирать различные обратимые схемы осуществления процессов между теми же состояниями, между которыми осуществляется необратимый процесс. Следует подчеркнуть, что обратимый процесс, переводящий систему из исходного состояния в то же, что и в случае необратимого процесса, конечное состояние, — это, как будет показано в дальнейшем, совершенно иной по сравнению с необратимым процесс, осуществляемый между этими состояниями.

Количество теплоты, подведенной к системе (или отведенной от нее) в обратимом процессе, осуществляемом между состояниями I и II, равно:

$$Q_{\text{I-II}} = \int_{S_{\text{I}}}^{S_{\text{II}}} T\,\mathrm{d}S. \tag{3.126}$$

Очевидно, что в T, S-диаграмме количество теплоты, полученной (отданной) системой в обратимом процессе, изображается площадью под кривой процесса. На рис. 3.16 в T, S-диаграмме изображен обратимый цикл теплового двигателя. Количество теплоты Q_1, подведенной к рабочему телу в цикле, изображается площадью под кривой ABC, а количество теплоты Q_2, отведенной от рабочего тела, — площадью под кривой CDA. Работа, произведенная рабочим телом в цикле, $L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2$ изображается площадью, ограниченной замкнутой кривой $ABCDA$.

T, S-диаграмма удобна тем, что в ней наглядно изображаются и количества теплоты, подводимой и отводимой в цикле, и работа, полученная в результате осуществления цикла (или затраченная, если цикл обратный). В T, S-диаграмме видно также, на каких участках цикла к рабочему телу подводится теплота и на каких отводится: процессу обратимого подвода теплоты соответствует увеличение энтропии, а процессу отвода теплоты — уменьшение.

Очевидно, что изотермический процесс в T, S-диаграмме изображается горизонтальной прямой.

Из (3.126) следует, что в изотермическом процессе I-II

$$Q_{\text{I-II}} = T(S_{\text{II}} - S_{\text{I}}).$$

Из уравнения $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/T$ очевидно, что в обратимом адиабатном процессе ($\mathrm{d}Q = 0$)

$$\mathrm{d}S = 0; \tag{3.127}$$

$$S = \text{const}. \tag{3.128}$$

Поэтому *обратимые адиабатные процессы называют также изоэнтропными, а кривую этого процесса — изоэнтропой*, изображаемой в T, S-диаграмме вертикальной прямой.

Следует заметить, что в T, S-диаграмме, как и в любой другой термодинамической диаграмме состояния, могут быть изображены лишь обратимые, равновесные процессы.

Обратимый цикл Карно изображается в T, S-диаграмме прямоугольником *1-2-3-4-1* (рис. 3.17), ограниченным изотермами *1-2* ($T_1 = \text{const}$) и *3-4* ($T_2 = \text{const}$) и обратимыми адиабатами *2-3* ($S_2 = \text{const}$) и *4-1* ($S_1 = \text{const}$).

Количество теплоты, подводимой в этом цикле к рабочему телу от горячего источника,

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) \tag{3.129}$$

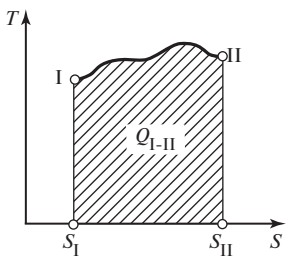


Рис. 3.15

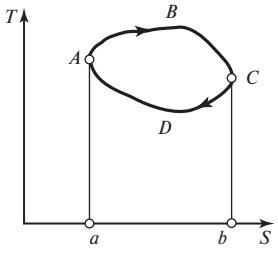


Рис. 3.16

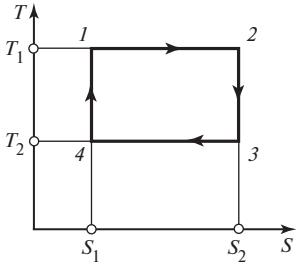


Рис. 3.17

изображается прямоугольником *1-2-S_2-S_1-1*; количество теплоты, отдаваемой холодному источнику,

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1) \tag{3.130}$$

— прямоугольником *3-S_2- S_1-4-3*, а работа цикла $L_ц = Q_1 - Q_2$ — прямоугольником *1-2-3-4-1*.

Из общего выражения для термического КПД цикла

$$\eta_т = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

получаем для обратимого цикла Карно с учетом (3.129) и (3.130):

$$\eta_т^{о.ц.К} = \frac{T_1(S_1 - S_2) - T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)},$$

или, что то же самое,

$$\eta_т^{о.ц.К} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т.е. мы получили результат, который, как и следовало ожидать, совпадает с (3.32).

Использование *T*, *S*-диаграммы позволяет легко доказать справедливость следующего утверждения: *термический КПД любого обратимого цикла, осуществляемого при числе источников теплоты больше двух, меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между заданными предельными температурами.*

Сравним произвольный обратимый цикл I с циклом Карно II, протекающим в крайнем температурном интервале цикла I (рис. 3.18).

Опишем вокруг цикла I цикл Карно *1-2-3-4*, назовем его циклом III; тогда

$$\eta_т^{II} = \eta_т^{III} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{b}{a + b + c + d + e + f}; \tag{3.131}$$

$$\eta_т^{I} = \frac{Q_1^{I} - Q_2^{I}}{Q_1^{I}} = 1 - \frac{b + e + f}{a + b + e + f}, \tag{3.132}$$

отсюда следует, что

$$\eta_т^{II} > \eta_т^{I}. \tag{3.133}$$

Таким образом, в заданном температурном интервале обратимый цикл Карно имеет термический КПД более высокий, чем любой другой обратимый цикл. Следовательно, обратимый цикл Карно является своего рода эталоном, по сравнению с которым можно определять степень эффективности того или иного цикла, осуществляемого в том же, что и цикл Карно, интервале температур. В этом и заключается особое значение цикла Карно, выделяющее его среди любых других циклов тепловых двигателей.

Чем в большей мере любой произвольный цикл заполняет прямоугольную область осуществляемого в том же температурном интервале и том же интервале энтропий обратимого цикла Карно (или, как говорят, чем выше коэффициент заполнения цикла), тем выше термический КПД этого произвольного обратимого цикла. Цикл любого теплового двигателя следует стремиться организовать таким образом, чтобы коэффициент заполнения этого цикла был возможно бóльшим.

Далее, нетрудно показать, что термический КПД произвольного обратимого цикла всегда больше, чем КПД такого же необратимого цикла, осуществляе-

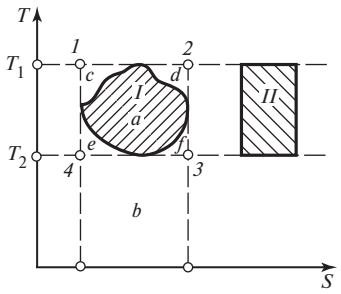


Рис. 3.18

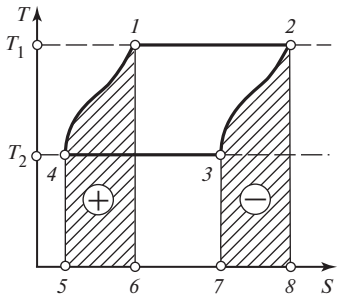


Рис. 3.19

мого в том же интервале температур. Ранее (§ 3.4) это положение было доказано для цикла Карно. Доказательство этого положения для произвольного цикла можно провести, разбив последний на бесконечно большое число «микроциклов» Карно (подобно тому, как это сделано на рис. 3.9) и проведя для них аналогичные рассуждения.

Наконец, поскольку термический КПД любого обратимого цикла меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между крайними температурами этого цикла, а термический КПД любого необратимого цикла меньше термического КПД такого же обратимого цикла, то, следовательно, термический КПД любого необратимого цикла заведомо меньше термического КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между теми же тепловыми источниками.

Перейдем к анализу еще одной важной разновидности циклов тепловых двигателей. Рассмотрим изображенный в *T*, *S*-диаграмме на рис. 3.19 обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух произвольных эквидистантных кривых.

Кривые *4-1* и *2-3* эквидистантны, и для осуществления обратимых процессов, соответствующих этим кривым, необходимо иметь бесконечно большое количество источников теплоты.

В процессе *2-3* от рабочего тела отбирается теплота (–), определяемая площадью *2-8-7-3-2* и равная теплоте, подводимой (+) к рабочему телу в процессе *4-1* и определяемой равновеликой площадью *1-6-5-4-1*. Источники теплоты можно заменить так называемыми регенераторами, отдающими в процессе *4-1* ту же самую теплоту (и при тех же температурах), которая возвращается к ним от рабочего тела в процессе *2-3*. В результате совершения цикла каждый из бесконечно большого числа регенераторов в итоге не отдает и не получает теплоту. Теплота, подводимая к рабочему телу за цикл, $Q_1 = T_2(S_3 - S_4)$ изображается площадью *1-2-8-6-1*, отводимая $Q_2 = T_2(S_3 - S_4)$ — площадью *3-7-6-5-4-3*. Вследствие эквидистантности кривых *4-1* и *3-2*

$$S_2 - S_1 = S_1 - S_4.$$

Отсюда

$$\eta_т = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_т^{\text{о.ц.К}}.$$

Рассмотренный цикл называют циклом с полной регенерацией теплоты, или регенеративным циклом. Степень регенерации, определяемая отношением площади (+) к площади (–), в этом цикле равна единице; при степени регенерации, меньшей единицы, цикл называют циклом с неполной регенерацией. Увеличение степени регенерации приближает цикл к циклу Карно, и в пределе, как это видно из рассмотренного случая, $\eta_т = \eta_т^{\text{о.ц.К}}$.

Следовательно, любой обратимый цикл, осуществляемый между *двумя* источниками теплоты (т.е. цикл с полной регенерацией), имеет термический КПД, равный термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур.

Неполная регенерация также повышает термический КПД любых циклов, поскольку регенерация всегда увеличивает коэффициент заполнения цикла.

Регенератор теплоты можно представить себе, например, в виде длинной составной трубы, набранной из колец, изготовленных из материалов, обладающих высокой теплоемкостью, и отделенных друг от друга теплоизолирующими прослойками (с целью предотвращения перетока теплоты вдоль трубы). Снаружи труба снабжена идеальной теплоизоляцией. В процессе *2-3* рабочее тело, протекающее через эту трубу, будет отдавать теплоту этим теплоемким кольцам. По выходе из трубы рабочее тело вступает в теплообмен с холодным источником, одновременно осуществляется сжатие рабочего тела. После этого сжатое рабочее тело вновь направляется в трубу-регенератор (уже в обратном по сравнению с процессом *2-3* направлении), где нагревается за счет теплоты, аккумулированной теплоемкими кольцами; таким образом, осуществляется процесс *4-1*. Следует, конечно, иметь в виду, что описанная схема регенератора имеет чисто иллюстративный характер; настоящие регенераторы имеют совершенно иную конструкцию. В дальнейшем (гл. 8 и 9) мы увидим, как осуществляется регенерация в циклах тепловых установок.

3.7. Изменение энтропии в необратимых процессах

До сих пор мы рассматривали изменение энтропии только в обратимых процессах. Перейдем теперь к вопросу о том, как изменяется энтропия системы в необратимых процессах.

Наибольший интерес для нас будет представлять рассмотрение необратимых процессов, протекающих в изолированной системе. Изолированной называют систему, имеющую жесткую оболочку, снабженную идеальной теплоизоляцией. Идеальная теплоизоляция предохраняет систему от обмена теплотой с окружающей средой ($\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$), а жесткая оболочка — от обмена работой расширения с окружающей средой. Поскольку $\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$ и $p\mathrm{d}V_{\text{сист}} = 0$, из уравнения (2.40) очевидно, что $\mathrm{d}U_{\text{сист}} = 0$, т.е. $U_{\text{сист}} = \text{const}$. Анализ процессов, происходящих в изолированной системе, представляет большой интерес потому, что в пределе любую неизолированную систему и окружающую ее среду можно мысленно рассматривать как единую изолированную систему.

Поскольку для изолированной системы $\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$, любой процесс, происходящий в ней, для всей системы в целом является адиабатным.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух частей (тел), находящихся при разных температурах T_1 и T_2 при $T_1 > T_2$. Между этими частями системы происходит процесс теплообмена — теплота переходит от тела с большей температурой T_1 к телу с меньшей температурой T_2. Если от первого тела ко второму переходит количество теплоты $\mathrm{d}Q$, то, следовательно, в соответствии с (3.115) энтропия первого тела уменьшается на величину

$$\mathrm{d}S_1 = -\frac{\mathrm{d}Q}{T_1}, \tag{3.134}$$

а энтропия второго тела увеличивается на величину

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{\mathrm{d}Q}{T_2}. \tag{3.135}$$

Очевидно, что общее изменение энтропии системы в целом

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = \mathrm{d}Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{3.136}$$

Поскольку $T_2 < T_1$, то

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} > 0, \tag{3.137}$$

т.е. в результате необратимого процесса энтропия рассматриваемой изолированной системы возрастает.

Если бы процесс теплообмена между частями системы проходил обратимо (напомним, что условием обратимого осуществления этого процесса является бесконечно малая разница температур тел: $T_1 - T_2 = \mathrm{d}T$), то энтропия первого тела уменьшилась бы на величину

$$\mathrm{d}S_1 = -\frac{\mathrm{d}Q}{T_1},$$

а энтропия второго тела возросла бы на

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{\mathrm{d}Q}{T_1 - \mathrm{d}T},$$

так что для системы в целом изменение энтропии было бы пренебрежимо мало:

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = \mathrm{d}Q\left(\frac{1}{T_1 - \mathrm{d}T} - \frac{1}{T_1}\right) \approx \mathrm{d}Q\,\frac{\mathrm{d}T}{T_1^{\,2}} \approx 0\,. \tag{3.138}$$

Другим способом обратимого осуществления переноса теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, как уже упоминалось, является использование обратимого цикла Карно. Для того чтобы осуществить любой необратимый цикл, необходимо располагать системой, состоящей из трех не находящихся в равновесии элементов: горячий источник, холодный источник и рабочее тело. Если за один цикл от горячего источника (температура T_1) отбирается теплота Q_1, а холодному источнику (температура T_2) передается теплота Q_2, то энтропия горячего источника уменьшается на величину

$$\Delta S_{\text{гор.ист}} = -\frac{Q_1}{T_1}, \tag{3.139}$$

а энтропия холодного источника возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{хол.ист}} = \frac{Q_2}{T_2}; \tag{3.140}$$

что же касается энтропии рабочего тела, то, поскольку в результате осуществления цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, энтропия рабочего тела не изменяется:

$$\Delta S_{\text{р.т}} = 0. \tag{3.141}$$

Следовательно, изменение энтропии всей рассматриваемой системы в результате осуществления цикла равно:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{гор.ист}} + \Delta S_{\text{р.т}} + \Delta S_{\text{хол.ист}} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}\,. \tag{3.142}$$

Это соотношение справедливо для любых обратимых и необратимых циклов, осуществляемых между двумя источниками теплоты.

Как было показано ранее, для обратимого цикла Карно

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Следовательно, если в системе осуществляется обратимый цикл Карно [или любой другой обратимый цикл между двумя источниками теплоты [1)]], то энтропия системы не изменяется:

$$\Delta S_{\text{сист}} = 0. \tag{3.143}$$

Этот же вывод можно получить и для обратимых циклов, осуществляемых между любым количеством источников теплоты.

Если же в системе осуществляется произвольный необратимый цикл, то обязательно будет происходить изменение энтропии системы. Как показано ранее, термический КПД любого необратимого цикла $\eta^{\text{н.ц}}$ всегда меньше термического КПД обратимого цикла Карно $\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}$, осуществляемого между теми же источниками теплоты.

С учетом того, что для обратимого цикла Карно

$$\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

а для любого необратимого цикла в соответствии с общим определением

$$\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

неравенство $\eta_{\text{т}}^{\text{н.ц}} < \eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К}}$ может быть записано в виде

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \tag{3.144}$$

отсюда следует, что для необратимого цикла

$$\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \tag{3.145}$$

(здесь температуры относятся не к рабочему телу, а к источникам теплоты). Следовательно, если в системе между двумя источниками теплоты осуществляется необратимый цикл, то энтропия системы возрастает:

$$\Delta S_{\text{сист}} > 0. \tag{3.146}$$

Этот же вывод справедлив и для необратимых циклов, осуществляемых между любым другим количеством источников теплоты.

Возрастание энтропии системы связано с тем, что энтропия рабочего тела за цикл не изменяется, а уменьшение энтропии горячих источников меньше по абсолютной величине, чем увеличение энтропии холодных источников теплоты. Таким образом, в результате осуществления необратимого цикла энтропия изолированной системы возрастает.

[1)] Понятно, что кроме обратимого цикла Карно между двумя источниками теплоты могут быть осуществлены обратимые циклы с полной регенерацией.

Это положение может быть доказано в наиболее общем виде следующим образом. Для необратимого цикла Карно, как и для любого необратимого цикла, справедливо неравенство (3.145), которое мы можем записать следующим образом:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

или в наиболее общем виде [подобно тому, как это сделано в § 3.6 при записи соотношения (3.109) — см. замечание на с. 84]:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0, \tag{3.147}$$

или, что то же самое,

$$\Sigma \frac{Q}{T} < 0 \tag{3.148}$$

[сравните с соотношением (3.110) для обратимого цикла Карно].

Рассматривая произвольный необратимый цикл как совокупность бесконечно большого числа (n) необратимых элементарных циклов Карно и учитывая при этом, что

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q^{(i)}}{T^{(i)}} = \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

получаем на основе (3.147):

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0\,. \tag{3.149}$$

Таким образом, в *произвольном необратимом цикле интеграл Клаузиуса всегда отрицателен*.

Важно подчеркнуть, что этот интеграл относится ко всей совершающей работу системе (горячий источник—рабочее тело—холодный источник), но никак не к рабочему телу. Что же касается рабочего тела, то, как уже отмечалось, поскольку в результате осуществления цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, энтропия рабочего тела не изменяется; иными словами, для рабочего тела всегда выполняется равенство (3.116) $\oint \mathrm{d}S = 0$, или, что то же самое, равенство (3.114) $\oint (\mathrm{d}Q / T) = 0$.

Может возникнуть вопрос: нет ли здесь противоречия? Ведь, с одной стороны, показано, что интеграл Клаузиуса в необратимом цикле всегда отрицателен [уравнение (3.149)]; с другой стороны, в соответствии с (3.114) этот интеграл равен нулю. Противоречия здесь нет. Интеграл в (3.114) относится к рабочему телу, и величина T, фигурирующая в этом уравнении, — это температура рабочего тела. Что же касается интеграла Клаузиуса в уравнении (3.149), то, как уже было отмечено, этот интеграл относится ко всей системе в целом и, как ясно по смыслу вывода уравнения (3.149), температура, фигурирующая в этом уравнении,—это температура источника теплоты (которая в случае необратимого процесса передачи теплоты не равна температуре рабочего тела).

Рассмотрим теперь произвольный необратимый цикл, составленный из двух процессов — необратимого *1-2* и обратимого *2-1* (рис. 3.20).

Очевидно, что для рассматриваемого цикла интеграл Клаузиуса может быть записан в виде суммы двух криволинейных интегралов:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{(1\text{-}2)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}} + \int_{(2\text{-}1)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}}, \tag{3.150}$$

откуда с учетом (3.149) следует:

$$\int\limits_{(1\text{-}2)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}} + \int\limits_{(2\text{-}1)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}} < 0 \,. \quad (3.151)$$

Для обратимого процесса *2-1* в соответствии с (3.117) и (3.115)

$$\int\limits_{(2\text{-}1)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}} = \int\limits_{2}^{1} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_1 - S_2 \,.$$

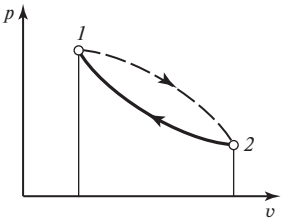


Рис. 3.20

Подставляя это значение интеграла в неравенство (3.151), получаем для любого необратимого процесса:

$$S_2 - S_1 > \int\limits_{(1\text{-}2)} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}}, \quad (3.152)$$

отсюда в дифференциальной форме:

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}Q}{T}; \quad (3.153)$$

подчеркнем еще раз, что это соотношение справедливо для любого необратимого процесса, протекающего в л ю б о й системе. Следовательно, если необратимый процесс осуществляется в и з о л и р о в а н н о й системе (для которой по определению $\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$), то для такой системы в соответствии с (3.137)

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} > 0,$$

т.е. *энтропия изолированной системы в результате протекания в ней необратимых процессов возрастает*.

Для обратимого процесса из соотношения (3.115)

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

следует, что если в изолированной системе ($\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$) осуществляется обратимый процесс, то энтропия системы остается постоянной:

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = 0.$$

Таким образом, какие бы процессы ни протекали в изолированной системе, ее энтропия не может уменьшаться:

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} \geq 0; \quad (3.154)$$

здесь знак равенства соответствует обратимым процессам, а знак неравенства — необратимым.

Отсюда следует важный вывод (уже упоминавшийся ранее в § 3.2): *изолированная система, достигшая равновесного состояния, в дальнейшем в этом состоянии и пребывает, т.е. является неспособной к самопроизвольному изменению состояния*. В самом деле, любой самопроизвольный процесс необратим и, следовательно, протекает с ростом энтропии. Однако энтропия изолированной системы имеет максимум в состоянии равновесия; следовательно, в равновесной изолированной системе невозможны самопроизвольные процессы.

Таким образом, *самопроизвольные процессы продолжаются в изолированной системе до тех пор, пока энтропия системы не достигнет максимума. По достижении состояния равновесия, которому соответствует максимально возможное для данной системы значение энтропии, самопроизвольные процессы в системе прекращаются и система пребывает в состоянии равновесия*.

Соотношения (3.115) и (3.153) могут быть объединены в виде неравенства

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}. \qquad (3.155)$$

Это соотношение, справедливое и для обратимых (знак равенства), и для необратимых (знак неравенства) процессов в любой системе, представляет собой аналитическое выражение второго закона термодинамики. Неравенство (3.154) представляет собой частный случай общего неравенства (3.155), записанного для изолированной системы ($\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$).

Расчет изменения энтропии в необратимых процессах. Соотношения, полученные в этой главе, позволяют вычислить изменение (прирост) энтропии любой системы в результате протекания в ней необратимых процессов (в том числе и изолированной системы при установлении в ней равновесия).

Напомним, что, как отмечено в § 3.6, для расчета изменения энтропии в необратимом процессе можно воспользоваться «обратимым» уравнением (3.124), если между начальным *1* и конечным *2* состояниями этого необратимого процесса можно хотя бы мысленно осуществить обратимый процесс [1)]; разумеется, изменение энтропии будет подсчитано с помощью уравнения (3.124) именно для этого обратимого процесса, но поскольку энтропия является функцией состояния, то полученное в результате такого расчета изменение энтропии $S_2 - S_1$ будет таким же, как и для необратимого процесса.

У читателя может возникнуть следующий вопрос. С одной стороны, мы говорим, что если между состояниями *1* и *2* осуществляется необратимый процесс, то

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T};$$

с другой стороны, если мы «придумали» обратимый вариант осуществления процесса между этими состояниями, то для этого процесса

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

а поскольку энтропия является функцией состояния, то разность $S_2 - S_1$ одна и та же и для необратимого, и для обратимого процессов. Нет ли здесь противоречия? Почему один и тот же интеграл $\int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$, вычисляемый между одними и теми же состояниями *1* и *2* для, казалось бы, одного и того же процесса, оказывается в одном случае меньше разности энтропии $S_2 - S_1$, а в другом случае равным этой разности? Все дело в том, что обратимый и необратимый процессы, осуществляемые между одними и теми же состояниями *1* и *2*, — это не один и тот же, а разные процессы и, следовательно, интеграл $\int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ вычисляется для раз-

[1)] Понятно, что этот обратимый процесс, в отличие от необратимого, будет осуществляться по другому пути.

ных процессов, т.е. подынтегральное выражение оказывается разным для этих разных процессов:

$$\int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}} > \int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}}. \tag{3.156}$$

Поясним это на примере. Вычислим увеличение энтропии идеального газа в уже рассмотренном необратимом процессе адиабатного расширения газа без отдачи внешней работы.

Поскольку этот необратимый процесс осуществляется адиабатно, то $\mathrm{d}Q = 0$ и, следовательно,

$$\int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}} = 0. \tag{3.157}$$

Далее, напомним, что при адиабатном расширении идеального газа без совершения внешней работы температура газа не изменяется (закон Джоуля). Следовательно, для того чтобы перевести идеальный газ из состояния *1* (с объемом V_1 и температурой T) в состояние *2* (с объемом V_2 и той же температурой T) обратимо, нужно провести обратимый изотермический процесс (с отдачей внешней работы).

Если необратимый изотермический процесс в опыте Гей-Люссака — Джоуля в то же время является и адиабатным процессом, то обратимый изотермический процесс не может быть одновременно и адиабатным — ведь при обратимом расширении газ совершает работу против сил внешнего давления и, для того чтобы температура газа не уменьшалась, к нему нужно подводить теплоту. В самом деле, поскольку, как помнит читатель, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то первый закон термодинамики

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

для идеального газа ($\mathrm{d}U = C_v \mathrm{d}T$) записывается следующим образом:

$$\mathrm{d}Q = C_v \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V,$$

отсюда для обратимого изотермического процесса ($\mathrm{d}T = 0$) в идеальном газе имеем [1)]:

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V. \tag{3.158}$$

Таким образом, обратимый и необратимый процессы, осуществляемые между состояниями *1* и *2*, — это разные процессы (необратимый — это адиабатно-изотермический процесс, а обратимый — изотермический процесс с подводом теплоты).

Подставляя выражение (3.158) для $\mathrm{d}Q$ под интеграл уравнения (3.116) и учитывая уравнение Клапейрона

$$p = \frac{GRT}{V},$$

получаем для измерения энтропии идеального газа в обратимом изотермическом процессе:

$$S_2 - S_1 = GR \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{3.159}$$

Поскольку $V_2 > V_1$, то очевидно, что и $S_2 - S_1 > 0$, т.е. энтропия газа возрастает.

[1)] А при неравновесном расширении в вакуум давление среды $p_c = 0$ и работа расширения $p\mathrm{d}V = 0$; следовательно, $\mathrm{d}Q = 0$.

Таким образом,

$$\int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}} = GR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{3.160}$$

и, следовательно, как видно из этого уравнения и уравнения (3.157), для рассматриваемого нами частного случая

$$\int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{обр}} > \int_1^2 \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T}\right)_{\text{необр}},$$

что совпадает с общим неравенством (3.156).

Рассмотрим далее различные примеры вычисления изменения энтропии системы в необратимых процессах. Для каждого из процессов, рассматриваемых в этих примерах, ранее уже был приведен один из его «обратимых аналогов», и поэтому изменение энтропии в каждом из процессов мы будем проводить с помощью уравнения (3.128), подобно тому как это сделано в рассмотренном выше примере процесса Гей-Люссака—Джоуля.

В предыдущем параграфе был приведен расчет изменения энтропии 10 кг воды при ее охлаждении от 60 до 20 °С. Рассмотрим теперь изменение энтропии системы, включающей в себя охлаждаемую воду и холодный источник, которому эта вода отдает свою теплоту. Предположим, что температура этого холодного источника равна 5 °С, а его суммарная тепловая емкость настолько велика по сравнению с количеством теплоты, получаемой от охлаждаемой воды, что его температура практически не изменяется в процессе теплообмена с рассматриваемым количеством воды.

Итак, 10 кг воды охлаждаются от 60 до 20 °С, отдавая холодному источнику теплоту в количестве

$$\Delta Q = Gc_p(T_2 - T_1) = 10 \cdot 4{,}19 \cdot (60 - 20) = 1676 \text{ кДж}.$$

При этом, как было показано в § 3.6, энтропия воды уменьшается на $\Delta S_{\text{вода}} = -5{,}40$ кДж/К. Вместе с тем энтропия холодного источника в соответствии с (3.115) будет возрастать (так как теплота ΔQ подводится к этому источнику) на $\Delta S_{\text{хол.ист}} = \Delta Q/T_{\text{хол.ист}}$ [это соотношение получено из (3.115) с учетом того, что, как мы условились, температура холодного источника не изменяется в процессе подвода к нему теплоты ΔQ]. Отсюда получаем $\Delta S_{\text{хол. ист}} = 1676/(5 + 273{,}15) = 6{,}03$ кДж/К.

Таким образом, суммарная энтропия рассматриваемой системы (включающей в себя воду и холодный источник) изменяется на

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{воды}} + \Delta S_{\text{хол. ист}} = -5{,}40 + 6{,}03 = 0{,}63 \text{ кДж/К},$$

т.е., как и следовало ожидать, возрастает.

Если бы температура холодного источника T_2 была не 5 °С, а, например, 18 °С, т.е. разница между температурой тела, от которого отбирается теплота, и температурой тела, воспринимающего теплоту, была бы меньше (и, следовательно, была бы меньше степень необратимости этого процесса), то мы получили бы

$$\Delta S_{\text{хол. ист}} = \frac{1676}{18 + 273{,}15} = 5{,}69 \text{ кДж/К}$$

и соответственно

$$\Delta S_{\text{сист}} = 0{,}29 \text{ кДж/К},$$

т.е. в результате процесса, протекающего с меньшей необратимостью, энтропия возрастает на меньшую величину.

Отсюда очевидно, что энтропия — очень удобный критерий для оценки степени необратимости того или иного процесса. Не очень конкретное до сих пор понятие «степень необратимости» получает теперь конкретное количественное выражение. Это свойство энтропии будет широко использовано ниже, в § 3.9.

Рассмотрим изменение энтропии системы в результате необратимого процесса трения. Работа, затрачиваемая на преодоление сил трения, превращается в теплоту, усваиваемую системой. Состояние системы после того, как в ней проведен необратимый процесс с трением, в результате которого выделилась теплота трения $Q_{\text{тр}}$ (извне в этом необратимом процессе теплота к системе не подводилась), будет тем же самым, как если бы в системе был проведен обратимый процесс, в котором к системе извне подведена теплота, равная $Q_{\text{тр}}$. Поскольку, $\mathrm{d}Q_{\text{тр}} > 0$, то и

$$\mathrm{d}S_{\text{тр}} = \frac{\mathrm{d}Q_{\text{тр}}}{T} > 0, \tag{3.161}$$

т.е. энтропия системы в результате процесса трения, естественно, возрастает. Это изменение энтропии подсчитывается по очевидному соотношению

$$\Delta S_{\text{тр}} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q_{\text{тр}}}{T}, \tag{3.162}$$

где T — температура системы. Величина T, вообще говоря, будет возрастать в результате нагрева системы под действием теплоты трения. Если, однако, скорость процесса не очень велика, а тепловая емкость системы значительна, так что изменением температуры тела в процессе трения можно пренебречь, то это соотношение можно записать в виде

$$\Delta S_{\text{тр}} = \frac{\Delta Q_{\text{тр}}}{T}. \tag{3.163}$$

Величина $\Delta Q_{\text{тр}}$ эквивалентна работе, затраченной на преодоление сил трения.

Рассмотрим следующий пример. В двух сосудах налита вода, причем уровни воды в сосудах различны. Если соединить сосуды трубкой, то уровни воды выравниваются; при этом столб воды в этих сообщающихся сосудах совершит ряд затухающих колебаний и наконец успокоится. Понятно, что поскольку в результате этого процесса центр масс рассматриваемого количества воды займет более низкое положение, чем в начале процесса, то потенциальная энергия воды уменьшится на

$$\Delta E_{\text{пот}} = Gg\Delta z,$$

где G — масса воды; Δz — изменение высоты расположения центра масс системы.

Понятно, далее, что *вся* «высвободившаяся» потенциальная энергия будет израсходована на преодоление сил трения воды о стенки сосудов и трубки и внутреннего трения (если бы трения не было, то вода в сосудах совершала бы незатухающие колебания; при наличии трения колебания уровней воды прекратятся тогда, когда вся величина $\Delta E_{\text{пот}}$ будет израсходована на работу против сил трения). Отсюда очевидно, что изменение энтропии воды в результате процесса равно:

$$\Delta S_{\text{тр}} = \frac{Gg\Delta z}{T} \tag{3.164}$$

(температура воды изменится незначительно). Рассмотрим, например, два заполненных водой комнатной температуры вертикально расположенных сосуда, имеющих площадь поперечного сечения 1 м^2 каждый, в одном из которых уровень воды достигает 5,5 м, а в другом 0,5 м; днища сосудов находятся на одном уровне. Если соединить эти сосуды трубкой (диаметр и длину трубки будем считать настолько малыми, что ее объемом можно пренебречь по сравнению с объемом рассматриваемой массы воды), то очевидно, что в конце концов уровень в обоих сосудах установится на одной и той же высоте 3 м. Масса воды в одном сосуде, как нетрудно подсчитать, вначале была равна 5500 кг, в другом 500 кг, а центр масс системы был вначале расположен на высоте 2,72 м, а после того как уровни выравнивались — на высоте 1,5 м.

Таким образом, $G_{\text{сист}} = 6000$ кг; $\Delta z_{\text{сист}} = 2{,}72 - 1{,}5 = 1{,}22$ м; $T = 18 + 273{,}15 = 291{,}15$ К, и в соответствии с (3.164) увеличение энтропии системы (вода и сосуды) в результате выравнивания уровней составит:

$$\Delta S_{\text{тр}} = \frac{6000 \cdot 9{,}81 \cdot 1{,}22}{291{,}15} = 0{,}25 \text{ кДж/К}.$$

В заключение вычислим увеличение энтропии идеального газа при необратимом расширении в вакуум без отдачи внешней работы. Например, если водород в количестве 3 кг [$R = 4157$ Дж/(кг · К)], занимавший объем 1 л, в результате адиабатного процесса расширения в вакуум займет объем 4 л, то в соответствии с уравнением (3.159) получим, что энтропия этого количества водорода увеличится на

$$\Delta S = 3 \cdot 4157 \ln \frac{4}{1} = 17{,}3 \text{ кДж/К}.$$

3.8. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

Как показано в предыдущем параграфе, аналитически второй закон термодинамики выражается в виде соотношения (3.155)

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

где знак равенства соответствует обратимым, а знак неравенства — необратимым процессам.

Это соотношение может быть записано следующим образом:

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}Q \tag{3.165}$$

и соответственно для единицы массы вещества

$$T\mathrm{d}s \geq \mathrm{d}q. \tag{3.166}$$

Напомним, что в соответствии с уравнением первого закона термодинамики

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L,$$

а для единицы массы вещества

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + \mathrm{d}l,$$

или, что то же самое,

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + \mathrm{d}L^*;$$

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v + \mathrm{d}l^*.$$

Подставляя значения $\mathrm{d}Q$ и $\mathrm{d}q$ из этих уравнений соответственно в (3.165) и (3.166), получаем:

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + \mathrm{d}L; \tag{3.167}$$

$$T\mathrm{d}s \geq \mathrm{d}u + \mathrm{d}l, \tag{3.168}$$

а также соответственно

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + \mathrm{d}L^*; \tag{3.169}$$

$$T\mathrm{d}s \geq \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v + \mathrm{d}l^*. \tag{3.170}$$

Эти соотношения называют объединенными уравнениями первого и второго законов термодинамики.

Если единственным видом работы, которую совершает система, является работа расширения, то уравнения (3.169) и (3.170) приобретают следующий вид:

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V; \tag{3.171}$$

$$T\mathrm{d}s \geq \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v. \tag{3.172}$$

В дальнейшем мы будем применять эти уравнения главным образом для систем, находящихся в равновесном состоянии. Для таких систем объединенные уравнения первого и второго законов термодинамики можно написать в виде

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V; \tag{3.173}$$

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v. \tag{3.174}$$

3.9. Энтропия и термодинамическая вероятность

Большой интерес представляет вопрос о физическом смысле энтропии. Выдающаяся роль в этом принадлежит Л. Больцману, который установил, что между энтропией вещества в данном состоянии и термодинамической вероятностью этого состояния существует однозначная связь. Остановимся на этом несколько подробнее. Начать придется с краткого знакомства с понятиями математической вероятности и термодинамической вероятности состояния.

Математическая вероятность (или математическое ожидание) — это отношение числа благоприятных случаев к числу равновозможных случаев.

Поясним это на примере. Допустим, что в урне находится 20 шаров — 10 черных и 10 красных. Допустим также, что возможность вынуть из урны любой из 20 находящихся в ней шаров одинакова. Это значит на языке теории вероятностей, что, вынимая из урны один шар, мы располагаем 20 равновозможными случаями. Спрашивается, какова математическая вероятность того, что из урны будет вынут красный шар?

Так как из 20 шаров, находящихся в урне, 10 шаров — красные и так как, вынув любой из красных шаров, мы выполняем исходное требование, то, очевидно, мы располагаем 10 равновозможными благоприятными случаями. Тогда согласно определению математическая вероятность того, что из урны будет вынут красный шар, равна:

$$W_{\text{к}} = 10/20 = 0{,}5.$$

Следует отметить, что математическая вероятность всегда имеет значение правильной дроби, так как по смыслу число благоприятных случаев всегда меньше общего числа равновозможных случаев. Если число благоприятных случаев равно числу равновозможных, имеет место достоверность события, характеризуемая $W_{\text{к}} = 1$.

Продолжим рассмотрение примера с шарами и урной. Допустим, что из 10 красных шаров 5 имеют полосу. Поставим теперь такой вопрос: какова математическая вероятность того, что из урны, имеющей 20 шаров, будет вынут красный шар с полосой?

К решению этого весьма несложного вопроса можно подойти по-разному. Можно, во-первых, сразу же определить число благоприятных случаев, а тем самым и искомую математическую вероятность. Очевидно, что число равновозможных случаев равно, как и раньше, общему числу шаров, находящихся в урне, т.е. 20, а число благоприятных случаев равно числу красных шаров с полосой, т.е. 5. Тогда вероятность того, что из урны будет вынут красный шар с полосой,

$$W_{\text{к.п}} = 5/20 = 0{,}25.$$

Но можно избрать и другой путь решения. Можно определить сначала вероятность выемки из урны красного шара. Эта задача нами уже решена:

$$W_{\text{к}} = 10/20 = 0{,}5.$$

Затем нужно определить вероятность того, что вынутый из урны красный шар имеет полосу. При этом число равновозможных случаев равно числу красных шаров, т.е. 10, а число благоприятных случаев равно числу красных шаров с полосой, т.е. 5. Следовательно, математическая вероятность того, что вынутый красный шар окажется шаром с полосой, будет равна:

$$W_{\text{п}} = 5/10 = 0{,}5.$$

Если перемножить теперь математические вероятности $W_{\text{к}}$ и $W_{\text{п}}$, то можно получить искомую математическую вероятность $W_{\text{к.п}}$:

$$W_{\text{к.п}} = W_{\text{к}}W_{\text{п}} = 0{,}5 \cdot 0{,}5 = 0{,}25.$$

Последний пример подтверждает общий закон теории вероятностей, согласно которой математическая вероятность сложного события (в нашем примере — вероятность вынуть из урны красный шар с полосой) равна произведению математических вероятностей простых событий (в нашем примере — это вероятность выема из урны красного шара и вероятность того, что вынутый из урны красный шар окажется одним из шаров, имеющих полосу), из которых складывается сложное событие.

С помощью теории вероятностей можно решать много интересных задач. В качестве примера рассмотрим такую задачу. Три стрелка *A*, *B* и *C* одновременно производят выстрел. Искусство стрелка *A* характеризуется в среднем четырьмя попаданиями из пяти выстрелов, искусство стрелка *B* — тремя попаданиями из четырех выстрелов и искусство стрелка *C* — двумя попаданиями из трех выстрелов. Требуется определить, какова математическая вероятность того, что стрелки *A* и *B* попали в цель, а стрелок *C* промахнулся?

Допустим сначала, что результат стрельбы нам неизвестен. Определим, исходя из этого условия, какова вероятность того, что стрелки *B* и *C* попадут в цель, а стрелок *A* промахнется. Исходя из условий задачи и всего сказанного выше, легко понять, что математическая вероятность такого сложного события должна быть равна:

$$W_A = \frac{3}{4} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} = \frac{6}{60}.$$

Математическая вероятность того, что стрелки *A* и *C* попадут в цель, а стрелок *B* промахнется, будет:

$$W_B = \frac{4}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} = \frac{8}{60}.$$

И наконец, математическая вероятность события, при котором стрелки *A* и *B* попадут в цель, а стрелок *C* промахнется:

$$W_C = \frac{4}{5} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{12}{60}.$$

Используем теперь исходное условие, согласно которому известно, что в результате залпа, произведенного стрелками *A*, *B* и *C*, в мишени обнаружено только две пробоины. Из этого условия следует, что промах одного из трех стрелков является достоверностью и, следовательно, исключается случай попадания всех трех стрелков в цель. Обозначим W'_C математическую вероятность события, при котором стрелки *A* и *B* попадают в цель, а стрелок *C* не попадает, при условии, что промах одного из стрелков является достоверностью. Математическая вероятность W'_C, которую требуется определить по условию задачи, будет больше W_C во столько раз, во сколько единица больше суммы ($W_A + W_B + W_C$), так как промах одного из стрелков является достоверностью, а математическое ожидание достоверности равно единице. Следовательно, можно написать:

$$\frac{W'_C}{W_C} = \frac{1}{W_A + W_B + W_C},$$

откуда

$$W'_C = \frac{W_C}{W_A + W_B + W_C} = \frac{\frac{12}{60}}{\frac{6}{60} + \frac{8}{60} + \frac{12}{60}} = \frac{6}{13}.$$

Рассмотрим пример, имеющий прямое отношение к термодинамике. Допустим, что в сосуде, объем которого мысленно разделим на две равные части, имеется одна молекула, находящаяся в хаотическом движении (рис. 3.21). Какова математическая вероятность того, что в данный момент времени молекула будет находиться в левой половине сосуда? Так как левая и правая части сосуда

имеют по условию равные объемы и так как пребывание молекулы в любой точке объема сосуда равновозможно, то математическое ожидание

$$W_1 = \frac{1}{2}.$$

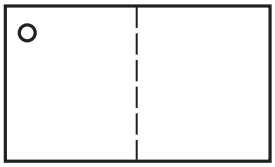


Рис. 3.21

Если бы в сосуде находились две, а не одна молекула, то математическая вероятность события, при котором обе молекулы находились бы в одной и той же, например левой, половине сосуда, должна была быть равной:

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2.$$

По аналогии для трех молекул мы имели бы $W_3 = (1/2)^3$, для четырех $W_4 = (1/2)^4$ и т.д. Если в сосуде находится N молекул, то математическая вероятность такого события, когда все они будут находиться в одной половине сосуда, $W_N = (1/2)^N$. Так как N всегда очень велико, то математическая вероятность W_N очень мала[1)] и, следовательно, мала вероятность самопроизвольного увеличения давления в одной из половин сосуда.

Последний пример является особенно поучительным. Как отмечено в § 3.3, одна из наиболее общих формулировок второго закона термодинамики такова: самопроизвольные процессы необратимы. Из этой формулировки следует, что протекающие «сами по себе» процессы, к числу которых можно отнести диффузию газов, переход теплоты от тела более нагретого к телу менее нагретому при конечной разности температур, расширение газа без производства внешней работы и т.д., являются процессами необратимыми. Действительно, хорошо известно, что процесс разделения газовой смеси (процесс обратимой диффузии) никогда не протекает «сам по себе», т.е. никогда не протекает без дополнительных, компенсирующих процессов; совершенно невероятным представляется, например, случай, в результате которого заключенный в каком-либо сосуде воздух вдруг самопроизвольно разделится на азот и кислород. Столь же невероятным представляются и случаи самопроизвольного перехода теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому или самопроизвольного сжатия газа.

Выше было показано, что в результате необратимого процесса, происходящего в изолированной системе, энтропия системы увеличивается. Если бы удалось провести необратимый процесс в обратную сторону, то энтропия должна была бы уменьшиться. Но, как известно, последнее практически неосуществимо.

Математическая вероятность протекания самопроизвольного процесса в сторону уменьшения энтропии рассматриваемой изолированной системы настолько мала, что практически такого рода процессы никогда «сами по себе» не реализуются. В этом мы убедились, определив математическую вероятность самопроизвольного сжатия газа.

Таким образом, можно высказать предположение, что между энтропией и вероятностью существует взаимосвязь. В дальнейшем мы не только убедимся в справедливости такого предположения, но и определим характер этой связи.

[1)] Напомним, что в одном киломоле газа содержится $6 \cdot 10^{26}$ молекул (число Авогадро N_μ). Следовательно, математическая вероятность того, что эти молекулы сосредоточатся в половине предоставленного в их распоряжение объема, будет исчезающе мала:

$$W_N = \left(\frac{1}{2}\right)^{N_\mu} = 10^{N_\mu \lg \frac{1}{2}} \approx 10^{-1{,}8 \cdot 10^{26}}.$$

Однако прежде чем заняться этим вопросом, необходимо познакомиться с понятиями макроскопического и микроскопического состояний и термодинамической вероятности состояния.

Макроскопическое состояние системы, или, коротко, макросостояние, определяется термодинамическими параметрами системы: давлением, температурой, удельным объемом, внутренней энергией и т.д. Так как для определения всех параметров системы, состоящей из чистого вещества, в принципе достаточно знать любые два их них, то макросостояние системы полностью определяется любыми двумя термодинамическими параметрами, например v и u. Следовательно, говоря выше о термодинамическом состоянии системы или просто о состоянии системы, мы имели в виду именно макросостояние.

Микроскопическое состояние системы, или, коротко, микросостояние, определяется совокупностью параметров, определяющих состояние каждой из молекул системы: скоростью, положением в пространстве и т.д. Неправильно, следовательно, было бы понимать микросостояние как состояние какой-либо одной молекулы. Повторяем: микросостояние определяется совокупностью параметров всех молекул системы.

Нетрудно установить, что одному и тому же макросостоянию системы может соответствовать весьма большое число различных микросостояний. Рассмотрим простейший пример. Пусть в нашем распоряжении имеется система, представляющая собой покоящийся газ, заключенный в сосуде неизменного объема. Допустим, что, как сказано выше, макросостояние системы определено значениями v и u. Но неизменность внутренней энергии системы не обусловливает еще характера распределения энергии между отдельными молекулами, т.е. определенного микросостояния. Действительно, данному макросостоянию может соответствовать микросостояние, при котором все молекулы системы обладают одной и той же энергией, равной в сумме внутренней энергии системы. Но тому же макросостоянию могут соответствовать и другие микросостояния. Можно предположить, например, что одна половина молекул имеет вдвое большую энергию, чем другая, но если все молекулы хорошо перемешаны между собой, а их суммарная энергия равна, как и раньше, внутренней энергии системы, то это новое микросостояние будет соответствовать тому же макросостоянию.

Таким образом, исходя только из распределения энергии между отдельными молекулами, можно установить, что одному и тому же макросостоянию соответствует огромное число различных микросостояний. При этом следует иметь в виду, что различие между микросостояниями не всегда обусловливается различным распределением энергии между молекулами. Различие между микросостояниями может быть обусловлено и другими признаками, например распределением молекул в пространстве, а также их скоростей по величинам и направлениям.

Важно отметить также, что неизменность макросостояния отнюдь не обусловливает неизменности микросостояния. В результате хаотического движения молекул и непрерывных столкновений между ними каждому моменту времени соответствует определенное распределение энергии между молекулами и, следовательно, определенное микросостояние. И так как *ни одно микросостояние не имеет каких-либо преимуществ перед другими*, то происходит непрерывная смена микросостояний. Конечно, в принципе возможен случай, в результате которого будет достигнуто микросостояние, соответствующее некоторому новому, отличному от предыдущего макросостоянию. Например, в принципе возможен случай, когда в одной половине сосуда сосредоточатся молекулы, имеющие бóльшую энергию, чем молекулы, находящиеся в другой половине. В результате мы имели бы дело с новым макросостоянием; в этом новом макросостоянии температура в одной части газа была бы выше, чем в другой.

Не следует думать, что в результате непрерывной смены микросостояний система (например, газ) должна претерпеть также и обязательную смену макросостояний. Обычно одно из макросостояний имеет весьма большое количество микросостояний, реализующих именно это макросостояние. Поэтому внешнему наблюдателю, имеющему возможность определить изменение только термодинамических параметров, будет казаться, что система пребывает в полностью неизменном состоянии.

Теперь мы вплотную подошли к понятию термодинамической вероятности состояния системы. Термодинамической вероятностью, или статистическим весом макросостояния, называют число микросостояний, реализующих данное макросостояние.

В отличие от математической вероятности, имеющей всегда значение правильной дроби, термодинамическая вероятность выражается целым, обычно очень большим числом.

Если в изолированной системе происходит самопроизвольный процесс, в результате которого меняется макросостояние системы, то это значит, что новое макросостояние имеет большее количество микросостояний, его реализующих, чем предыдущее макросостояние. Ясно поэтому, что в результате самопроизвольного процесса термодинамическая вероятность состояния системы растет. Именно с этой точки зрения Больцманом и была дана формулировка второго закона термодинамики: *природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным*.

Увеличение энтропии изолированной системы в необратимых, самопроизвольных процессах и одновременное увеличение термодинамической вероятности состояния системы дают основания полагать, что энтропия и термодинамическая вероятность — величины взаимосвязанные:

$$S = \varphi(W).$$

Для определения зависимости между энтропией и термодинамической вероятностью поступим следующим образом. Допустим, имеются две системы, обладающие соответственно энтропиями S_1 и S_2 и термодинамическими вероятностями W_1 и W_2. Пусть эти две системы образуют суммарную систему с энтропией S и термодинамической вероятностью W. Энтропия, как и все калорические параметры, обладает, как известно, свойством аддитивности, откуда следует, что

$$S = S_1 + S_2. \tag{3.175}$$

Термодинамическая же вероятность суммарной системы

$$W = W_1 W_2. \tag{3.176}$$

Последнее равенство следует из того, что каждое микросостояние одной из систем в совокупности с любым микросостоянием другой дает микросостояние суммарной системы. Число возможных микросостояний суммарной системы, образующих одно и то же ее макросостояние (т.е. термодинамическая вероятность суммарной системы), равно числу всех возможных комбинаций, т.е. произведению термодинамических вероятностей обеих систем.

Так как энтропия каждой системы связана одной и той же функциональной зависимостью с термодинамической вероятностью данной системы $S_1 = \varphi(W_1)$; $S_2 = \varphi(W_2)$; $S = \varphi(W)$, то можно написать следующее уравнение:

$$\varphi(W_1 W_2) = \varphi(W_1) + \varphi(W_2). \tag{3.177}$$

Дифференцируя это соотношение по W_1, получаем:

$$\varphi'(W_1 W_2) W_2 = \varphi'(W_1),$$

а дифференцируя затем по W_2, имеем:

$$\varphi''(W_1W_2)W_1W_2 + \varphi'(W_1W_2) = 0,$$

или, учитывая, что $W_1W_2 = W$,

$$\varphi''(W)W + \varphi'(W) = 0.$$

Таким образом, мы получим дифференциальное уравнение второго порядка, неизвестным в котором является сама функция. Решение этого уравнения не представляет уже большого труда.

Известно, что

$$\varphi''(W) = \frac{\mathrm{d}\varphi'(W)}{\mathrm{d}W},$$

и, следовательно, наше дифференциальное уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\mathrm{d}\varphi'(W)}{\mathrm{d}W} + \varphi'(W) = 0$$

или

$$\frac{\mathrm{d}\varphi'(W)}{\varphi'(W)} + \frac{\mathrm{d}W}{W} = 0.$$

Интегрируя это выражение, получаем:

$$\ln \varphi'(W) + \ln W = \text{const};$$

потенцируя, имеем

$$\varphi'(W)W = k.$$

Но

$$\varphi'(W) = \frac{\mathrm{d}\varphi(W)}{\mathrm{d}W},$$

и, следовательно, можно написать:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi(W)}{\mathrm{d}W} W = k,$$

или

$$\mathrm{d}\varphi(W) = k\,\frac{\mathrm{d}W}{W}.$$

Интегрируем это выражение:

$$\varphi(W) = k\ln W + k_1.$$

Так как $\varphi(W) = S$, то можно написать:

$$S = k\ln W + k_1. \tag{3.178}$$

Определим константу k_1. Учитывая, что $S = S_1 + S_2$, а $W = W_1W_2$, можно записать:

$$k \ln W_1W_2 + k_1 = k \ln W_1 + k_1 + k \ln W_2 + k_1,$$

отсюда следует, что $k_1 = 0$, и, таким образом, получаем окончательно:

$$S = k \ln W. \tag{3.179}$$

Для определения постоянной k необходимо проделать сложные вычисления, основанные на квантовой статистике. Мы не имеем возможности воспроизвести их на страницах настоящей книги. Скажем только, что в результате вычислений постоянная k была определена и оказалась уже известной нам константой Больцмана, т.е. универсальной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле.

Вновь рассмотрим сосуд (см. рис. 3.21), мысленно разделенный на две равные части и заполненный газом, обладающим свойствами идеального. В отношении распределения молекул этого газа между двумя частями сосуда можно сказать[1)], что с наибольшей степенью вероятности следует ожидать, что количества молекул в левой и правой частях сосуда равны. Однако в действительности случай, при котором число молекул в обеих частях сосуда в точности одинаково, будет реализовываться сравнительно редко. В результате хаотического теплового движения молекул число их, например, в левой части сосуда будет непрерывно изменяться и только в среднем будет равно половине общего числа молекул, находящихся в сосуде.

При этом необходимо иметь в виду, что число молекул, находящихся в левой части сосуда, будет все время близко к половине общего количества молекул, поэтому и вероятность действительного распределения молекул между двумя равными частями сосуда хотя и не будет равна максимальной вероятности равномерного распределения (вероятность действительного распределения будет несколько меньше), всегда будет близка к ней.

Теория позволяет даже определить масштаб отклонения от наиболее вероятного состояния. Оказывается, отклонение будет подчиняться закону $\sqrt{N}$. Применительно к рассматриваемому случаю это означает следующее.

Допустим, в сосуде находится всего 200 молекул. В одной половине этого сосуда в среднем должно находиться 100 молекул. Отклонение от этого среднего количества составит:

$$\Delta N = \pm\sqrt{N} = \pm\sqrt{100} = \pm 10\,.$$

Это значит, что отклонение, как правило, не будет превышать 10 % среднего значения. Такое большое отклонение получилось потому, что общее число молекул в сосуде было принято очень небольшим.

Если предположить, что в сосуде находится не 200, а 10 000 молекул, то ΔN составит ± 100 молекул, или 1 %. Если же число молекул в сосуде равнялось бы $2 \cdot 10^{20}$ (это все еще намного меньше числа молекул в 1 моле!), то отклонение не превышало бы 10^{10} молекул, что составляло бы всего лишь 10^{-8} %. В последнем случае отклонения от равномерного распределения были бы практически неощутимы.

Допустим, что в нашем распоряжении имеется какой-либо газ, абсолютно изолированный от окружающей среды. В таком случае мы можем рассматривать газ как абсолютно изолированную систему. С течением времени замкнутая система должна достигнуть состояния равновесия; энтропия изолированной системы должна достигнуть при этом максимального значения.

Однако и в этом случае будут иметь место колебания вокруг состояния равновесия — так называемые ф л у к т у а ц и и . Как следует из уравнения (3.179), максимальное значение энтропии соответствует максимальному значению термодинамической вероятности. Очевидно поэтому, что все состояния системы, реализуемые за счет флуктуаций, должны отличаться от равновесного состояния как меньшим значением энтропии, так и меньшей термодинамической вероятностью. Каждое состояние тем скорее может быть реализовано, чем ближе его термодинамическая вероятность к термодинамической вероятности равновесного состояния.

Относительное значение возможных флуктуаций тем больше, чем меньше размеры рассматриваемой системы. Последнее можно убедительно показать на примере расчетов, проделанных физиками. Предположим, что из окружающего

[1)] Предполагается, конечно, что число молекул газа очень велико.

нас атмосферного воздуха мысленно выделен кубик объемом 1 см^3. Через какое время следует ожидать самопроизвольного изменения плотности воздуха в этом объеме за счет флуктуаций всего лишь на 1 %? Вычисления показывают, что наблюдателю, по всей вероятности, удалось бы заметить это явление, если бы наблюдения производились в течение громадного периода времени — 10^{140} лет. Но если объем мысленно выделенного кубика воздуха уменьшить во много раз и взять равным 0,008 мкм^3, то изменение плотности воздуха в этом объеме на 1 % будет происходить очень часто — около миллиарда раз в секунду.

Можно ли практически наблюдать изменение термодинамических параметров системы за счет флуктуаций?

Из всего сказанного выше напрашивается отрицательный ответ. Можно убедиться в этом с помощью простого расчета. Обозначим S_m и W_m соответственно энтропию и термодинамическую вероятность равновесного состояния, а S и W — энтропию и термодинамическую вероятность состояния, достигаемого в результате флуктуации. Очевидно, можно написать:

$$S_m - S = k \ln \frac{W_m}{W} = 2{,}303\, k \lg \frac{W_m}{W},$$

откуда следует, что

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{S_m - S}{2{,}303\, k}}.$$

Допустим, что мы еще в состоянии определить разность энтропий системы, равную 10^{-3} Дж/град[1)]. Имея в виду, что $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град, получаем:

$$\frac{W_m}{W} = 10^{\frac{10^{-3}}{2{,}303 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}} \approx 10^{20}.$$

Отклонение от равновесного состояния со столь большим отношением вероятностей является настолько маловероятным, что практически наблюдать его, конечно, не удается. Это тем более справедливо, что если бы даже подобное состояние и было когда-нибудь достигнуто системой, то время пребывания системы в этом состоянии оказалось бы настолько малым, что ни один прибор не смог бы его зарегистрировать.

Таким образом, система, находящаяся в термодинамическом равновесии, все время претерпевает колебания вокруг своего равновесного состояния. Эти колебания (отклонения от равновесного состояния) настолько незначительны, что наблюдать их практически невозможно. Что касается использования флуктуаций для технических целей, то это оказывается также невозможным и при этом не только с практической, но и с теоретической точки зрения.

Статистическое толкование сущности энтропии и второго закона термодинамики явилось шагом вперед в объяснении физического смысла протекающих в природе явлений. Основываясь на статистическом объяснении второго начала, Больцман показал, что ни одна система в принципе не может находиться в состоянии полного равновесия, так как в ней обязательно происходят флуктуации.

Второй закон термодинамики применим только к макроскопическим системам — системам, состоящим из очень большого числа частиц. При этом принцип возрастания энтропии в необратимых процессах справедлив только для изо-

[1)] На самом деле столь малую разность энтропий определить не удается: возможная погрешность определения больше величины, которую мы хотим определить.

лированных макроскопических систем. Распространение принципа возрастания энтропии за пределы изолированных макросистем ничем не оправдано.

3.10. Обратимость и производство работы

До сих пор в этой главе рассматривалась работа в цикле. При этом не анализировалась работа в отдельных процессах, из которых состоит цикл. Возможен и иной подход к анализу процессов получения работы. Рассмотрим систему, состоящую из двух частей — рабочего тела и окружающей его среды. Если рабочее тело находится в состоянии, отличном от того, которое оно имеет при параметрах окружающей среды (т.е. система не находится в равновесии), то в принципе это рабочее тело может произвести работу в процессе изменения своего состояния до состояния равновесия с окружающей его средой; иными словами, рабочее тело в этом случае обладает определенной работоспособностью. Такой подход оказывается весьма плодотворным при анализе теплосиловых установок. Поэтому полезно выяснить, как же определить работоспособность системы (работоспособность рабочего тела по отношению к окружающей среде).

Итак, изолированная система может произвести работу только в том случае, когда она не находится в полностью равновесном состоянии. Чтобы изолированная система, единственным видом работы которой может быть работа расширения, могла произвести работу, необходимо, чтобы давления или температуры различных тел, входящих в эту систему, не были абсолютно одинаковы. В системе, состоящей из тел с различными давлениями, отсутствует механическое равновесие. Если в системе имеются тела с различными температурами, в ней отсутствует термическое (тепловое) равновесие. Только неравновесная система способна производить работу. По мере производства работы изолированная система будет приближаться к равновесному состоянию.

Допустим, например, что изолированная система состоит из окружающей среды, температура и давление которой практически остаются неизменными, и сжатого воздуха, имеющего ту же температуру, что и окружающая его среда, но более высокое давление. Такая система находится в термически равновесном, но механически неравновесном состоянии. Подобная система может производить работу, например, перемещая поршень в цилиндре до тех пор, пока давление воздуха внутри цилиндра не снизится до давления окружающей среды, т.е. пока система не придет в механическое равновесие.

Если в системе имеются два источника теплоты, обладающих различными температурами, и рабочее тело, начальное состояние которого значения не имеет, то мы имеем дело с термически неравновесной системой, которая может произвести работу, например, путем неоднократного повторения рабочим телом цикла Карно. В результате совершения цикла Карно не только оказывается произведенной известная работа, но также вполне определенное количество теплоты передается от источника с более высокой температурой к источнику с более низкой температурой. Но в результате такого перехода теплоты температура горячего источника будет понижаться, а холодного — повышаться[1)]. С течением времени температуры источников теплоты сделаются одинаковыми, система достигнет термического равновесия и дальнейшее производство работы станет невозможным.

Таким образом, производство работы изолированной системой возможно только в процессе перехода системы из неравновесного состояния в равновес-

[1)] Если только мы не сделаем допущения о бесконечно большом размере источников. Из такого допущения следует, что отнятие от источника или сообщение источнику конечного количества теплоты не изменит его температуры.

ное. Количество произведенной работы зависит, как известно, от характера процесса перехода системы к равновесному состоянию. Следовательно, с точки зрения величины произведенной работы далеко не безразлично, каким путем система переходит из неравновесного состояния в равновесное.

Допустим снова, что в нашем распоряжении имеется термически неравновесная система, состоящая из двух источников теплоты, имеющих различные температуры, и рабочего тела. Можно представить себе случай, когда теплота от горячего источника передается непосредственно холодному источнику, минуя рабочее тело. В результате такого процесса температуры всех тел системы через некоторое время станут одинаковыми, система окажется в состоянии термического равновесия, а никакой работы вообще не будет произведено[1]. Подобный процесс теплообмена (приводящий к выравниванию температур) без производства работы обязательно должен происходить при конечной разности температур, т.е. необратимо. Наоборот, максимальная работа при переходе системы из термически неравновесного состояния в равновесное может быть получена в результате неоднократного совершения рабочим телом цикла Карно, в котором наибольшая температура рабочего тела равна температуре горячего источника, а наименьшая температура рабочего тела равна температуре холодного источника, т.е. в результате совершения только полностью обратимых процессов.

Если в нашем распоряжении имеется механически неравновесная изолированная система, состоящая, как и раньше, из запаса сжатого воздуха и окружающей среды, то и в этом случае наибольшая работа, которую можно получить при переходе из механически неравновесного состояния системы в равновесное, может быть получена только в результате осуществления полностью обратимых процессов. Представим себе, что работа производится с помощью поршневой воздушной машины. Ясно, что при прочих равных условиях полученная работа будет тем больше, чем меньше трение между поршнем и стенками цилиндра машины. Но трение представляет собой типичный необратимый процесс. Наибольшая работа была бы получена, если бы трение отсутствовало вовсе, т.е. в полностью обратимом процессе.

Таким образом, мы пришли к следующим важным выводам:

1. Изолированная система способна к производству работы только в случае, когда она находится в неравновесном состоянии. После достижения равновесного состояния работоспособность системы оказывается исчерпанной.

2. Для получения наибольшей возможной работы при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное необходимо, чтобы все процессы, протекающие в системе, были полностью обратимы.

Весьма важной задачей является поэтому численное определение *максимальной полезной работы*[2], которую может произвести система, или, как говорят иногда, определение *работоспособности системы*.

Представим себе, что в нашем распоряжении имеется изолированная система, состоящая из окружающей среды и некоторого тела или совокупности тел, имеющих отличные от среды давление p и температуру T (или один из этих параметров). Такое тело или группу тел будем именовать в дальнейшем источником работы.

Определим теперь более четко понятия полезной работы, максимальной работы и максимальной полезной работы, которая может быть произведена рассматриваемой системой.

---

[1] Можно считать для простоты, что температура рабочего тела вообще не изменялась, будучи равной вначале температуре термически равновесного состояния системы.

[2] Под полезной работой понимается та часть произведенной работы, которая может быть использована по нашему усмотрению.

В неравновесной изолированной системе работа производится при изменении состояния источника работы в процессе установления равновесия в этой системе; обозначим эту работу L. Часть этой работы будет затрачиваться на сжатие окружающей среды; поскольку рассматриваемая система изолирована, то ее объем является постоянной величиной и, следовательно, увеличение объема (расширение) источника работы на величину ΔV в процессе установления равновесия в системе может происходить только за счет уменьшения на ту же величину ΔV объема окружающей среды. Работу, затрачиваемую на сжатие окружающей среды (против сил давления среды p_0), обозначим L_0.

Поскольку часть работы, производимой в процессе установления равновесия в изолированной системе, всегда будет затрачиваться на сжатие окружающей среды, то, следовательно, использовать по своему усмотрению мы можем не всю произведенную работу L, а только ту ее часть, которая остается за вычетом L_0. Эту часть произведенной работы условимся называть полезной работой:

$$L_{\text{полезн}} = L - L_0. \tag{3.180}$$

Как уже отмечалось выше, если переход системы из неравновесного состояния в равновесное осуществляется с помощью обратимых процессов, то в этом случае система произведет наибольшую возможную в данных условиях работу (т.е. произведенная работа будет максимальной). Так как все реальные процессы являются в большей или меньшей степени необратимыми, то максимальная работа системы является недостижимым пределом. Однако для сравнительного анализа степени совершенства процессов получения работы понятие о подобном пределе оказывается полезным. Максимальную работу системы обозначим $L^{\text{макс}}$.

Максимальная полезная работа ($L^{\text{макс}}_{\text{полезн}}$), которую может произвести система (работоспособность системы), — это, по аналогии с уравнением (3.180), часть максимальной работы за вычетом работы, затрачиваемой на сжатие окружающей среды:

$$L^{\text{макс}}_{\text{полезн}} = L^{\text{макс}} - L_0 . \tag{3.181}$$

Перейдем теперь к вопросу об определении величины $L^{\text{макс}}_{\text{полезн}}$ изолированной системы.

Предположим далее, что температура T_0 и давление p_0 окружающей среды неизменны или, во всяком случае, не зависят от того, сообщается ли теплота среде или забирается у нее. Поскольку в общем случае $p \neq p_0$ и $T \neq T_0$, то рассматриваемая изолированная система неравновесна и, следовательно, способна произвести работу. Обозначим через U и V соответственно внутреннюю энергию и объем источника работы в начальном, неравновесном состоянии, а через U_0 и V_0 — внутреннюю энергию и объем источника работы в конечном, равновесном по отношению к окружающей среде состоянии. Начальные давление и температуру источника работы обозначим через p и T, конечные (равные таковым для среды) — p_0 и T_0. Начальную внутреннюю энергию среды обозначим U_0', конечную — U_0''.

Суммарная внутренняя энергия системы в начальном, неравновесном состоянии

$$U'_{\text{сист}} = U + U_0' , \tag{3.182}$$

а в конечном, равновесном состоянии

$$U''_{\text{сист}} = U_0 + U_0'' . \tag{3.183}$$

Так как рассматриваемая система по определению является изолированной ($\mathrm{d}Q_{\text{сист}} = 0$), то из уравнения первого закона термодинамики (2.16)

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L$$

следует, что работа может быть произведена системой только за счет уменьшения ее внутренней энергии:

$$L = U'_{\text{сист}} - U''_{\text{сист}}\,. \tag{3.184}$$

С учетом (3.182) и (3.183) получаем отсюда:

$$L = (U - U_0) + (U'_0 - U''_0)\,. \tag{3.185}$$

Но между источником работы и окружающей средой может существовать теплообмен; кроме того, источник работы может совершать работу над средой (против давления среды). Обозначим через Q_0 теплоту, переданную источником работы среде, а L_0 — работу, совершенную источником работы над средой. В соответствии с первым законом термодинамики [уравнение (2.15а)]

$$U''_0 - U'_0 = Q_0 + L_0\,. \tag{3.186}$$

Так как давление среды p_0 по условию неизменно, то[1)]

$$L_0 = p_0(V_0 - V) \tag{3.187}$$

и тогда

$$U'_0 - U''_0 = -Q_0 - p_0(V_0 - V)\,. \tag{3.188}$$

Подставляя значение $(U'_0 - U''_0)$ из уравнения (3.188) в (3.185), получаем:

$$L = (U - U_0) - Q_0 - p_0(V_0 - V). \tag{3.189}$$

Теплота, переданная от источника работы окружающей среде, равна, очевидно, произведению неизменной температуры среды T_0 и приращения энтропии среды $S''_0 - S'_0$, т.е.

$$Q_0 = T_0(S''_0 - S'_0)\,. \tag{3.190}$$

Подставляя значение Q_0 из уравнения (3.190) в (3.189), получаем:

$$L = (U - U_0) - T_0(S''_0 - S'_0) - p_0(V_0 - V)\,. \tag{3.191}$$

Уравнение (3.191) дает значение полезной работы, произведенной изолированной системой при переходе из неравновесного состояния в равновесное, так как из всей произведенной работы вычитается часть ее $p_0(V_0 - V)$, которая затрачена на сжатие окружающей среды и, следовательно, не может быть использована по нашему усмотрению. Однако уравнение (3.191) не дает еще значения максимальной полезной работы, так как не обусловливает обязательной обратимости всех протекающих в системе процессов.

[1)] Может возникнуть вопрос: почему в уравнении (3.187) для L_0 — работы сжатия окружающей среды — фигурирует изменение объема источника работы $V_0 - V$, а не окружающей среды $V'_0 - V''_0$? Поскольку рассматриваемая система является изолированной, ее суммарный объем постоянен и, следовательно, изменение объема одной части этой системы — среды — равно по величине (и противоположно по знаку) изменению объема другой ее части — источника работы.

Для того чтобы найти максимальную полезную работу (работоспособность) изолированной системы, необходимо воспользоваться положением о том, что в результате протекания обратимых процессов энтропия изолированной системы не изменяется. Отсюда следует с учетом аддитивности энтропии, что если энтропия источника работы уменьшилась на $S - S_0$, то энтропия среды должна возрасти на то же значение, т.е. для обратимых процессов

$$S_0'' - S_0' = S - S_0 . \tag{3.192}$$

Учитывая уравнения (3.191) и (3.192), можно написать выражение для максимальной полезной работы изолированной системы:

$$L_{\text{полезн}}^{\text{макс}} = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V). \tag{3.193}$$

Как видно из этого соотношения, максимальная полезная работа системы однозначно определяется начальными параметрами источника работы и параметрами окружающей среды.

Эксергия. Максимальную полезную работу (работоспособность) в современной термодинамике принято называть эксергией [1]. В данном случае величина $L_{\text{полезн}}^{\text{макс}}$ — это эксергия источника работы, находящегося в объеме V; будем обозначать эту величину E_V. Таким образом,

$$E_V = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V). \tag{3.194}$$

Рассмотрим несколько конкретных примеров определения эксергии E_V. На рис. 3.22 точка *1* представляет собой начальное состояние источника работы[2]; точка *0* соответствует параметрам среды p_0, T_0. Как видно из рисунка, точки *1* и *0* лежат на одной и той же изотерме (изотерме среды), и поэтому в начальном, неравновесном состоянии изолированная система, состоящая из источника работы и среды, находится в термическом равновесии, но не в механическом ($p_1 > p_0$). Чему равна в данном случае эксергия системы? Эта несложная задача может быть решена либо непосредственно по уравнению (3.194), либо с помощью p, v-диаграммы, представленной на рис. 3.22. Воспользуемся сначала вторым путем, решим задачу с помощью p, v-диаграммы. Работоспособность системы окажется исчерпанной (т.е. эксергия E_V станет равной нулю) после того, как источник работы из начального состояния *1* перейдет в состояние *0*, т.е. после того, как изолированная система достигнет равновесного состояния. Для того чтобы системой была произведена максимально возможная работа, необходимо, чтобы процесс перехода источника работы из состояния *1* в состояние *0* совершался полностью обратимо. Следовательно, необходимо прежде всего определить возможный обратимый процесс (или совокупность обратимых процессов) при переходе источника работы из *1* в *0*.

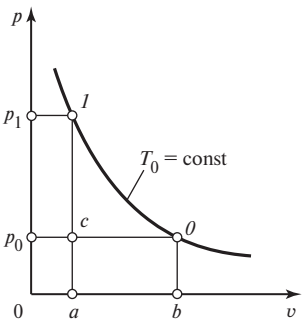


Рис. 3.22

Так как рассматриваемая изолированная система включает в себя только один источник теплоты,

[1] Термин «эксергия», введенный в 1956 г. югославским ученым З. Рантом, образован из греческих корней «экс» — внешний и «эрг» — работа, действие.

[2] Для упрощения предположим, что источник работы обладает свойствами идеального газа.

обладающий неизменной температурой, а именно окружающую среду, то обратимый процесс можно представить себе либо при отсутствии теплообмена между источником работы и средой (адиабатное расширение или сжатие источника работы), либо при наличии теплообмена между источником работы и средой, но обязательно при неизменной температуре среды T_0 (изотермическое расширение или сжатие источника работы при температуре T_0). Во всех остальных процессах неизбежно будет иметь место теплообмен между источником работы и средой при конечной разности температур; в этом случае осуществление обратимого процесса невозможно. Это значит, что единственным возможным обратимым процессом между состояниями *1* и *0* может быть расширение газа по изотерме T_0. Работа, произведенная источником работы в этом процессе, эквивалентна площади *1-0-b-a-1* (см. рис. 3.22).

Но не вся произведенная работа может быть использована по нашему усмотрению: часть произведенной работы, эквивалентная площади *a-c-0-b-a*, неизбежно расходуется на вытеснение среды (совершается против неизменного давления среды p_0). Следовательно, эксергия E_V — максимально возможная полезная работа, равная разности всей произведенной работы и работы, затраченной на вытеснение среды, — эквивалентна площади *1-0-c-1*.

Тот же результат легко получить и непосредственно из уравнения (3.194). Так как мы условились, что рассматриваемый в этом примере источник работы обладает свойствами идеального газа, и так как температура источника в состояниях *1* и *0* одинакова и равна T_0, то внутренняя энергия источника работы в состояниях *1* и *0* также одинакова и первое слагаемое в правой части уравнения (3.194) равно нулю. Второе слагаемое уравнения представляет собой количество теплоты, подведенной к источнику работы в изотермическом процессе при температуре T_0, равное работе в этом процессе (внутренняя энергия остается неизменной!). Энтропия источника работы в процессе изотермического расширения увеличивается (теплота подводится!), $S_0 > S_1$, и поэтому второе слагаемое уравнения (3.194) положительно. Численное же значение его будет эквивалентно площади *1-0-b-a-1* на рис. 3.22. Последнее слагаемое уравнения отрицательно ($V_2 > V_1$), а численное значение его эквивалентно площади *a-c-0-b-a*. Таким образом,

$$E_V = (\text{площадь } 1\text{-}0\text{-}b\text{-}a\text{-}1) - (\text{площадь } a\text{-}c\text{-}0\text{-}b\text{-}a) = (\text{площадь } 1\text{-}0\text{-}c\text{-}1),$$

что, как и следовало ожидать, совпадает с ранее полученным результатом.

Рассмотрим второй пример. Предположим, что изолированная система состоит, как и раньше, из источника работы, обладающего свойствами идеального газа, и среды. Начальное состояние источника работы характеризуется точкой *1* в p, v-диаграмме на рис. 3.23 (давление $p = p_0$, температура T_1). Как и в предыдущем примере, будем считать, что процесс идет до тех пор, пока в системе не установится равновесие. В этом случае точка *0* снова характеризует состояние источника работы при температуре и давлении, равных таковым для окружающей среды, т.е. состояние источника работы в равновесии со средой. Прежде всего необходимо определить возможный обратимый путь перехода источника работы из состояния *1* в состояние *0*. Как уже отмечалось выше, единственными обратимыми процессами при наличии в системе лишь одного источника теплоты с неизменной температурой (окружающей среды с температурой T_0) могут быть адиабатный и изотер-

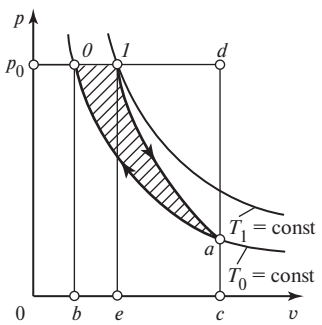


Рис. 3.23

мический процессы при температуре T_0. Поэтому единственным возможным обратимым путем перехода источника работы из состояния *1* в равновесное со средой состояние *0* является адиабатное расширение из начального состояния до состояния с температурой среды (адиабата *1-a* на рис. 3.23) и дальнейшее сжатие при неизменной температуре T_0 (изотерма $a = 0$).

Эксергия E_V, как и раньше, может быть определена двумя путями: или по уравнению (3.194), или с помощью p, v-диаграммы (см. рис. 3.23). Выберем сначала второй путь. Так как в процессе адиабатного расширения *1-a* давление источника работы все время меньше давления среды p_0[1)], то совершаемая в этом процессе работа газа, эквивалентная площади *1-a-c-e-1*, меньше работы, эквивалентной площади *1-d-c-e-1*, которую нужно затратить на сжатие среды. Следовательно, в данном случае не только не может быть произведено никакой полезной работы, но для осуществления процесса *1-a*, наоборот, необходима затрата работы, эквивалентной площади *1-d-a-1*. Можно представить себе, что необходимая для проведения этого процесса работа временно берется из какого-либо внешнего в отношении рассматриваемой системы источника. Процесс изотермического сжатия *a-0* требует затраты работы, эквивалентной площади *a-0-b-c-a*. Работа эта может быть произведена средой, неизменное давление которой p_0 больше давления источника работы[2)]. Больше того, работа, которую может произвести среда при уменьшении объема рабочей системы, соответствующем изотермическому сжатию *a-0*, больше работы, которую нужно затратить на изотермическое сжатие источника работы, на величину, эквивалентную площади *d-a-0-d*. Очевидно, что искомая величина эксергии E_V — максимальной полезной работы — равна разности избыточной работы, эквивалентной площади *d-a-0-d*, и работы, заимствованной ранее у внешнего источника и эквивалентной площади *1-d-a-1*, т.е.

$$E_V = (\text{площадь } d\text{-}a\text{-}2\text{-}d) - (\text{площадь } 1\text{-}d\text{-}a\text{-}1) = (\text{площадь } 1\text{-}a\text{-}2\text{-}1).$$

Как и в предыдущем примере, величину E_V можно определить непосредственно из уравнения (3.194).

Первое слагаемое в правой части этого уравнения, $(U - U_0)$, представляет собой работу адиабатного расширения между температурами T_1 и T_0 вне зависимости от значений начального и конечного давлений[3)]. Эта работа положительна и эквивалентна площади *1-a-c-e-1*.

Второе слагаемое уравнения (3.194) представляет собой количество теплоты, сообщенной окружающей среде источником работы. Так как в процессе обратимого адиабатного расширения *1-a* энтропия источника работы не изменяется, то $S_1 = S_a$ и, следовательно,

$$T_0(S_1 - S_0) = T_0(S_a - S_0). \qquad (3.195)$$

Количество теплоты, сообщенной идеальному газу (или отведенной от него) в изотермическом процессе, равно работе расширения (или сжатия) в этом процессе. Поэтому теплота, отнятая у источника работы в процессе изотермического сжатия *a-0*, равна работе, эквивалентной площади *a-2-b-c*. Так как $S_a =$

[1)] Исключая начальную точку *1*, в которой давление источника работы равно давлению окружающей среды p_0.

[2)] Исключая конечную точку *0*, в которой эти давления равны.

[3)] Напомним, что в этом примере речь идет об источнике работы, обладающем свойствами идеального газа; внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры [и не зависит от давления, см. уравнение (2.48)]. Как отмечалось выше, работа в адиабатном процессе производится за счет изменения внутренней энергии.

$= S_1 > S_0$ (в процессе *a-0* от источника работы отводится теплота, следовательно, его энтропия уменьшается), то второй член уравнения (3.194) положителен.

Наконец, последний член уравнения (3.194), $p_0(V_0 - V)$, как это видно из рис. 3.23, также будет положителен и эквивалентен площади *1-0-b-e-1*. Таким образом,

$$E_V = (\text{площадь } 1\text{-}a\text{-}c\text{-}e\text{-}1) + (\text{площадь } 1\text{-}0\text{-}b\text{-}e\text{-}1) -$$
$$- (\text{площадь } a\text{-}0\text{-}b\text{-}c\text{-}a) = (\text{площадь } 1\text{-}a\text{-}0\text{-}1).$$

Как видим, в рассмотренном примере система совершает работу, в процессе производства которой объем, занимаемый источником работы, уменьшается и соответственно увеличивается объем, занимаемый средой.

На рис. 3.24 и 3.25 заштрихованными площадями показаны также значения максимальной полезной работы для двух других примеров. В первом случае (см. рис. 3.24) в начальном состоянии система неравновесна и в термическом и в механическом отношениях, так как температура и давление источника работы больше T_0 и p_0. Во втором случае (см. рис. 3.25) в начальном состоянии система также неравновесна и в термическом и в механическом отношениях, но только здесь $T_1 < T_0$ и $p_1 < p_0$. Эксергия в этих случаях определяется аналогичным путем.

Понятие об эксергии теплоты (максимальной полезной работе теплоты, или, как иногда говорят, работоспособности теплоты) имеет еще большее практическое значение, чем понятие об эксергии (максимальной полезной работе, или работоспособности) изолированной системы.

Когда мы говорим об эксергии теплоты, изолированную систему следует рассматривать состоящей из двух источников теплоты (горячего и холодного) и рабочего тела, совершающего цикл. В качестве холодного источника, как и раньше, мы будем рассматривать окружающую среду с ее практически неизменными параметрами T_0 и p_0; в качестве горячего источника обычно (но не всегда) рассматривается бесконечно большой источник, имеющий, следовательно, неизменную температуру T_1.

Эксергией теплоты, отбираемой от горячего источника с температурой T_1, называют ту максимальную полезную работу, которая может быть получена за счет этой теплоты при условии, что холодным источником теплоты служит окружающая среда с температурой T_0. Условимся в дальнейшем обозначать эксергию теплоты E_q.

Напомним, что чем больше разность температур между горячим и холодным источниками, тем бóльшая доля теплоты, отбираемой от горячего источника, может быть превращена в работу в цикле.

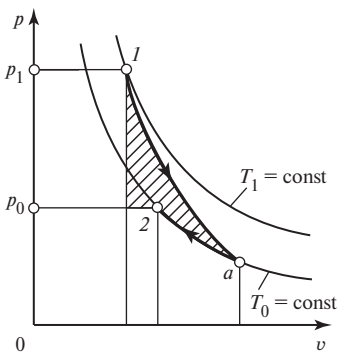


Рис. 3.24

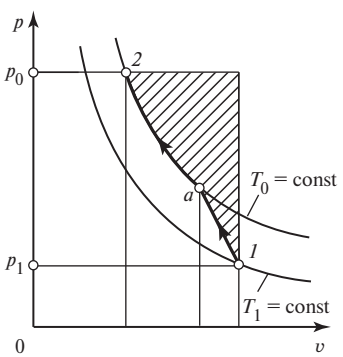


Рис. 3.25

Необходимо отчетливо представлять себе, что поскольку рабочее тело совершает замкнутый процесс, то его внутренняя энергия в результате совершения цикла не изменяется и поэтому работа может быть произведена только за счет теплоты Q_1, сообщаемой рабочему телу горячим источником. Важно отметить, что эксергия теплоты не зависит от давления среды p_0, так как объем рабочего тела в результате совершенного им кругового процесса остается неизменным, окружающая среда не подвергается в итоге сжатию или расширению и вся работа, произведенная рабочим телом за цикл, может быть использована по нашему усмотрению, т.е. является полезной. Доля теплоты Q_1, превращенной в работу в цикле, тем больше, чем выше термический КПД цикла.

Как показано ранее, в заданном интервале температур наибольший термический КПД имеет обратимый цикл Карно. Следовательно, максимальная полезная работа некоторого количества теплоты Q_1, отбираемой от горячего источника с температурой T_1, будет получена в том случае, когда в рассматриваемой системе осуществляется обратимый цикл Карно.

Отсюда следует:

$$E_q = Q_1 \eta_т^{\text{о.ц.К}} = Q_1\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \tag{3.196}$$

где $\eta_т^{\text{о.ц.К}}$ — термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в интервале температур T_1—T_0.

Как видно из этого уравнения, эксергия (работоспособность) теплоты E_q тем больше, чем меньше отношение T_0/T_1. Если температуры источников теплоты равны между собой ($T_0 = T_1$), то эксергия теплоты в этом случае равна нулю.

Если между двумя рассматриваемыми источниками теплоты осуществляется необратимый цикл, то полезная работа теплоты, отбираемой от горячего источника, меньше, чем эксергия (работоспособность) теплоты, поскольку термический КПД любого необратимого цикла, как помнит читатель, всегда меньше термического КПД обратимого цикла Карно.

Потеря работоспособности системы. Уравнение Гюи—Стодолы. Как отмечалось выше, полезная работа, производимая изолированной системой (или теплотой, отбираемой из горячего источника), является максимальной только в том случае, когда в системе протекают обратимые процессы. Подчеркнем еще раз, что любая необратимость будет приводить к уменьшению полезной работы, которая может быть произведена системой. При этом очевидно, что полезная работа системы (или полезная работа теплоты) тем меньше, чем больше необратимость процессов, мерой которой является увеличение энтропии рассматриваемой изолированной системы. Поэтому между уменьшением полезной работы (или, как часто говорят, потерей эксергии) и возрастанием энтропии системы вследствие необратимости должна существовать однозначная зависимость. Нетрудно установить характер этой зависимости.

Напомним, что, как было показано выше, полезная работа, производимая изолированной системой, состоящей из источника работы и среды, в случае протекания в ней необратимых процессов определяется уравнением (3.191):

$$L_{\text{полезн}} = (U - U_0) - T_0(S_0'' - S_0') - p_0(V_0 - V),$$

а максимальная полезная работа этой системы определяется уравнением (3.193):

$$L_{\text{полезн}}^{\text{макс}} = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V),$$

где S_0' и S_0'' — соответственно начальное и конечное значения энтропии среды, а S и S_0 — начальное и конечное значения энтропии источника работы.

Очевидно, что для обратимых процессов, протекающих в изолированной системе,

$$S_0'' - S_0' = S - S_0,$$

так как энтропия всей изолированной системы (в случае обратимых процессов) не должна изменяться.

Но так как уравнение (3.191) записано для $L_{\text{полезн}}$, т.е. для случая, когда в системе протекают необратимые процессы, а уравнение (3.193) записано для E_V, т.е. для случая, когда в системе протекают только обратимые процессы, то

$$(S_0'' - S_0') > (S - S_0)$$

и

$$E_V - L_{\text{полезн}} = T_0[(S_0'' - S_0') - (S - S_0)] = T_0 \Delta S_{\text{сист}}, \qquad (3.197)$$

где $\Delta S_{\text{сист}} = [(S_0'' - S_0') - (S - S_0)]$ — увеличение энтропии системы в результате протекающих в ней необратимых процессов.

Подчеркнем еще раз, что эксергия E_V — это максимально возможная полезная работа, которую может произвести данная изолированная система, если процессы, ведущие к установлению равновесия в этой системе, будут протекать обратимо (работоспособность системы), а $L_{\text{полезн}}$ — это работа, которую производит та же система в случае необратимости протекающих в ней процессов. Разность этих величин представляет собой потерю эксергии (работоспособности) системы вследствие необратимости процессов, протекающих в ней. Из уравнения (3.197) видно, что чем больше степень необратимости этих процессов, т.е. больше разность $E_V - L_{\text{полезн}}$, тем больше потеря эксергии (работоспособности) системы.

Уравнение (3.197) имеет универсальное значение, в частности для изолированной системы, состоящей из двух источников теплоты и рабочего тела, совершающего цикл.

Действительно, полезная работа некоторого количества теплоты Q_1, отбираемой от горячего источника, может быть представлена как разность Q_1 и количества теплоты Q_2, отдаваемой в цикле холодному источнику:

$$L'_{\text{полезн}} = Q_1 - Q_2. \qquad (3.198)$$

Поскольку, как мы условились ранее, температура холодного источника (окружающей среды) T_0 является неизменной, то величина Q_2 может быть представлена в виде

$$Q_2 = T_0 \Delta S_{\text{хол}}, \qquad (3.199)$$

отсюда

$$L'_{\text{полезн}} = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{хол}}. \qquad (3.200)$$

Так как рабочее тело совершает цикл, то все его параметры в результате остаются неизменными независимо от того, обратимы или необратимы процессы, совершающиеся в системе. Энтропия горячего источника теплоты уменьшается, так как этот источник теплоту отдает, а энтропия холодного источника увеличивается. Так как при обратимости всех процессов, протекающих в изолированной системе, суммарная энтропия этой системы не изменяется, то увеличение энтропии холодного источника теплоты $\Delta S_{\text{хол}}$ должно быть равно уменьшению энтропии горячего источника $\Delta S_{\text{гор}}$.

Поскольку обратимость всех процессов, протекающих в рассматриваемой изолированной системе, соответствует случаю получения максимальной полезной работы — эксергии теплоты E_q, то для этого случая с учетом $\Delta S_{\text{гор}} = \Delta S_{\text{хол}}$ получаем из (3.200):

$$E_q = Q_1 - T_0 \Delta S_{\text{гор}} \tag{3.201}$$

[нетрудно показать, что это уравнение идентично полученному нами ранее для эксергии теплоты уравнению (3.196); в самом деле, в соответствии с (3.139)

$$\Delta S_{\text{гор}} = \frac{Q_1}{T_1}; \tag{3.202}$$

подставляя эту величину в (3.201), получаем уравнение (3.196)].

Из уравнений (3.201) и (3.200) следует:

$$E_q - L'_{\text{полезн}} = T_0(\Delta S_{\text{хол}} - \Delta S_{\text{гор}}). \tag{3.203}$$

Поскольку, как отмечено выше, энтропия рабочего тела в цикле не изменяется, то очевидно, что разность величин $\Delta S_{\text{хол}}$ и $\Delta S_{\text{гор}}$ представляет собой изменение энтропии всей рассматриваемой изолированной системы:

$$\Delta S_{\text{сист}} = \Delta S_{\text{хол}} - \Delta S_{\text{гор}}.$$

С учетом этого соотношения получаем из (3.198) уравнение для потери эксергии теплоты вследствие необратимости процессов, протекающих в рассматриваемой изолированной системе, в следующем виде:

$$E_q - L'_{\text{полезн}} = T_0 \Delta S_{\text{сист}}. \tag{3.204}$$

Это соотношение аналогично уравнению (3.197).

Потерю эксергии обычно обозначают D[1)]. С учетом этого обозначения можно записать уравнения (3.197) и (3.204) в виде

$$D = T_0 \Delta S_{\text{сист}}. \tag{3.205}$$

Уравнение (3.205) называют *уравнением Гюи—Стодолы* по имени французского физика М. Гюи, который впервые вывел это уравнение в 1889 г., и словацкого теплотехника А. Стодолы, впервые применившего это уравнение для решения технических задач. Уравнение Гюи—Стодолы находит широкое применение при анализе эффективности работы тепловых установок.

Определение $\Delta S_{\text{сист}}$ — задача не всегда простая, она должна решаться отдельно для каждого реального процесса; примеры расчета $\Delta S_{\text{сист}}$ приведены в § 9.4.

В заключение отметим одно существенное обстоятельство. Рассматривая изолированную систему, состоящую из источника работы и окружающей его среды, мы подсчитывали потерю эксергии (работоспособности) при переходе системы от начального, неравновесного состояния этой системы к состоянию равновесия между источником работы и окружающей средой. Между тем для ряда технических задач важно знать, какова потеря эксергии при изменении состояния источника работы от некоторого начального, неравновесного со средой состояния *1* до конечного, но также неравновесного со средой состояния *2*. Вопрос об изменении эксергии в таких процессах будет рассмотрен в гл. 9.

[1)] Начальная буква слова «диссипация» — рассеяние (энергии).

Глава четвертая

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. Основные математические методы

В предыдущей главе сформулировано объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, имеющее следующий вид:

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L. \tag{4.1}$$

Применяя чисто математические методы, мы можем на основе этого уравнения получить соотношения, устанавливающие связи между различными термодинамическими свойствами вещества.

Как уже отмечалось, все термодинамические величины можно подразделить на две группы — функции состояния и функции процесса. Функции состояния однозначно определяются параметрами данного состояния. Следовательно, для определения изменения функции состояния необходимо знать лишь значения этой функции в начале и в конце процесса.

Функции процесса (например, работа и теплота) определяются характером процесса изменения состояния термодинамической системы.

Как было показано в гл. 2, характерное свойство функций состояния заключается в том, что их дифференциал является полным дифференциалом.

Напомним, что в математическом анализе полным дифференциалом функции нескольких независимых переменных $z = f(x, y, w\ldots)$ называют величину вида

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w\ldots}\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x,w\ldots}\mathrm{d}y + \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{x,y\ldots}\mathrm{d}w + \ldots\ . \tag{4.2}$$

В подавляющем большинстве случаев для чистых веществ мы будем рассматривать функции двух переменных $z = f(x, y)$, для которых

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}\mathrm{d}y\ . \tag{4.3}$$

Частные производные взяты при условии постоянства тех величин, которые стоят в виде индекса. Например, производная от давления по температуре $\partial p/\partial T$ может быть вычислена для различных условий: при условии постоянства объема системы v, при постоянной энтальпии системы h, постоянной энтропии системы s и т.д. В каждом из этих случаев рассматриваемая производная, обозначаемая соответственно $(\partial p/\partial T)_v$, $(\partial p/\partial T)_h$, $(\partial p/\partial T)_s$ и т.д., будет иметь, вообще говоря, различное значение.

Из математического анализа известно, что

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\ \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y\ \partial x}, \tag{4.4}$$

т.е. значение смешанной производной не зависит от последовательности дифференцирования.

Отсюда следует, что если дифференциал какой-либо функции $z = f(x, y)$ записан в виде

$$\mathrm{d}z = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y \tag{4.5}$$

и если известно, что дифференциал функции z является полным дифференциалом, то справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y . \tag{4.6}$$

В дальнейшем это уравнение поможет нам получить важные дифференциальные уравнения термодинамики.

С помощью соотношения (4.6), в частности, легко показать, что дифференциал функций процесса не является полным дифференциалом. Рассмотрим, например, выражение для дифференциала количества теплоты, подводимой к системе, т.е. уравнение первого закона термодинамики (2.26)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v.$$

Для того чтобы представить q в виде функции двух переменных T и v, заменим в этом уравнении дифференциал внутренней энергии соотношением

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v ;$$

осуществив эту замену, получим:

$$\mathrm{d}q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\mathrm{d}v . \tag{4.7}$$

Проверим теперь, выполняется ли для этого соотношения условие (4.6). Применительно к (4.7)

$$M = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v ; \quad N = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p ; \quad x = T ; \quad y = v;$$

отсюда

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial T\, \partial v} ; \tag{4.8}$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial v\, \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v . \tag{4.9}$$

Отсюда с учетом (4.4) следует, что применительно к уравнению (4.7) условие (4.6) не выполняется: $\partial N/\partial x$ больше, чем $\partial M/\partial y$, на величину $(\partial p/\partial T)_v$. Следовательно, дифференциал $\mathrm{d}q$ не является полным.

Аналогичный вывод можно сделать и для другой функции процесса — работы расширения

$$\mathrm{d}l = p\mathrm{d}v. \tag{4.10}$$

Выразив работу в виде функции двух переменных — давления и объема, $l = f(p,\ v)$, можно записать для дифференциала этой функции:

$$\mathrm{d}l = M\mathrm{d}v + N\mathrm{d}p; \tag{4.11}$$

здесь $x = v$; $y = p$.

Проверим, выполняется ли для функции $l = f\,(p, v)$ условие (4.6). Сравнивая (4.10) и (4.11), видим, что $M = p$, $N = 0$ и, следовательно,

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 1 , \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 0;$$

отсюда следует, что

$$\frac{\partial M}{\partial y} \neq \frac{\partial N}{\partial x}$$

и, таким образом, дифференциал $\mathrm{d}l$ также не является полным дифференциалом.

Нужно помнить, что если путь, по которому осуществляется процесс между состояниями *1* и *2*, строго определен, то теплота, подведенная к системе в этом процессе, и работа расширения, произведенная системой в этом процессе, будут однозначно определены. Так, если точки *1* и *2* лежат на изотерме, то теплота, подведенная к системе при изотермическом расширении, $q_{1\text{-}2}$ и работа, произведенная системой при изотермическом расширении, $l_{1\text{-}2}$ могут быть однозначно определены, если заданы

параметры системы в состояниях *1* и *2*. Отсюда следует, что если заданы параметры состояния точки *1*, то величины $q_{1\text{-}2}$ и $l_{1\text{-}2}$ являются однозначными функциями параметров состояния точки *2*.

В связи с изложенным интересно рассмотреть вопрос о теплоемкости. В гл. 1 теплоемкость c была определена как производная:

$$c = \mathrm{d}q/\mathrm{d}t.$$

Поскольку теплота q является функцией процесса, то и теплоемкость в общем виде является функцией процесса. Однако мы условились каждый раз оговаривать, о теплоемкости какого конкретного процесса идет речь, т.е. определили теплоемкость как

$$c_x = \mathrm{d}q_x/\mathrm{d}t,$$

где x — постоянный параметр в процессе. В частности, если $x = p$, то $c_x = c_p$, если $x = v$, то $c_x = c_v$ и т.д. Теплоемкости конкретных процессов обладают уже свойствами функций состояния, т.е. в конкретном процессе теплоемкость определяется параметрами состояния.

Рассмотрим соотношение (4.4) для $z = \mathrm{const}$. В этом случае $\mathrm{d}z = 0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = 0,$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0,$$

или, что то же самое,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \qquad (4.12)$$

Очевидно, что если некоторая величина z является функцией двух переменных x и y, т.е. $z = f(x, y)$, то с таким же основанием можно рассматривать величину x как функцию переменных y и z, т.е. $x = \varphi(y, z)$, и величину y — как функцию x и z, т.е. $y = \psi(x, z)$. Уравнение (4.12) однозначно связывает между собой величины всех возможных производных этих трех функций. Из уравнения (4.12) получаем для величин p, v, T:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1; \qquad (4.12а)$$

для величин p, T и s:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -1; \qquad (4.12б)$$

для величин h, u и T:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_h \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_u = -1 \qquad (4.12в)$$

и т.д.

Из уравнения (4.3) можно получить еще одно полезное соотношение. Дифференцируя его по x при условии постоянства некоторого параметра состояния ξ, получаем:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi. \qquad (4.13)$$

Уравнение (4.13) позволяет установить связь между частными производными одних и тех же величин, но вычисленных при разных постоянных параметрах.

4.2. Уравнения Максвелла

Запишем уравнение (3.160) в следующем виде:

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}\upsilon. \tag{4.14}$$

Обозначим через x и y две условные переменные, под которыми будем подразумевать любую пару из четырех величин: p, υ, T и s. Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y; \tag{4.15}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T\left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x. \tag{4.16}$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по y, а второе по x, получаем соответственно:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\ \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T\frac{\partial^2 s}{\partial x\ \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y - p\frac{\partial^2 \upsilon}{\partial x\ \partial y}; \tag{4.17}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y\ \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T\frac{\partial^2 s}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x - p\frac{\partial^2 \upsilon}{\partial y\ \partial x}. \tag{4.18}$$

Приравнивая правые части этих уравнений, получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x. \tag{4.19}$$

Подставляя в это соотношение вместо x и y величины p, υ, T и s, можно получить несколько соотношений.

Подставляя в (4.19) вместо x и y пару p и s, получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_p - \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_s\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_p.$$

Поскольку $(\partial s/\partial p)_s = 0$, $(\partial p/\partial s)_p = 0$ и поскольку, разумеется, $(\partial s/\partial s)_p = 1$ и $(\partial p/\partial p)_s = 1$, получаем:

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s. \tag{4.20}$$

Если в (4.19) вместо x и y подставим υ и s, p и T, υ и T, то получим соответственно:

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\upsilon; \tag{4.21}$$

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T; \tag{4.22}$$

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\upsilon. \tag{4.23}$$

Эти четыре дифференциальных уравнения (уравнения Максвелла) будут неоднократно использованы в дальнейшем.

4.3. Частные производные внутренней энергии и энтальпии

Рассмотрим некоторые наиболее важные соотношения для частных производных внутренней энергии и энтальпии.

Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p\,. \tag{4.24}$$

Подставляя значение $(\partial s/\partial v)_T$ из уравнения Максвелла (4.23), находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\,. \tag{4.25}$$

Это соотношение характеризует зависимость внутренней энергии от объема в изотермическом процессе.

Аналогичным путем получаем соотношение, характеризующее зависимость внутренней энергии от давления в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{4.26}$$

отсюда с учетом (4.22) находим:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{4.27}$$

Поскольку

$$h = u + pv,$$

то очевидно, что

$$\mathrm{d}h = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p, \tag{4.28}$$

и, следовательно, уравнение (4.14) может быть представлено в следующем виде:

$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}p. \tag{4.29}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v\,. \tag{4.30}$$

С учетом (4.22) получаем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4.31}$$

Это соотношение характеризует зависимость энтальпии от давления в изотермическом процессе.

Аналогичным образом может быть получено соотношение, характеризующее зависимость энтальпии от объема в изотермическом процессе:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \tag{4.32}$$

и с учетом (4.23) имеем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \tag{4.33}$$

Как показано в гл. 2, одним из свойств идеального газа является независимость его калорических величин от термических параметров:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}} = 0 \qquad \text{и} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T^{\text{ид}} = 0 .$$

Иногда можно встретить в литературе такое «доказательство» независимости внутренней энергии идеального газа от объема (и соответственно энтальпии от давления): поскольку из уравнения Клапейрона $pv = RT$ очевидно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^{\text{ид}} = \frac{p}{T},$$

то, подставляя значение $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ в уравнение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}} = 0 .$$

Между тем это доказательство иллюзорно. На самом деле независимость u от v — это, как мы отмечали в гл. 2, самостоятельное, особое свойство идеального газа, никак не связанное с другим его свойством — тем, что идеальный газ подчиняется уравнению Клапейрона. В гл. 3 независимость внутренней энергии идеального газа от объема была использована для доказательства идентичности температурной шкалы идеального газа и абсолютной термодинамической шкалы Кельвина. Именно доказанность этой идентичности позволяет нам использовать уравнение Клапейрона в любых термодинамических расчетах. Таким образом, то обстоятельство, что $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T^{\text{ид}}$, уже «заложено» в уравнение Клапейрона при произведенной в этом уравнении замене идеально-газовой температуры абсолютной термодинамической температурой (см. § 3.5), и, следовательно, приведенное выше «доказательство» лишь еще раз фиксирует этот заранее известный факт.

Полученные в этом параграфе уравнения, особенно (4.25) и (4.31), имеют большое значение для термодинамических исследований свойств веществ. Уравнения (4.25) и (4.31) позволяют, используя данные о термических свойствах вещества (удельный объем в зависимости от температуры и давления), находить калорические величины — внутреннюю энергию и энтальпию, а также решать и обратную задачу — по известным калорическим величинам вычислять термические свойства вещества. Энтальпию вещества при данных давлении p и температуре T находим, интегрируя уравнение (4.31):

$$h(p, T) = h(p_0, T) + \int_{p_0}^{p} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \mathrm{d}p ; \qquad (4.34)$$

здесь $h(p_0, T)$ — энтальпия вещества в некотором начальном состоянии, имеющем ту же температуру T, но другое значение давления p_0.

Аналогичным образом

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^{v} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]_T \mathrm{d}v ; \qquad (4.35)$$

здесь $u(v_0, T)$ — внутренняя энергия вещества в состоянии, имеющем ту же температуру T, но иной удельный объем v_0.

Располагая данными о термических свойствах вещества, можно вычислить интегралы, стоящие в правых частях уравнений (4.34) и (4.35); очевидно,

что при этом предварительно нужно будет вычислить производные $(\partial v/\partial T)_p$ или $(\partial p/\partial T)_v$. Заметим, что в обоих случаях интегрирование ведется вдоль изотермы.

Следует подчеркнуть, что уравнения (4.34) и (4.35) позволяют вычислить не абсолютные значения h и u в данном состоянии — эта задача неразрешима методами одной только термодинамики, — а лишь разность между значением h или u в данном состоянии и значением этой функции в любом другом состоянии (начальном) на той же изотерме.

Для решения обратной задачи, т.е. для вычисления термических величин по известным калорическим свойствам, уравнения (4.25) и (4.31) удобнее преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -\left[\frac{\partial (p/T)}{\partial (1/T)}\right]_v; \tag{4.36}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial (v/T)}{\partial (1/T)}\right]_p. \tag{4.37}$$

Интегрируя эти уравнения, получаем соответственно:

$$\frac{p(v, T)}{T} = \frac{p_0(v, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right); \tag{4.38}$$

$$\frac{v(p, T)}{T} = \frac{v_0(p, T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right); \tag{4.39}$$

здесь $p_0(v, T_0)$ и $v_0(p, T_0)$ — значения p и v в некотором начальном состоянии, имеющем тот же удельный объем [применительно к уравнению (4.38)] или то же давление [применительно к уравнению (4.39)], что и в искомом состоянии. Подчеркнем, что в уравнении (4.38) интегрирование ведется вдоль изохоры, а в уравнении (4.39) — вдоль изобары. Частные производные калорических величин, стоящие под интегралами, вычисляются из имеющихся данных о калорических свойствах вещества.

Уравнения (4.38) и (4.39) на практике используются редко, тогда как уравнения (4.34) и (4.35) находят широкое применение в расчетах термодинамических свойств веществ.

В заключение вычислим некоторые важные производные от энтропии — величины

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h.$$

Из уравнения (4.14) получаем:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}; \tag{4.40}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}, \tag{4.41}$$

а из уравнения (4.29):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}; \tag{4.42}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{\upsilon}{T}. \tag{4.43}$$

4.4. Теплоемкости

Поскольку

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}s,$$

$$c_x = \frac{\mathrm{d}q_x}{\mathrm{d}T},$$

можно записать:

$$c_x = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x. \tag{4.44}$$

В частности, для изобарной теплоемкости

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p. \tag{4.45}$$

Поскольку, как видно из уравнения (4.29), для изобарного процесса (p = = const)

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h, \tag{4.46}$$

то

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p.$$

Аналогичным образом для изохорной теплоемкости

$$c_\upsilon = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\upsilon; \tag{4.47}$$

с учетом того, что, как видно из (4.14), в изохорном процессе (υ = const)

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u, \tag{4.48}$$

получаем из (4.47):

$$c_\upsilon = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon.$$

Аппарат дифференциальных уравнений термодинамики позволяет установить ряд важных соотношений для теплоемкостей.

Дифференцируя соотношение $h = u + p\upsilon$ по температуре при p = const, получаем:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p. \tag{4.49}$$

Для того чтобы от частной производной $(\partial u/\partial T)_p$ перейти к производной $(\partial u/\partial T)_\upsilon$, применяем уравнение (4.13):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\upsilon + \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p. \tag{4.50}$$

Используя соотношение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{4.51}$$

Подставляя (4.51) в соотношение (4.49), находим:

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{4.52}$$

Это важное уравнение, связывающее между собой теплоемкости c_p и c_v, с помощью уравнения (4.12а) может быть также представлено в виде

$$c_p - c_v = - T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 , \tag{4.53}$$

или

$$c_p - c_v = - T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 . \tag{4.54}$$

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} ;$$

следовательно,

$$c_p - c_v = \frac{pv}{T} = R.$$

Уравнение (4.45) может быть преобразовано следующим образом:

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .$$

Используя уравнение Максвелла (4.20), получаем:

$$c_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p . \tag{4.55}$$

Аналогично из уравнения (4.47) имеем:

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Отсюда с учетом уравнения Максвелла (4.21) получаем уравнение, связывающее величину c_v с производной $(\partial p/\partial T)_v$:

$$c_v = - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s . \tag{4.56}$$

Зависимость c_p от давления, т.е. величину $(\partial c_p/\partial p)_T$, находим, дифференцируя уравнение (4.31) по температуре при p = const:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p\, \partial T} = - T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p .$$

Поскольку порядок дифференцирования не влияет на результат вычисления смешанной производной, то

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p\ \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p . \tag{4.57}$$

Аналогично из уравнения (4.25) получаем зависимость теплоемкости c_v от объема:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v . \tag{4.58}$$

В заключение сформулируем еще одно важное термодинамическое уравнение, включающее в себя величины c_p и c_v. Деля уравнение (4.55) на (4.56), получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T . \tag{4.59}$$

Комбинируя это уравнение с уравнением (4.52), нетрудно получить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 ; \tag{4.60}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v^2 . \tag{4.61}$$

Таковы основные дифференциальные уравнения термодинамики, которые будут необходимы для изложения материала последующих глав.

Глава пятая

РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

5.1. Гомогенные и гетерогенные термодинамические системы

Гомогенной называют такую систему, химический состав и физические свойства которой во всех ее частях одинаковы или изменяются непрерывно (без скачка) от одной точки системы к другой. Примером гомогенной системы можно считать мысленно выделенный столб воздуха, представляющий собой смесь нескольких газов, в основном азота и кислорода. В такой системе в результате действия силы тяжести будут непрерывно изменяться от одной точки к другой как состав, так и физические свойства.

Гетерогенной называют систему, состоящую из двух и более различных гомогенных областей. Гомогенные области в гетерогенной системе называют *фазами*. Каждая фаза отделена от соседней поверхностью раздела, при переходе через которую скачкообразно изменяются химический состав или физические свойства вещества. Иногда следует рассматривать поверхность раздела фаз не как математическую поверхность, а как тонкий разделяющий фазы слой, в котором свойства одной фазы быстро переходят в свойства другой.

Примером гетерогенной системы может служить вода с плавающим в ней льдом. В этой системе имеются две гомогенные области — вода и лед. Химический состав этих фаз одинаков, но физические свойства резко отличаются друг от друга.

Другой пример гетерогенной системы — содержимое запаянной стальной трубки, в которой находятся жидкая ртуть, жидкий этиловый спирт и смесь насыщенных паров этилового спирта и ртути. Такая гетерогенная система имеет три фазы: жидкую ртуть, жидкий этиловый спирт и смесь насыщенных паров этилового спирта и ртути. В этой гетерогенной системе химические составы и физические свойства всех фаз различны.

Гомогенная система и каждая фаза гетерогенной системы могут состоять из одного или нескольких чистых веществ.

Гомогенную систему или фазу гетерогенной системы, состоящую из нескольких чистых веществ, называют раствором или смесью.

Все чистые вещества и растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

5.2. Термодинамическое равновесие

Состояние равновесия — это такое состояние, к которому при данных внешних условиях стремится термодинамическая система. Если внешние условия неизменны, то состояние равновесия удерживается в системе сколь угодно долго. Следует различать состояния устойчивого, неустойчивого и относительно устойчивого равновесия.

Состояние устойчивого равновесия (стабильное состояние) характерно тем, что если каким-либо внешним воздействием вывести из него рассматриваемую систему, а затем снять это внешнее воздействие, то система сама возвратится в исходное состояние равновесия.

Если систему, находящуюся в состоянии неустойчивого равновесия (лабильное состояние), из него вывести, то она уже не возвратится в исходное состояние, а перейдет в состояние устойчивого равновесия.

Даже очень малые внешние воздействия выводят систему из лабильного состояния.

Наконец, состояние относительно устойчивого равновесия (метастабильное состояние) — это состояние, в котором система может находиться в течение длительного времени, причем слабые внешние воздействия (возмущения), вызывающие небольшие отклонения системы от метастабильного состояния, не приводят к переходу в другое состояние; после того как такое внешнее воздействие снято, система возвратится в исходное метастабильное состояние. Вместе с тем достаточно сильное воздействие выведет систему из метастабильного состояния и она перейдет в новое состояние устойчивого равновесия. Таким образом, метастабильное состояние занимает промежуточное место по отношению к стабильному и лабильному состояниям.

Рассмотрим теперь более подробно состояние устойчивого равновесия для чистых веществ (однокомпонентных систем).

Поскольку, как мы уже знаем, все самопроизвольные процессы в системе направлены в сторону равновесного состояния, то очень важной задачей является определение для каждого отдельного случая признаков (условий) равновесного состояния, с тем чтобы определить направление возможного самопроизвольного процесса; это особенно важно при анализе различных химических реакций.

Выше, в гл. 3, мы установили важный критерий равновесия для изолированной термодинамической системы. Напомним, что изолированной называют такую систему, которая не обменивается с внешней средой ни теплотой, ни механической работой. Следовательно, для такой системы внутренняя энергия и объем постоянны, т.е. $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Как было показано в гл. 3, в соответствии со вторым законом термодинамики энтропия изолированной системы стремится к максимуму. В состоянии равновесия энтропия изолированной системы имеет максимально возможное для данной системы значение, т.е. в равновесной изолированной системе $\mathrm{d}S = 0$. Действительно, для изолированной системы $\mathrm{d}U = 0$ и $\mathrm{d}V = 0$, и из уравнения (3.171)

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

(где знак > соответствует необратимым процессам, а знак равенства — обратимым) получаем:

$$\mathrm{d}S \geq 0.$$

Таково условие равновесия для изолированной системы. Здесь знак > соответствует неравновесному состоянию системы, а знак равенства — уже достигнутому системой равновесию. Таким образом, в состоянии равновесия для изолированной системы

$$S = S_{\text{макс}}; \quad \mathrm{d}S = 0; \quad \mathrm{d}^2S < 0;$$

последнее соотношение показывает, что в *состоянии равновесия энтропия имеет максимум*.

Если же система каким-либо образом может взаимодействовать с окружающей средой, то условия равновесия системы будут иными, отличными от (3.154). Условия равновесия будут зависеть от условий взаимодействия системы с окружающей средой.

Наибольший интерес представляют четыре типа условий взаимодействия (или, как иногда говорят, условий сопряжения) системы, стремящейся к равновесию, с окружающей средой:

1) объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы энтропия системы оставалась постоянной:

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

2) система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и энтропия системы оставались постоянными:

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

3) объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы температура системы оставалась постоянной:

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

4) система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и температура в системе оставались постоянными:

$$p = \text{const}; \quad T = \text{const}.$$

Найдем критерии равновесия для каждого из этих четырех возможных случаев взаимодействия системы со средой.

1. Условия взаимодействия: $V = \text{const}$; $S = \text{const}$, т.е. $\mathrm{d}V = 0$ и $\mathrm{d}S = 0$.

Из соотношения (3.171), записанного в виде

$$\mathrm{d}U \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V,$$

получаем, что критерием равновесия системы, у которой $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$, является условие

$$\mathrm{d}U \le 0; \tag{5.1}$$

иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$U = U_{\text{мин}}; \quad \mathrm{d}U = 0; \quad \mathrm{d}^2U > 0. \tag{5.2}$$

2. Условия взаимодействия: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$, т.е. $\mathrm{d}p = 0$ и $\mathrm{d}S = 0$. Поскольку $H = U + pV$, то, очевидно,

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{5.3}$$

и, следовательно, уравнение (3.171) может быть записано следующим образом:

$$\mathrm{d}H \le T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p. \tag{5.4}$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$, является условие

$$\mathrm{d}H \le 0, \tag{5.5}$$

т.е. с приближением к состоянию равновесия энтальпия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$H = H_{\text{мин}}; \quad \mathrm{d}H = 0; \quad \mathrm{d}^2H > 0. \tag{5.6}$$

3. Условия взаимодействия: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.е. $\mathrm{d}V = 0$ и $\mathrm{d}T = 0$.

Поскольку

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(TS) - S\mathrm{d}T, \tag{5.7}$$

то уравнение (3.171) может быть записано так:

$$\mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) \le -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V. \tag{5.8}$$

Понятно, что

$$\mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}(U - TS). \tag{5.9}$$

Термодинамическую функцию $(U - TS)$ называют свободной энергией или изохорно-изотермическим потенциалом. Обозначим ее

$$F = U - TS. \tag{5.10}$$

Таким образом,

$$\mathrm{d}F \le -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V. \tag{5.11}$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой V = const и T = const (изохорно-изотермическая система), является условие

$$\mathrm{d}F \le 0, \tag{5.12}$$

т.е. *с приближением к состоянию равновесия свободная энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия*. Таким образом, в состоянии равновесия

$$F = F_{\text{мин}}; \quad \mathrm{d}F = 0; \quad \mathrm{d}^2F > 0. \tag{5.13}$$

4. Условия взаимодействия: p = const, T = const, т.е. $\mathrm{d}p = 0$ и $\mathrm{d}T = 0$. Комбинируя соотношения (5.3) и (5.8), получаем:

$$\mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS) \le -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p. \tag{5.14}$$

Термодинамическую функцию $(H - TS)$ называют изобарно-изотермическим потенциалом. Обозначим ее

$$\Phi = H - TS. \tag{5.15}$$

Таким образом,

$$\mathrm{d}\Phi \le -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p. \tag{5.16}$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, у которой p = const и T = const (изобарно-изотермическая система), является условие

$$\mathrm{d}\Phi \le 0, \tag{5.17}$$

т.е. *с приближением к состоянию равновесия изобарно-изотермический потенциал системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия*. Таким образом, в состоянии равновесия

$$\Phi = \Phi_{\text{мин}}; \quad \mathrm{d}\Phi = 0; \quad \mathrm{d}^2\Phi > 0. \tag{5.18}$$

При выводе этих условий равновесия мы исходили из предположения о том, что единственным видом работы, совершаемой системой в процессе взаимодействия с внешней средой, является работа расширения. Если мы рассмотрим случай, когда система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы (например, работу в магнитном поле, в электрическом поле, в поле тяготения, работу увеличения поверхности и т.п.), и воспользуемся уравнением (3.167)

$$T\mathrm{d}S \ge \mathrm{d}U + \mathrm{d}L,$$

где

$$\mathrm{d}L = p\mathrm{d}V + \mathrm{d}L', \tag{5.19}$$

причем $\mathrm{d}L'$ — дифференциал всех иных видов работы, кроме работы расширения, то получим несколько иные критерии равновесия для рассмотренных нами условий взаимодействия со средой:

1) V = const, S = const:

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}L' \le 0, \tag{5.20}$$

т.е. в состоянии равновесия

$$\mathrm{d}U = -\mathrm{d}L'; \tag{5.21}$$

2) $p = \text{const}$, $S = \text{const}$:

$$dH + dL' \le 0, \tag{5.22}$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dH = -dL'; \tag{5.23}$$

3) $V = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$dF + dL' \le 0, \tag{5.24}$$

т.е. в состояния равновесия

$$dF = -dL'; \tag{5.25}$$

4) $p = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$d\Phi + dL' \le 0, \tag{5.26}$$

т.е. в состоянии равновесия

$$d\Phi = -dL'. \tag{5.27}$$

Характеристические функции. Величины F и Φ образованы из функций состояния H, V, S и, следовательно, также являются функциями состояния.

Внутренняя энергия U, энтальпия H, свободная энергия F и изобарно-изотермический потенциал Φ, характеризующие условия равновесия термодинамической системы при различных условиях взаимодействия со средой, носят название характеристических функций. Помимо того что характеристические функции являются критериями равновесия в термодинамических системах, они обладают еще одним важным свойством: если мы знаем характеристическую функцию, выраженную через соответствующие, свои для каждой функции переменные, то можно вычислить любую термодинамическую величину.

Так, если внутренняя энергия U представлена в виде функции объема V и энтропии S, то, как нетрудно показать, остальные основные термодинамические величины определяются следующим образом:

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \tag{5.28}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V. \tag{5.29}$$

Зная U, V, S, p и T, мы без труда можем вычислить энтальпию H, свободную энергию F, изобарно-изотермический потенциал Φ и другие величины.

Если известна энтальпия H в функции давления p и энтропии S, то

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p; \tag{5.30}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \tag{5.31}$$

По известным H, p, S, T и V легко определяются внутренняя энергия U, свободная энергия F, изобарно-изотермический потенциал Φ и т.д.

По известной зависимости свободной энергии F от объема V и температуры T находим:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \tag{5.32}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{5.33}$$

Располагая значениями F, V, T, p и S, можно определить внутреннюю энергию U, энтальпию H, изобарно-изотермический потенциал Φ и другие величины.

Наконец, если мы располагаем зависимостью изобарно-изотермического потенциала Φ от давления p и температуры T, то

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T; \tag{5.34}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \tag{5.35}$$

Зная Φ, p, T, V и S, нетрудно вычислить внутреннюю энергию U, энтальпию H, свободную энергию F и другие величины.

Величины F и Φ не случайно названы потенциалами. Обычно не только F и Φ, но также и внутреннюю энергию и энтальпию называют термодинамическими потенциалами. Причина этого состоит в следующем.

Как отмечено выше, если система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы, суммарная (полная) работа, производимая такой системой, складывается из работы расширения и других видов работы.

Из уравнений (5.21), (5.23), (5.25) и (5.27) следует, что работа L', которая может быть совершена системой при данных условиях сопряжения со средой, равна убыли соответствующей характеристической функции. Вследствие этого характеристические функции по известной аналогии с механикой именуются потенциалами.

Несколько особое положение среди всех термодинамических потенциалов занимает свободная энергия F, имеющая значение не только как изохорно-изотермический потенциал, но и как изотермический потенциал. Рассмотрим систему, на которую наложено только одно условие T = const. Из соотношения

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - \mathrm{d}L' \tag{5.36}$$

для изотермической системы получаем:

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - \mathrm{d}L', \tag{5.37}$$

а поскольку

$$p\mathrm{d}V + dL' = \mathrm{d}L, \tag{5.38}$$

то, следовательно,

$$\mathrm{d}F = -\mathrm{d}L. \tag{5.39}$$

Таким образом, полная работа (включающая в себя и работу расширения), которая может быть совершена термодинамической системой в любом обратимом процессе при T = const, равна убыли свободной энергии.

Несколько слов о происхождении самого термина «свободная энергия»[1]. Выражение для внутренней энергии системы может быть записано следующим образом:

$$U = F + TS. \tag{5.40}$$

Мы уже знаем, что в изохорно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли значения F. Таким образом, в такой системе в работу может быть превращена не вся внутренняя энергия, а только ее «свободная» часть F. Величина же TS, которую часто называют связанной энергией, в работу превращена быть не может.

По аналогичным соображениям изобарно-изотермический потенциал Φ иногда называют свободной энтальпией; в изобарно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли Φ, которая является лишь частью энтальпии:

$$H = \Phi + TS. \tag{5.41}$$

[1] Термодинамическую функцию ($U - TS$) иногда называют свободной энергией Гельмгольца. Величина ($H - TS$) называется также свободной энергией Гиббса.

Из уравнений (5.15), (5.10) и (2.52) следует, что величины Ф и F связаны между собой следующим соотношением:

$$\Phi = F + pV. \tag{5.42}$$

Химический потенциал. Заканчивая рассмотрение вопроса о термодинамических потенциалах, познакомимся также с понятием химического потенциала.

Химическим потенциалом φ вещества называют удельный (в расчете на единицу массы) изобарно-изотермический потенциал:

$$\varphi = h - Ts, \tag{5.43}$$

где h и s — удельные энтальпия и энтропия. Естественно, возникает вопрос: почему удельный изобарно-изотермический потенциал — величина, казалось бы, аналогичная удельным свободной энергии, энтальпии и внутренней энергии, — занимает какое-то особое положение?

Для ответа на этот вопрос выясним, как изменяются характеристические функции системы при изменении количества вещества в системе.

До сих пор, рассматривая критерии равновесия различных термодинамических систем, мы предполагали, что количество вещества G в системе неизменно. Однако для решения некоторых проблем (в особенности для анализа условий фазового равновесия) полезно установить, как изменяется потенциал системы при удалении из системы некоторого количества вещества $\mathrm{d}G$ или при добавлении к системе некоторого количества вещества $\mathrm{d}G$. Иными словами, нам нужно найти величины:

$\left(\dfrac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,\,T}$ — для систем $p = \text{const}$, $T = \text{const}$;

$\left(\dfrac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,\,T}$ — для систем $V = \text{const}$, $T = \text{const}$;

$\left(\dfrac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,\,S}$ — для систем $S = \text{const}$, $p = \text{const}$;

$\left(\dfrac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,\,S}$ — для систем $S = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Рассмотрим, например, изохорно-изотермическую систему (V = const, T = = const). Поскольку характеристические функции аддитивны, то свободная энергия такой системы

$$F = Gf, \tag{5.44}$$

где f — удельная свободная энергия (на единицу массы):

$$f = u - Ts. \tag{5.45}$$

Из (5.44) получим:

$$\mathrm{d}F = f\mathrm{d}G + G\mathrm{d}f. \tag{5.46}$$

Далее, из (5.45) следует:

$$\mathrm{d}f = \mathrm{d}u - T\mathrm{d}s - s\mathrm{d}T, \tag{5.47}$$

или для системы, единственным видом работы в которой является работа расширения,

$$\mathrm{d}f = -p\mathrm{d}v - s\mathrm{d}T. \tag{5.48}$$

Следовательно, уравнение (5.46) приобретает вид:

$$\mathrm{d}F = f\mathrm{d}G - pG\mathrm{d}v - sG\mathrm{d}T. \tag{5.49}$$

Очевидно, что

$$G\mathrm{d}v = \mathrm{d}(Gv) - v\mathrm{d}G, \tag{5.50}$$

а так как в силу аддитивности объема

$$Gv = V, \tag{5.51}$$

то

$$G\mathrm{d}v = \mathrm{d}V - v\mathrm{d}G. \tag{5.52}$$

Подставляя эту величину в уравнение (5.49), получаем:

$$\mathrm{d}F = f\mathrm{d}G - p\mathrm{d}V + pv\mathrm{d}G - sG\mathrm{d}T, \tag{5.53}$$

или, что то же самое,

$$\mathrm{d}F = (f + pv)\mathrm{d}G - p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T. \tag{5.54}$$

Поскольку в рассматриваемой нами изохорно-изотермической системе V = = const и T = const, т.е. $\mathrm{d}V = 0$ и $\mathrm{d}T = 0$, то

$$\mathrm{d}F = (f + pv)\mathrm{d}G. \tag{5.55}$$

Из (5.42) следует, что

$$f + pv = \varphi. \tag{5.56}$$

Тогда из уравнения (5.55) получаем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,\,T} = \varphi. \tag{5.57}$$

Этот результат является несколько неожиданным: в самом деле, мы получили, что при изменении количества вещества в изохорно-изотермической системе значение свободной энергии F всей системы в целом изменяется пропорционально удельному изобарно-изотермическому потенциалу φ, а не величине f, как более естественно было бы ожидать.

Следует подчеркнуть, что в (5.57) частная производная взята при V = const, т.е. при условии постоянства объема системы. Если же производная от F по G берется при v = const, т.е. при условии постоянства удельного объема системы, то ее значение будет иным. В самом деле, если v = const, то, поскольку $V = vG$, очевидно, что

$$\mathrm{d}V = v\mathrm{d}G. \tag{5.58}$$

Подставляя это значение в уравнение (5.54), получаем, что для системы, в которой v = const и T = const,

$$\mathrm{d}F = f\mathrm{d}G, \tag{5.59}$$

отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{v,\,T} = f. \tag{5.60}$$

Различие в значениях производных (5.57) и (5.60) определяется тем, что производная (5.57) берется при условии V = const, т.е. в случае, когда количество вещества в системе изменяется, но объем системы при этом сохраняется постоянным; что же касается производной (5.60), то условие v = const соответствует тому случаю, когда объем системы изменяется пропорционально изменению количества вещества в системе.

Проводя аналогичные преобразования для систем, в которых p = const и T = = const; p = const и S = const; V = const и S = const, можно убедиться, что в каждом из этих случаев производная от соответствующей характеристической функции по количеству вещества в системе равна φ, т.е.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial G}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_{p,\,S} = \left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,\,S} = \varphi\ . \tag{5.61}$$

Таким образом, удельный массовый изобарно-изотермический потенциал φ обладает замечательным свойством — он позволяет рассчитать изменение характеристической функции любой системы при изменении количества вещества в системе. Именно поэтому величина φ получила название химического потенциала. Как мы увидим в дальнейшем, химический потенциал играет боль-

шую роль при анализе процессов фазовых переходов, когда вещество переходит из одной фазы в другую.

Особенно полезным понятие химического потенциала оказывается в химической термодинамике при рассмотрении химических реакций.

В заключение отметим еще одно обстоятельство. Как известно, для изолированной системы (V = const, U = const) величиной, характеризующей состояние равновесия, является энтропия. Энтропия, как нетрудно убедиться, не является термодинамическим потенциалом. Однако интересно отметить, что и для энтропии системы производная по G связана с φ; нетрудно установить, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_{U,V} = -\frac{\varphi}{T}. \tag{5.62}$$

5.3. Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе

Специальный термодинамический анализ позволяет показать, что из соображений термодинамической устойчивости системы для любого вещества должны выполняться следующие соотношения:

$$c_v > 0; \tag{5.63}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \tag{5.64}$$

т.е., во-первых, изохорная теплоемкость c_v всегда положительна и, во-вторых, в изотермическом процессе увеличение давления всегда приводит к уменьшению объема вещества. Условие (5.63) называют условием термической устойчивости, а условие (5.64) — условием механической устойчивости.

Условия (5.63) и (5.64) можно объяснить так называемым принципом смещения равновесия (принцип Ле Шателье—Брауна), смысл которого заключается в том, что, если система, находившаяся в равновесии, выводится из него, соответствующие параметры системы изменяются таким образом, чтобы система вернулась в состояние равновесия.

Эти условия термодинамической устойчивости системы ясны и без формальных выкладок. Представим себе, что теплоемкость c_v некоторого вещества отрицательна. Это означало бы, поскольку

$$c_v = \mathrm{d}q_v / \mathrm{d}T,$$

что подвод теплоты к веществу при постоянном объеме этого вещества приводил бы не к повышению, а к понижению температуры. Таким образом, чем больше теплоты мы подводили бы к веществу в изохорном процессе, тем больше становилась бы разность между температурами этого вещества и источника теплоты (окружающая среда). В результате увеличения перепада температуры между веществом и источником теплоты система, состоящая из рассматриваемого вещества и источника теплоты при неизменном объеме системы, все дальше и дальше отклонялась бы от состояния равновесия вместо того, чтобы стремиться к нему, причем этот процесс развивался бы все быстрее [1)]. Таким образом, система была бы неустойчивой — любая возникшая по тем или иным причинам даже ничтожно малая разность температур между исследуемым веществом и окружающей средой приводила бы к лавинообразному нарастанию неустойчивости системы. Напротив, аналогичные рассуждения для случая, когда $c_v > 0$, приводят нас к логичному выводу о том, что процесс теплообмена между рас-

[1)] Поскольку все больше и больше становится перепад температур.

сматриваемым веществом и окружающей средой, сопровождающийся ростом температуры вещества, прекратится тогда, когда температуры среды и вещества сравняются и в системе установится равновесие.

В справедливости условия (5.64) можно убедиться посредством следующего рассуждения. Предположим, что для некоторого вещества

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T > 0\,. \tag{5.65}$$

Это означает, что с увеличением объема вещества давление в нем будет увеличиваться. Как и прежде, рассмотрим систему, состоящую из двух частей — из вещества и окружающей среды, причем между ними осуществляется теплообмен, при котором температуры обеих частей системы одинаковы. Пусть давление исследуемого вещества увеличится по сравнению с давлением окружающей среды на бесконечно малую величину. Очевидно, что вследствие этого исследуемое вещество несколько расширится, а объем окружающей среды уменьшится (она сожмется). Однако в соответствии с (5.65) это приведет к дальнейшему росту давления рассматриваемого вещества, что в свою очередь вызовет увеличение объема этого вещества, и т.д. Непрерывно ускоряясь, процесс поведет к безграничному расширению вещества при бесконечно большом росте давления вещества. Если взять другой случай, когда в рассматриваемой системе давление исследуемого вещества в начальный момент чуть меньше, чем давление окружающей среды, то аналогичные рассуждения приведут к неизбежности лавинообразного процесса уменьшения объема исследуемого вещества при уменьшении давления последнего.

Таким образом, в обоих случаях рассматриваемая система будет неустойчива.

Напротив, если $(\partial p/\partial \upsilon)_T < 0$, то в случае, когда давление исследуемого вещества больше давления окружающей среды, расширение этого вещества будет приводить к уменьшению его давления до тех пор, пока давления вещества и окружающей среды не сравняются, т.е. пока система не достигнет состояния равновесия[1)].

Перейдем теперь к рассмотрению условий равновесия в термодинамических системах.

Из разнообразных термодинамических систем, отличающихся друг от друга различными способами взаимодействия (сопряжения) с окружающей средой, наибольший практический интерес представляет рассмотрение условий равновесия в изолированной термодинамической системе.

Рассмотрим такую изолированную систему, условно изображенную на рис. 5.1. Мысленно разделим эту систему на две части (или, как иногда говорят, на две подсистемы) *1* и *2* и выясним, при каких условиях существует равновесие между этими подсистемами.

Поскольку в целом система изолирована, то

$$V_{\text{сист}} = \text{const} \quad \text{и} \quad U_{\text{сист}} = \text{const}.$$

Вместе с тем можно представить себе такой бесконечно малый процесс внутри изолированной системы, при котором меняется либо объем каждой из подсистем, либо внутренняя энергия подсистем, либо и то, и другое (при этом количество вещества в каждой из подсистем остается неизменным). Пусть для

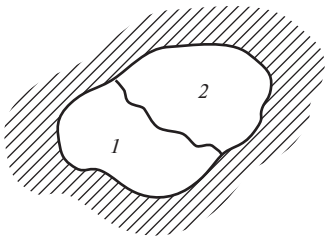


Рис. 5.1

[1)] Существуют и такие состояния вещества, в которых $\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T = 0$; речь о них будет идти в § 6.3 и 6.6.

первой подсистемы объем изменяется на величину $\mathrm{d}V_1$, а внутренняя энергия — на величину $\mathrm{d}U_1$ и для второй подсистемы — соответственно на $\mathrm{d}V_2$ и $\mathrm{d}U_2$. Поскольку объем и внутренняя энергия всей системы в целом сохраняют постоянное значение, то $\mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2$ и $\mathrm{d}U_1 = -\mathrm{d}U_2$; иными словами, насколько уменьшится объем (или внутренняя энергия) первой подсистемы, настолько же увеличится объем (или внутренняя энергия) второй подсистемы.

Ранее мы установили важный критерий равновесия в изолированной системе — было показано, что в состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы сохраняет постоянное (максимальное) значение, т.е. в состоянии равновесия

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = 0. \tag{5.66}$$

Поскольку энтропия является аддитивной величиной, то применительно к рассматриваемому случаю

$$S_{\text{сист}} = S_1 + S_2 \tag{5.67}$$

и в соответствии с (5.66)

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0. \tag{5.68}$$

Из уравнения $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ следует, что

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V. \tag{5.69}$$

Таким образом, для подсистемы *1*

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{1}{T_1}\,\mathrm{d}U_1 + \frac{p_1}{T_1}\,\mathrm{d}V_1 \tag{5.70}$$

и для подсистемы *2*

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{1}{T_2}\,\mathrm{d}U_2 + \frac{p_2}{T_2}\,\mathrm{d}V_2\,. \tag{5.71}$$

В соответствии с уравнением (5.68) получаем:

$$\frac{1}{T_1}\,\mathrm{d}U_1 + \frac{p_1}{T_1}\,\mathrm{d}V_1 + \frac{1}{T_2}\,\mathrm{d}U_2 + \frac{p_2}{T_2}\,\mathrm{d}V_2 = 0\,. \tag{5.72}$$

Мы можем представить уравнение (5.72) в следующем виде:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 = 0\,. \tag{5.73}$$

Выше отмечалось, что объем и внутренняя энергия каждой из подсистем могут меняться независимо друг от друга, т.е. возможен такой процесс, при котором объемы каждой из подсистем изменяются, а их внутренние энергии остаются неизменными, и наоборот — изменение внутренних энергий подсистем может не повлечь за собой изменения объемов подсистем. Иными словами, дифференциалы $\mathrm{d}V_1$ и $\mathrm{d}U_1$ в принципе независимы. Если это так, то для того чтобы левая часть уравнения (5.73) была равна нулю, нужно, чтобы порознь, независимо друг от друга, были равны нулю множители при дифференциалах $\mathrm{d}V_1$ и $\mathrm{d}U_1$ в этом уравнении, т.е. чтобы

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0\,; \tag{5.74}$$

и

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0\,. \tag{5.75}$$

Из (5.74) имеем:

$$T_1 = T_2, \tag{5.76}$$

а из (5.75) с учетом (5.76) получаем:

$$p_1 = p_2. \tag{5.77}$$

Очевидно, что к такому же выводу мы придем независимо от того, на какие две подсистемы мысленно подразделим нашу систему. Таким образом, мы пришли к выводу о том, что в изолированной системе в состоянии равновесия температура и давление во всех частях системы одинаковы.

Имеет ли полученный нами вывод общий характер для любых изолированных систем или же в процессе вывода мы использовали какие-либо упрощающие предположения, ограничивающие сферу действия этого вывода?

Действительно, при выводе были введены некоторые ограничения. Во-первых, мы использовали объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики не в самом общем виде

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}L,$$

а в форме

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V, \tag{5.78}$$

т.е. ограничились рассмотрением лишь того случая, когда единственным видом работы является работа расширения. Если бы мы рассмотрели другие виды работы (например, система, находящаяся в потенциальном поле, — газ в поле тяготения), то в ряде случаев мы получили бы иные условия равновесия в системе. При этом нетрудно установить, что условие (5.76) — равенство температур по всему объему системы — осталось бы неизменным, а изменилось бы лишь условие (5.77). Так, для газа, находящегося в поле тяготения, мы получили бы, что давление в столбе газа нарастает с понижением высоты.

Во-вторых, при выводе мы предполагали, что поверхность раздела между подсистемами не имеет каких-либо особенностей, которые нужно было бы учитывать. Это предположение несправедливо, когда в подсистемах вещество находится в разных фазах; строго говоря, нужно учитывать поверхностный слой, который, как мы увидим в дальнейшем (§ 5.9), обладает особыми свойствами. В этом случае следовало бы добавить еще одно слагаемое — энергию поверхностного слоя. Заметим, однако, что при этом условие (5.76) останется неизменным. Что же касается условия (5.77), то в случае плоской поверхности раздела между фазами это условие также останется неизменным; если же поверхность раздела фаз будет искривленной, то условие (5.77) заменится другим (см. § 5.9).

5.4. Условия фазового равновесия

В предыдущем параграфе мы рассмотрели условия равновесия в изолированной однофазной системе и нашли, что в такой системе температура и давление одинаковы во всех частях системы.

Теперь, рассматривая изолированные системы, состоящие из двух (или более) фаз, найдем общие условия фазового равновесия.

Рассматривая изолированную термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем *1* и *2*, используем тот же метод, что и в предыдущем параграфе. Отличие будет состоять в том, что теперь вещество в подсистемах находится в двух разных фазах, причем количество вещества в подсистемах может меняться (переход вещества из одной фазы в другую).

Таким образом, рассматривается система, для которой $V_{\text{сист}} = \text{const}$, $G_{\text{сист}} = \text{const}$ и $U_{\text{сист}} = \text{const}$; здесь $G_{\text{сист}}$ — полное количество вещества в системе. Такую систему можно представить себе, например, в виде сосуда постоянного

объема с идеально теплоизолированными стенками, одна часть которого заполнена водой, а другая — находящимся над ней водяным паром. Следовательно,

$$V_{\text{сист}} = V_1 + V_2; \tag{5.79}$$

$$G_{\text{сист}} = G_1 + G_2; \tag{5.80}$$

$$U_{\text{сист}} = U_1 + U_2, \tag{5.81}$$

где индексы *1* и *2* относятся соответственно к первой и второй фазам.

Как видно, в отличие от рассмотренного ранее случая однородной изолированной системы здесь мы помимо величин V и U фиксируем еще и количество вещества в каждой из рассматриваемых подсистем (фаз). Отсюда

$$\mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2; \tag{5.82}$$

$$\mathrm{d}G_1 = -\mathrm{d}G_2; \tag{5.83}$$

$$\mathrm{d}U_1 = -\mathrm{d}U_2 \tag{5.84}$$

и, как и ранее,

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = 0; \quad S_{\text{сист}} = S_1 + S_2.$$

Следовательно,

$$\mathrm{d}S_{\text{сист}} = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0. \tag{5.85}$$

Рассмотрим далее выражение для полного дифференциала энтропии подсистемы *1*. Очевидно, что следует рассматривать энтропию подсистемы S_1 как функцию не только объема подсистемы V_1 и внутренней энергии U_1, как мы это делали при рассмотрении однофазной системы, но и количества вещества в подсистеме G_1, т.е. $S_1 = f(V_1, U_1, G_1)$. В соответствии с этим

$$\mathrm{d}S_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,G_1} \mathrm{d}U_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1,G_1} \mathrm{d}V_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{U_1,V_1} \mathrm{d}G_1 \ . \tag{5.86}$$

Как показано ранее [см. (4.40)[1)]],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,G} = \frac{1}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,G} = \frac{p}{T};$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{U,V} = -\frac{\varphi}{T}.$$

В соответствии с этим уравнение (5.86) приобретает следующий вид[2)]:

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{1}{T_1}\mathrm{d}U_1 + \frac{p_1}{T_1}\mathrm{d}V_1 - \frac{\varphi_1}{T_1}\mathrm{d}G_1. \tag{5.87}$$

[1)] Строго говоря, уравнение (4.40) имеет несколько иной вид:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T}.$$

Однако поскольку $S = sG$ и $U = uG$, то, беря производную при G = const, получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,G} = \frac{1}{T}.$$

Аналогичное выражение можно получить из уравнения (4.41).

[2)] Из уравнения (5.86) в общем случае с учетом (5.62) следует:

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \varphi\mathrm{d}G. \tag{5.88}$$

Такой вид имеет уравнение второго закона термодинамики для системы с переменным количеством вещества.

Аналогично для энтропии подсистемы *2*

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{1}{T_2}\mathrm{d}U_2 + \frac{p_2}{T_2}\mathrm{d}V_2 - \frac{\varphi_2}{T_2}\mathrm{d}G_2 . \tag{5.89}$$

Подставляя полученные выражения для $\mathrm{d}S_1$ и $\mathrm{d}S_2$ в уравнение (5.85) и учитывая при этом соотношения (5.82)—(5.84), получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 - \left(\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2}\right)\mathrm{d}G_1 = 0 . \tag{5.90}$$

Поскольку дифференциалы $\mathrm{d}U_1$, $\mathrm{d}V_1$ и $\mathrm{d}G_1$ взаимно независимы (по тем же соображениям, что изложены в предыдущем параграфе о независимости $\mathrm{d}V_1$ и $\mathrm{d}U_1$), то для того чтобы левая часть уравнения (5.90) была тождественно равна нулю, нужно, чтобы были равны нулю множители при дифференциалах $\mathrm{d}U_1$, $\mathrm{d}V_1$ и $\mathrm{d}G_1$, т.е. чтобы

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 ; \tag{5.91}$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 ; \tag{5.92}$$

$$\frac{\varphi_1}{T_1} - \frac{\varphi_2}{T_2} = 0 . \tag{5.93}$$

Из первых двух соотношений получаем уже известные нам условия

$$T_1 = T_2;$$

$$p_1 = p_2;$$

из уравнения (5.93) получаем новое условие:

$$\varphi_1 = \varphi_2. \tag{5.94}$$

Таким образом, если *две фазы находятся в равновесии, то температуры, давления и химические потенциалы этих фаз равны между собой*. Аналогичным путем такой же результат может быть получен для системы, в которой количество сосуществующих фаз превышает две.

5.5. Фазовые переходы

Фазовым переходом называют переход вещества из одной фазы в другую, сосуществующую с первой. Говоря о фазах чистого вещества, обычно имеют в виду его агрегатные состояния и поэтому говорят о газовой, жидкой и твердой фазах. Однако, строго говоря, понятие фазы несколько у́же понятия агрегатного состояния: некоторые вещества (например, лед) в твердом состоянии имеют несколько фаз. Тем не менее (если это специально не оговорено) мы в дальнейшем будем подразумевать под фазовым переходом переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Из повседневного опыта мы знаем, что одно и то же вещество в зависимости от внешних условий (давления и температуры) может находиться в различных агрегатных состояниях. Например, при атмосферном давлении вода существует в жидком состоянии при температурах от 0 до 100 °C. При температуре ниже 0 °C при атмосферном давлении вода переходит в твердую фазу — лед, а при нагреве выше 100 °C вода переходит в парообразное состояние. Известно также, что при изменении давления изменяются температуры затвердевания и кипения вещества.

Вещество в разных агрегатных состояниях имеет различные физические свойства и, в частности, плотность. Это различие объясняется характером межмолекулярного взаимодействия. Мы ограничимся здесь лишь упрощенной трактовкой, основанной на явлении ассоциации, т.е. образования комплексов из большего или меньшего числа молекул. При переходе вещества из жидкой фазы в газообразную теплота фазового перехода тратится как на работу расширения, так и на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия, выражающееся в разрушении ассоциированных комплексов. При этом уменьшается и плотность вещества. При плавлении или сублимации теплота фазового перехода затрачивается на разрушение кристаллической решетки твердого тела.

С ростом давления ассоциация в паровой фазе прогрессирует. Так как жидкая фаза находится под весьма большим внутренним давлением, то определяющим фактором является не давление, а температура. С ростом последней ассоциация уменьшается. Поэтому с ростом температуры и давления теплота парообразования уменьшается.

Фазовый переход из твердой фазы в газообразную, происходящий при очень низких давлениях, называют сублимацией. Из сказанного выше очевидно, что теплота сублимации должна быть весьма велика (больше, чем теплота плавления или теплота парообразования).

При фазовом переходе обычно резко изменяется плотность вещества. При этом в случаях парообразования и сублимации плотность газовой фазы всегда меньше, чем плотность конденсированной фазы [1)]. Что же касается плавления, то здесь для разных веществ возможны различные случаи: плотность твердой фазы может быть либо больше, либо меньше плотности жидкости.

Принята следующая классификация точек фазового перехода: точку перехода жидкость — пар называют точкой кипения (она же точка конденсации), точку перехода твердое тело — жидкость — точкой плавления (она же точка затвердевания), а точку перехода твердое тело — пар — точкой сублимации.

Каждому значению температуры при данном давлении для данного вещества в жидкой или газовой фазе соответствует вполне определенный состав молекулярных ассоциаций. Чем выше температура при данном давлении, тем меньше эти ассоциации. При этом не следует думать, что каждому значению температуры соответствуют ассоциации только одного размера: при любой температуре сосуществуют ассоциации различных размеров, но чем выше температура, тем больше среди них становится малых ассоциаций и тем меньше крупных.

Таким образом, с повышением температуры в веществе происходит некоторое дробление молекулярных ассоциаций (в твердой фазе — разрыхление кристаллов). Этот процесс заметно ускоряется вблизи точек перехода, в которых изменение молекулярной структуры вещества происходит скачкообразно.

Некоторые вещества могут, находясь в твердом состоянии, образовывать не одну, а несколько кристаллических модификаций (например, аллотропические модификации льда). Каждая из этих модификаций существует в определенной, характерной для нее области параметров состояния и при изменении этих параметров переходит в другую модификацию. Каждая из таких модификаций представляет собой фазу; переход из одной фазы в другую сопровождается подводом (или отводом) теплоты фазового перехода и соответствующим изменением плотности вещества. Различные фазы в твердом веществе встречаются довольно часто. Примеры существования различных фаз в твердом веществе будут рассмотрены в § 6.1.

[1)] Жидкую и твердую фазы иногда объединяют общим названием «конденсированная фаза».

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет так называемое правило фаз Гиббса. Оно устанавливает зависимость между числом независимых интенсивных переменных, определяющих состояние термодинамической системы, находящейся в равновесии (эти независимые переменные часто называют степенями свободы системы), числом фаз и числом компонентов системы [1)].

Правило фаз формулируется [2)] следующим образом:

$$\psi = n - r + 2, \tag{5.95}$$

где ψ — число степеней свободы термодинамической системы; n — число компонентов системы; r — число фаз в системе.

Правило фаз, справедливое для систем с любым количеством компонентов, играет особенно важную роль в химической термодинамике. Применительно к чистому веществу (однокомпонентная система, $n = 1$) правило фаз принимает следующий вид:

$$\psi = 3 - r. \tag{5.96}$$

Отсюда следует, что для чистых веществ в однофазной системе ($r = 1$) число степеней свободы $\psi = 2$. Такими независимыми переменными могут являться, например, p и T. Это означает, что если для такой системы произвольно задать, например, давление и температуру, то все другие интенсивные параметры системы (удельный объем, энтропия, энтальпия и т.п.) будут определены однозначно. Таким образом, любые три интенсивные термодинамические величины, определяющие состояние данного вещества (например, p, T и V), представляют собой группу переменных, из которых две являются независимыми, а третья представляет собой функцию этих двух переменных.

Рассмотрим систему, которая состоит, как и прежде, из чистого вещества, но содержит не одну, а две фазы, находящиеся в равновесии между собой. Поскольку в этом случае $r = 2$, система обладает только одной степенью свободы, т.е. независимыми переменными, полностью определяющими равновесное состояние каждой фазы системы, могут являться, например, давление p или температура T. Этот вывод очень важен. В самом деле, если мы знаем, например, температуру фазового перехода, то она однозначно определяет собой все другие интенсивные термодинамические величины каждой из фаз — давление в точке перехода, плотности вещества в каждой из сосуществующих фаз, удельную энтальпию, энтропию и т.п.

Линию фазового перехода можно изобразить на p, T-диаграмме, если нанести на нее состояния, соответствующие давлениям и температурам фазового перехода.

Рассматривая однокомпонентную трехфазную систему ($r = 3$), получаем, что число степеней свободы такой системы равно нулю. Отсутствие в этом случае степеней свободы означает, что в однокомпонентной системе три фазы могут

[1)] Ранее (§ 1.5) мы определили компоненты как чистые вещества, составляющие смесь. Более строго компонентом термодинамической системы следует называть составную часть системы, количество которой может изменяться независимо от количества других составных частей. Отсюда следует, что если вещества, составляющие систему, химически не взаимодействуют друг с другом, то число компонентов в системе равно числу входящих в нее чистых веществ. Если вещества, составляющие систему, химически взаимодействуют, то число компонентов всегда меньше числа чистых веществ — оно равно числу чистых веществ, уменьшенному на число независимых реакций, которые могут происходить между ними. Очевидно, что чистое вещество представляет собой однокомпонентную систему.

[2)] Подробный вывод правила фаз см., например, в § 3.1 книги В.А. Кириллина, А.Е. Шейндлина и Э.Э. Шпильрайна «Термодинамика растворов». — 2-е изд. (М.: Энергия, 1981).

находиться в равновесии лишь при вполне определенных температуре и давлении, характерных для данного конкретного вещества. На кривой фазового перехода в p, T-диаграмме состояние, в котором сосуществуют три фазы, изобразится точкой (так называемой тройной точкой). Наиболее характерной для чистого вещества является тройная точка, в которой сосуществуют твердая, жидкая и паровая фазы. Для воды тройная точка соответствует температуре 0,01 °С и давлению 611,7 Па (0,006238 кгс/см^2). Выше мы отмечали, что некоторые вещества в твердом состоянии могут иметь не одну, а несколько фаз. Очевидно, что у таких веществ может быть несколько тройных точек. Ту тройную точку, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях, иногда называют главной тройной точкой.

На рис. 5.2 изображена характерная p, T-диаграмма вещества с нанесенными на ней кривыми фазовых переходов. Влево от линии AOB расположена область твердого состояния вещества. Справа от линии KOB расположена область газообразного состояния вещества, а между линиями OA и OK — область жидкого состояния. Очевидно, что, располагая p, T-диаграммой вещества, мы всегда можем выяснить, в каком состоянии — твердом, жидком или газообразном — находится это вещество при каких-либо давлении p и температуре T. Из p, T-диаграммы следует, что линия OB представляет собой кривую сублимации вещества, линия OA — кривую плавления (затвердевания), а линия OK — кривую кипения (конденсации). Кривую кипения обычно называют кривой (или линией) насыщения. Точка O представляет собой тройную точку, в которой вещество сосуществует в трех агрегатных состояниях. Кривая сублимации OB продолжается вниз в сторону низких температур. Кривая плавления OA уходит вверх, в сторону больших давлений; исследования, проведенные до настоящего времени, показывают, что кривая плавления не оканчивается даже при сверхвысоких давлениях (порядка десятков и сотен тысяч атмосфер). Линия насыщения OK оканчивается в точке K, называемой критической точкой. Поскольку свойства разных веществ отличаются друг от друга, то и p, T-диаграммы будут различными для различных веществ.

Из рис. 5.2 видно, что линия сублимации и линия насыщения имеют положительный наклон. Это означает, что с ростом давления температура фазового перехода (сублимация и кипение) повышается. Такая закономерность справедлива для всех известных нам чистых веществ. Линия плавления для различных веществ может иметь как положительный, так и отрицательный наклон.

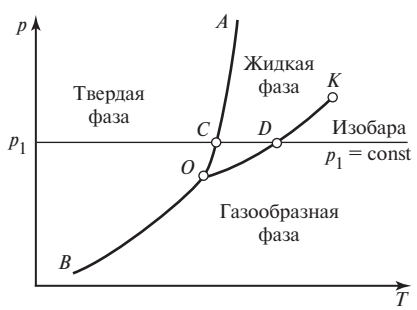


Рис. 5.2

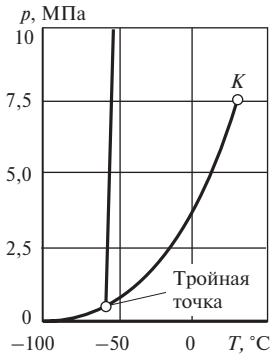


Рис. 5.3

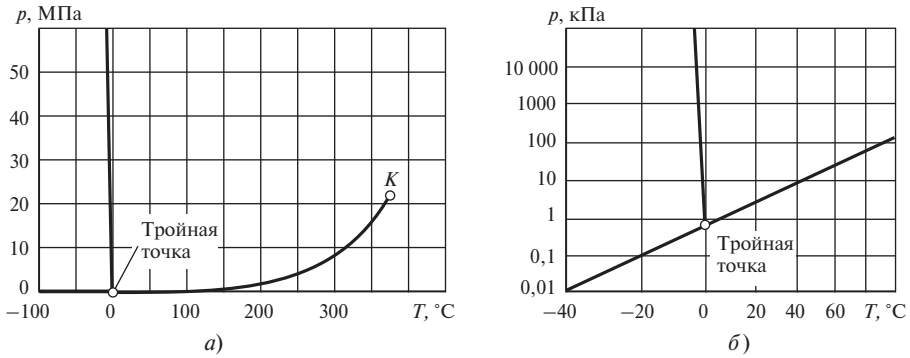


Рис. 5.4

Из p, T-диаграммы (рис. 5.2) видно также, как изменяется состояние вещества в процессе нагрева при постоянном давлении. Двигаясь по изобаре p_1 = = const из области, соответствующей твердому состоянию вещества, мы пересекаем линию плавления в точке C — вещество переходит в жидкое состояние. При дальнейшем нагреве мы пересекаем линию насыщения OK в точке D — вещество превращается в пар. Дальнейшее продвижение по изобаре p_1 = const в сторону больших температур соответствует нагреву вещества в газовой (паровой) фазе.

В качестве примера приведены p, T-диаграммы для диоксида углерода (рис. 5.3) и для воды (рис. 5.4). На рис. 5.3 ясно виден отрицательный наклон кривой плавления.

5.6. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Рассмотрим две фазы (*1* и *2*), находящиеся в равновесии при давлении p и температуре T. Как мы уже знаем, для фаз, находящихся в равновесии, имеет место условие (5.94):

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T).$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину $\mathrm{d}T$, а давление — на величину $\mathrm{d}p$. Если при изменении температуры изменим давление таким образом, чтобы фазы и при новой температуре $T + \mathrm{d}T$ продолжали оставаться в равновесии, то, очевидно, и в этих новых условиях потенциалы фаз будут равны:

$$\varphi_1(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T) = \varphi_2(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T). \tag{5.97}$$

Функция $\varphi(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T)$ может быть разложена в ряд Тейлора следующим образом:

$$\varphi(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T) = \varphi(p, T) + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T. \tag{5.98}$$

В соответствии с уравнениями (5.34) и (5.35) имеем:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T = \upsilon; \tag{5.99}$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p = -s, \tag{5.100}$$

и, следовательно, ряд (5.98) может быть записан следующим образом:

$$\varphi(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T) = \varphi(p, T) + v\mathrm{d}p - s\mathrm{d}T. \tag{5.101}$$

Подставляя это выражение в левую и правую части уравнения (5.97), получаем:

$$\varphi_1(p, T) + v_1\mathrm{d}p - s_1\mathrm{d}T = \varphi_2(p, T) + v_2\mathrm{d}p - s_2\mathrm{d}T.$$

Учитывая, что $\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$, получаем отсюда уравнение кривой фазового перехода (уравнение Клапейрона—Клаузиуса):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \tag{5.102}$$

Это уравнение однозначно связывает наклон линии фазового перехода в p, T-диаграмме с разностями энтропий сосуществующих фаз (s_2 и s_1) и удельных объемов этих фаз (v_2 и v_1). Поскольку, как мы знаем, при данной постоянной температуре процесс перехода вещества из одной фазы в другую происходит при одинаковых давлениях фаз, т.е. по изобаре, и поскольку при этом температура в обеих фазах одинакова, то уравнение второго закона термодинамики (4.29) в форме

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p$$

применительно к данному случаю (для p = const) приобретает следующий вид:

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h. \tag{5.103}$$

Интегрируя это соотношение между произвольными точками *1* и *2* и учитывая при этом, что величина T в данном процессе сохраняется постоянной, получаем:

$$T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1. \tag{5.104}$$

Применительно к процессу фазового перехода величина $(h_2 - h_1)$ представляет собой разность энтальпий сосуществующих фаз. Эта разность энтальпий является теплотой фазового перехода, т.е. теплотой, которая поглощается (или выделяется) определенным количеством вещества (обычно 1 кг) в процессе фазового перехода.

Обозначая теплоту фазового перехода

$$r = h_2 - h_1, \tag{5.105}$$

получаем из (5.104):

$$s_2 - s_1 = \frac{r}{T}. \tag{5.106}$$

Подставляя это значение в уравнение (5.102), получаем уравнение Клапейрона—Клаузиуса в следующем виде:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)}. \tag{5.107}$$

Фазовый переход жидкость — пар. Применительно к фазовому переходу жидкость — пар уравнение (5.107) можно записать следующим образом:

$$\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}T} = \frac{r}{T(v'' - v')}, \tag{5.108}$$

где r — теплота парообразования; v'' — удельный объем пара на линии насыщения; v' — удельный объем жидкости на линии насыщения; p_s — равновесное давление в точках фазового перехода жидкость — пар[1)].

[1)] Всюду в дальнейшем индекс s будет относиться к величинам на линии насыщения, а индексы $'$ и $''$ — соответственно к величинам для жидкости и пара в состоянии насыщения.

Поскольку плотность пара всегда меньше плотности жидкости, т.е. $v'' > v'$, из уравнения (5.108) следует, что для фазового перехода жидкость — пар всегда $\mathrm{d}p_s/\mathrm{d}T > 0$, т.е. с ростом температуры давление насыщения увеличивается. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса устанавливает зависимость между производной давления насыщения по температуре и калорическими (r) и термическими (v', v'') свойствами вещества на линии насыщения. Большой интерес представляют попытки проинтегрировать уравнение Клапейрона—Клаузиуса и тем самым найти зависимость давления насыщения от температуры в явном виде.

Если давление пара мало, то удельный объем пара на несколько порядков больше удельного объема жидкости, т.е. $v'' >> v'$, и поэтому стоящую в знаменателе правой части уравнения (5.108) разность $v'' - v'$ с достаточной степенью точности можно заменить просто величиной v''. Кроме того, если давление пара мало, то этот пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, а для идеального газа в соответствии с уравнением Клапейрона

$$v'' = \frac{RT}{p_s}. \tag{5.109}$$

Подставляя это выражение для величины v'' в уравнение (5.108) и выполняя несложные преобразования, получаем:

$$\frac{\mathrm{d}\ln p_s}{\mathrm{d}T} = \frac{r}{RT^2}, \tag{5.110}$$

отсюда

$$\ln p_s = \int \frac{r}{RT^2}\,\mathrm{d}T + \mathrm{const}. \tag{5.111}$$

Поскольку при низких давлениях теплота парообразования слабо зависит от температуры [1)], в ряде случаев величину r можно считать практически не зависящей от температуры. Тогда в уравнении (5.111) r выносится за интеграл и мы получаем:

$$\ln p_s = -\frac{r}{RT} + \mathrm{const}. \tag{5.112}$$

Для того чтобы определить значение константы, стоящей в правой части уравнения (5.112), нужно знать давление насыщения p_s при какой-либо одной фиксированной температуре. Обычно константу интегрирования определяют по температуре нормального кипения $T_{\text{н.к}}$, т.е. по температуре, при которой кипит жидкость при нормальном атмосферном давлении (p_s = 760 мм рт. ст. = = 101,325 кПа — так называемая физическая атмосфера). Из уравнения (5.112) получаем:

$$\ln \frac{p_s}{1\ \text{физ.атм}} = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{н.к}}} - \frac{1}{T}\right). \tag{5.113}$$

В ряде случаев можно встретить запись уравнения (5.113) в следующем виде:

$$\ln p_s = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{н.к}}} - \frac{1}{T}\right). \tag{5.114}$$

При этом следует иметь в виду, что значение p_s подставляется здесь в физических атмосферах; иными словами, под знаком логарифма стоит безразмерная величина — отношение давления в искомой точке к нормальному атмосфер-

[1)] Более подробно о характере температурной зависимости $r(T)$ см. в § 6.6.

ному давлению. Нельзя, очевидно, подставлять в уравнение (5.114) значения p_s, выраженные в каких-либо других единицах (кПа, кгс/см^2, мм рт. ст. и т.д.), ибо фигурирующая в правой части уравнения величина $T_{\text{н.к}}$ представляет собой температуру кипения жидкости при давлении, равном именно 1 физ. атм. Если же вместо $T_{\text{н.к}}$ использовать температуру кипения при давлении, равном, например, 1 кПа, 1 кгс/см^2 или 1 мм рт. ст. и т.д., то тогда и p_s в левой части (5.113) надо выражать соответственно в кПа, кгс/см^2, мм рт. ст. и т.д.

Иными словами, когда мы определяем константу интегрирования не по величине $T_{\text{н.к}}$, а по известному давлению насыщения при какой-либо иной температуре (обозначим ее T^*), уравнение (5.112) примет вид:

$$\ln \frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{r}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right). \qquad (5.115)$$

Из уравнения (5.112) следует, что при невысоких давлениях зависимость $\ln p_s = f(1/T)$ должна иметь линейный характер. Как показывает обработка экспериментальных данных зависимости p_s от T_s для большого числа веществ, линейная зависимость $\ln p_s$ от $1/T$ действительно имеет место (рис. 5.5).

Отметим одно интересное обстоятельство. Уравнение (5.112) справедливо, как указано выше, только при невысоких давлениях. В этой связи, казалось бы, линейный характер зависимости $\ln p_s = f(1/T)$ должен выполняться только для области невысоких давлений. Однако обработка экспериментальных данных показывает, что для многих веществ линейный характер зависимости $\ln p_s = f(1/T)$ сохраняется и в области высоких давлений, где заведомо нельзя пар рассматривать как идеальный газ и нельзя пренебрегать величиной v' по сравнению с v'', и там, где величина r существенно зависит от температуры. Часто это обстоятельство вызывает удивление: а не кроется ли здесь какая-либо новая термодинамическая зависимость? Это совпадение может быть объяснено следующим образом.

Умножая числитель и знаменатель правой части уравнения (5.108) на p, получаем

$$\frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}T} = \frac{rp}{Tp(v'' - v')}$$

и отсюда, обозначая $p(v'' - v') = \beta$, имеем:

$$\frac{\mathrm{d}\ln p_s}{\mathrm{d}T} = \frac{r}{T\beta}. \qquad (5.116)$$

Так как в соответствии с (5.105)

$$r = h'' - h', \qquad (5.117)$$

а [см. (2.54а)]

$$h = u + pv,$$

то

$$r = (u'' - u') + p(v'' - v'), \qquad (5.118)$$

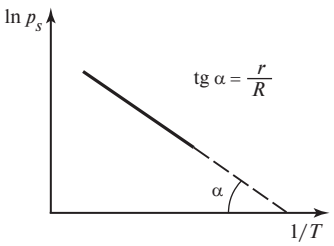


Рис. 5.5

т.е. теплоту парообразования можно рассматривать состоящей из двух слагаемых: разности внутренних энергий фаз $u'' - u'$ и величины $p(v'' - v')$. Величина $u'' - u'$, которую иногда называют теплотой дисгрегации, представляет собой то количество теплоты, которое нужно подвести к определенному количеству вещества для того, чтобы преодолеть силы сцепления между молекулами в процессе парообразования. Величина $\beta = p(v'' - v')$, очевидно, представляет собой работу расширения вещества от состояния с удельным объемом v' до состояния с удельным объемом v'' [1].

[1] Строго говоря, раздельное рассмотрение величин $u'' - u'$ и $p(v'' - v')$ в известной мере условно, поскольку распад ассоциаций неразрывно связан с увеличением удельного объема вещества.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, отношение r/β с хорошей степенью точности может быть описано эмпирическим отношением следующего вида:

$$\frac{r}{\beta} = \frac{r_0}{TK}, \tag{5.119}$$

где r_0 — теплота парообразования при некоторой фиксированной температуре; K — константа.

Подставляя (5.119) в (5.116), получаем:

$$\frac{\mathrm{d}\ln p_s}{\mathrm{d}T} = \frac{r_0}{KT^2}\ . \tag{5.120}$$

По структуре это уравнение сходно с уравнением (5.110); интегрирование этого уравнения приводит к линейной зависимости $\ln p_s$ от $1/T$.

При интегрировании уравнения (5.110) мы предполагали, что, поскольку при невысоких давлениях величина r слабо зависит от температуры, ее можно считать постоянной. Однако иногда для получения более точного соответствия экспериментальным данным оказывается полезным учесть эту слабую зависимость r от температуры в самом простом виде — в виде линейного соотношения

$$r = a - bT; \tag{5.121}$$

константы a и b в этой формуле вычисляются из экспериментальных данных по зависимости теплоты парообразования от температуры.

Подставляя (5.121) в уравнение (5.111) и интегрируя, получаем:

$$\ln p_s = -\frac{1}{R}\left(\frac{a}{T} + b\ln T\right) + \text{const}, \tag{5.122}$$

отсюда

$$\ln\frac{p_s}{p_s(T^*)} = \frac{a}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) + \frac{b}{R}\ln\frac{T^*}{T}, \tag{5.123}$$

где $p_s(T^*)$ — известное значение давления насыщения при температуре T^*.

Фазовый переход твердое тело — жидкость. Применительно к фазовому переходу твердое тело — жидкость (плавление) уравнение (5.107) можно записать в виде

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}})}, \tag{5.124}$$

где λ — теплота плавления; $v_{\text{ж}}$ — удельный объем жидкости на линии плавления; $v_{\text{тв}}$ — удельный объем твердой фазы на линии плавления.

Поскольку обычно плотности вещества в жидкой и твердой фазах являются величинами одного порядка, значения $v_{\text{ж}}$ и $v_{\text{тв}}$ близки между собой. При этом возможны два случая: плотность твердого тела больше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} > v_{\text{тв}}$) и плотность твердого тела меньше плотности жидкости ($v_{\text{ж}} < v_{\text{тв}}$). Из уравнения (5.124) очевидно, что в первом случае $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T > 0$, т.е. с ростом давления температура плавления увеличивается. Во втором случае, когда $v_{\text{ж}} < v_{\text{тв}}$, величина $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$, как видно из (5.124), оказывается отрицательной, т.е. с ростом давления температура плавления уменьшается. Таким образом, у некоторых веществ (например, у воды) кривая плавления в p, T-диаграмме имеет отрицательный наклон (см. рис. 5.3).

Фазовый переход твердое тело — пар. Применительно к фазовому переходу твердое тело — пар уравнение (5.107) можно записать в виде

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T(\upsilon_{\text{пар}} - \upsilon_{\text{тв}})}, \tag{5.125}$$

где L — теплота сублимации; $\upsilon_{\text{пар}}$ — удельный объем пара на линии сублимации; $\upsilon_{\text{тв}}$ — удельный объем твердого тела.

Поскольку сублимация обычно происходит при низких давлениях (ниже давления в тройной точке), удельный объем пара на линии сублимации на несколько порядков больше, чем удельный объем вещества в твердой фазе. Поэтому в соответствии с уравнением (5.125) величина $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ для фазового перехода твердое тело — пар больше нуля, т.е. кривая сублимации в p, T-диаграмме имеет положительный наклон.

Очевидно, что при сублимации $\upsilon_{\text{пар}} >> \upsilon_{\text{тв}}$ и величиной $\upsilon_{\text{тв}}$ в уравнении (5.125) можно пренебречь. Удельный объем пара на линии сублимации с высокой степенью точности описывается уравнением Клапейрона

$$\upsilon_{\text{пар}} = \frac{RT}{p},$$

и уравнение (5.125) приводится к виду

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{RT^2}. \tag{5.126}$$

Зная температурную зависимость теплоты сублимации, можно проинтегрировать это уравнение.

В заключение упомянем об одном интересном применении уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Как отмечалось в § 3.4, чрезвычайно важной задачей является введение поправок к любой эмпирической (практической) температурной шкале для приведения ее к термодинамической шкале температур, т.е. для построения термодинамической шкалы по данной конкретной эмпирической температурной шкале (например, по шкале газового термометра). В гл. 3 было приведено уравнение, дающее поправки к международной практической шкале температур для приведения ее к термодинамической шкале. Но как были определены сами эти поправки? Для определения их, т.е. разницы между температурами по термодинамической T и практической T^* шкалам, или, иными словами, зависимости $T = f(T^*)$, существуют разные методы. Один из них основан на использовании уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

Как уже неоднократно отмечалось, во всех термодинамических соотношениях фигурирует термодинамическая температура, в том числе, разумеется, и в уравнении Клапейрона—Клаузиуса (5.108) для фазового перехода жидкость — пар, которое мы перепишем в следующем виде:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{T(\upsilon'' - \upsilon')}{r}. \tag{5.108а}$$

Очевидно, что если экспериментально определить значения υ', υ'' и r, то с помощью этого соотношения можно вычислить значение $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p$.

Вместе с тем если располагать экспериментальными данными по зависимости давления насыщения p_s от температуры (где температура измеряется термометром, отградуированным по практической шкале, т.е. измеряется T^*), то можно вычислить производную $\mathrm{d}T^*/\mathrm{d}p$ (графическими или численными методами).

Понятно, что величина $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p$, вычисляемая по уравнению (5.108а), связана с величиной $\mathrm{d}T^*/\mathrm{d}p$ следующим очевидным соотношением:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T^*}\,\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}p}.$$

Подставляя в это соотношение значение $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p$ по (5.108а), получаем:

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\upsilon'' - \upsilon'}{r}\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T^*}\ \mathrm{d}T^* .$$

Интегрируя это соотношение, имеем:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{\upsilon'' - \upsilon'}{r}\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T^*}\ \mathrm{d}T^* ,$$

отсюда

$$T_2 = T_1 \exp\left[\int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{\upsilon'' - \upsilon'}{r}\ \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T^*}\ \mathrm{d}T^*\right].$$

Таким образом, если известна некоторая температура T_1 по термодинамической шкале, соответствующая температуре T_1^*, то, располагая экспериментальными данными по υ', υ'', r и p_s в интервале температур от T_1^* до T_2^*, с помощью полученного уравнения можно вычислить термодинамическую температуру T_2, соответствующую температуре T_2^* по практической шкале.

Если принять в какой-либо точке $T_1 = T_1^*$ (единственная реперная точка), то с помощью этого уравнения можно найти поправку к любому значению температуры по практической шкале.

5.7. Устойчивость фаз

Остановимся на некоторых вопросах устойчивости фаз.

Рассмотрим зависимость химического потенциала вещества от давления в каждой из двух фаз при постоянной температуре. Такого рода зависимость представлена в виде графика на рис. 5.6. Поскольку $(\partial\varphi/\partial p)_T = \upsilon$, на рис. 5.6 кривая *1* относится к той фазе, в которой вещество имеет бóльшую плотность (меньшее υ), кривая *2* — к фазе с меньшей плотностью. Отметим также, что изотермы в координатах φ, p всегда обращены выпуклостью вверх, поскольку, как видно из (5.99),

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\upsilon}{\partial p}\right)_T , \qquad (5.127)$$

а величина $(\partial\upsilon/\partial p)_T$ в соответствии с уравнением (5.64) всегда отрицательна.

Положим, что кривая *1* относится к жидкости ($\varphi_ж$), а кривая *2* — к ее насыщенному пару ($\varphi_п$). Очевидно, что точка *s*, где кривые *1* и *2* пересекаются, т.е. $\varphi_1 = \varphi_2$, представляет собой точку фазового равновесия данного вещества (давление p_s).

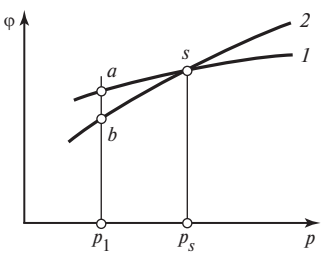


Рис. 5.6

Очевидно, что выражение для изобарно-изотермического потенциала двухфазной системы в соответствии с правилом аддитивности можно представить в виде

$$\Phi_{сист} = \varphi_ж G_ж + \varphi_п G_п . \qquad (5.128)$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз, находящихся при одном и том же давлении и одина-

ковой температуре [1] (точки a и b на изобаре p_1 рис. 5.6). Если это состояние не является для рассматриваемой системы состоянием равновесия, то, следовательно, в этой изобарно-изотермической системе возможен процесс, который приведет к изменению потенциала системы Ф. Поскольку давление и температура все время постоянны, очевидно, что $\varphi_ж$ и $\varphi_п$ сохраняются во время этого процесса постоянными и, значит, $d\varphi_ж = 0$ и $d\varphi_п = 0$. Следовательно, изменение величины $\Phi_{сист}$ может происходить только за счет изменения $G_ж$ и $G_п$, и из (5.127) получаем:

$$d\Phi_{сист} = \varphi_ж dG_ж + \varphi_п dG_п. \tag{5.129}$$

В то же время известно, что

$$G_{сист} = G_ж + G_п = \text{const} \tag{5.130}$$

и, следовательно,

$$dG_ж = -dG_п. \tag{5.131}$$

Тогда уравнение (5.129) принимает следующий вид:

$$d\Phi_{сист} = (\varphi_п - \varphi_ж)dG_п. \tag{5.132}$$

Поскольку в процессе установления равновесия в изобарно-изотермической системе потенциал всегда уменьшается, стремясь к минимуму (см. § 5.2), т.е. $d\Phi_{сист} < 0$, знак у дифференциала $dG_п$ определяется знаком разности $(\varphi_п - \varphi_ж)$.

Из графика на рис. 5.6 видно, что слева от точки s, т.е. при $p < p_s$, имеем $\varphi_п < \varphi_ж$ и, следовательно, должно быть $dG_п > 0$. Это значит, что в этой системе процесс будет идти в сторону перехода вещества из жидкой фазы в паровую. Справа от точки s, т.е. при $p > p_s$, имеем $\varphi_п > \varphi_ж$ и, следовательно, $dG_п < 0$; процесс в этом случае идет в сторону перехода вещества в жидкую фазу.

Таким образом:

если $\varphi_п > \varphi_ж$, то $dG_п < 0$ и, следовательно, устойчивым состоянием системы является жидкое состояние;

если $\varphi_п < \varphi_ж$, то $dG_п > 0$ и, следовательно, устойчивым состоянием системы является парообразное.

Сказанное выше позволяет сделать однозначный вывод о том, что из двух фаз устойчивой при данных p и T является та, у которой химический потенциал имеет наименьшее значение.

5.8. Фазовые переходы при неодинаковых давлениях

Рассмотрим условия фазового равновесия для случая, когда на каждую из двух сосуществующих фаз действуют различные давления. Такие случаи нередко встречаются на практике, например при давлении инертного газа на жидкость при такой температуре, когда давление пара над этой жидкостью сравнительно невелико. Очевидно, что в этом случае пар с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ, на свойства которого присутствие инертного газа никак не влияет. С другой стороны, инертный газ передает свое давление жидкости. Таким образом, давления в жидкости и в ее паре будут различными.

[1] Ниже будет показано, что в определенных условиях возможно существование так называемых метастабильных состояний вещества (понятие о которых было введено в § 5.1), т.е. таких состояний, когда, например, при данном постоянном давлении пар можно охладить ниже точки конденсации так, чтобы конденсации не произошло, перегреть жидкость выше точки кипения, переохладить жидкость ниже точки затвердевания. Это обстоятельство и позволяет нам рассматривать жидкость и пар одновременно существующими при давлении, несколько превышающем давление насыщения при данной температуре p_s (или лежащем несколько ниже него), т.е. считать, что кривые *1* и *2* на рис. 5.6 существуют и слева, и справа от точки s.

Выясним, каковы условия термодинамического равновесия в изолированной системе с неодинаковыми давлениями фаз. Рассмотрим случай фазового равновесия жидкость — пар, когда дополнительное давление на жидкость создается инертным газом (можно показать, что получающиеся в результате такого рассмотрения выводы будут справедливы и для случаев, когда дополнительное давление создается другими способами).

Такую систему можно представить себе в виде замкнутого теплоизолированного сосуда с жесткими стенками, в котором вещество находится в двух фазах — жидкость и ее насыщенный пар; над жидкостью вместе с паром находится инертный газ, создающий дополнительное давление p^* на жидкость. Важно подчеркнуть, что поведение пара и инертного газа соответствует закону Дальтона.

Используя для такой системы метод анализа условий фазового равновесия, аналогичный применявшемуся ранее (§ 5.4), нетрудно получить следующие условия фазового равновесия в системе с неодинаковыми давлениями фаз:

$$T_{\text{ж}} = T_{\text{п}}; \tag{5.133}$$

$$\varphi_{\text{ж}} = \varphi_{\text{п}}; \tag{5.134}$$

$$p_{\text{ж}} = p_{\text{п}} + p^*. \tag{5.135}$$

Условия (5.133) и (5.134) совпадают с полученными ранее условиями (5.76) и (5.94). Условие (5.135) также очевидно: разность давлений сосуществующих фаз равна дополнительному давлению на одну из фаз.

Эти условия справедливы не только для фазового равновесия жидкость — пар, но и для других случаев фазового равновесия (твердое тело — жидкость и твердое тело — пар).

Рассмотрим теперь следующий интересный вопрос: изменится ли (и если изменится, то насколько) давление во второй фазе, если изменилось давление над первой фазой, при условии, что температура постоянна и фазовое равновесие сохраняется.

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз. Пусть вначале давления в обеих фазах одинаковы и равны p_0 и система находится в термодинамическом равновесии. Очевидно, что в этом случае

$$\varphi_1(p_0, T) = \varphi_2(p_0, T). \tag{5.136}$$

Пусть теперь давление на первую фазу возросло на величину $\mathrm{d}p_1$; температура T при этом пусть останется неизменной. Предположим, что между фазами вновь установилось термодинамическое равновесие, при этом давление во второй фазе изменится на некоторую величину $\mathrm{d}p_2$ (мы не знаем, равна ли величина $\mathrm{d}p_2$ нулю или отлична от него). Если фазы находятся в равновесии между собой, то, очевидно,

$$\varphi_1(p_0 + \mathrm{d}p_1, T) = \varphi_2(p_0 + \mathrm{d}p_2, T). \tag{5.137}$$

Разлагая функции $(p + \mathrm{d}p, T)$ в ряд Тейлора, получаем:

$$\varphi_1(p_0 + \mathrm{d}p_1, T) = \varphi_1(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1}\right)_T \mathrm{d}p_1; \tag{5.138}$$

$$\varphi_2(p_0 + \mathrm{d}p_2, T) = \varphi_2(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2}\right)_T \mathrm{d}p_2, \tag{5.139}$$

а учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v,$$

получаем из уравнения (5.137):

$$\varphi_1(p_0, T) + v_1 \mathrm{d}p_1 = \varphi_2(p_0, T) + v_2 \mathrm{d}p_2. \tag{5.140}$$

Отсюда с учетом (5.136) находим:

$$v_2 \mathrm{d}p_2 = v_1 \mathrm{d}p_1, \tag{5.141}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1}\right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \tag{5.142}$$

Это важное уравнение, впервые полученное английским физиком Д.Г. Пойнтингом, приводит нас к несколько неожиданному результату — оно показывает, что если возрастает давление на одну из фаз, находящихся в равновесии, то увеличивается давление и во второй фазе, причем увеличение давления во второй фазе во столько раз меньше (или больше) приращения давления в первой фазе, во сколько раз удельный объем второй фазы больше (или меньше) удельного объема первой фазы.

Так, если подвергнуть жидкость дополнительному давлению со стороны инертного газа, то возрастет давление насыщенного пара этой жидкости. Если оказать давление на твердую фазу, находящуюся в равновесии с жидкостью, то возрастет давление и в жидкости.

Поскольку плотность пара при невысоких давлениях (существенно меньших давлений в критической точке) намного меньше плотности жидкости, при увеличении давления на жидкость давление пара возрастет незначительно (например, для воды при атмосферном давлении ее удельный объем $v' = 0{,}001$ м^3/кг, удельный объем пара $v'' = 1{,}7$ м^3/кг и, следовательно, $p'' \approx 0{,}0006\Delta p'$). Иная картина наблюдается для фазового равновесия твердое тело — жидкость: поскольку плотности вещества в твердой и жидкой фазах по порядку величин близки между собой, величины Δp_1 и Δp_2 соизмеримы между собой (так, для воды при атмосферном давлении $v_{\text{вод}} = 1{,}00$ см^3/г, $v_{\text{лед}} = 1{,}09$ см^3/г и, следовательно, $\Delta p_{\text{вод}} \approx \approx 1{,}09\Delta p_{\text{лед}}$).

Важно подчеркнуть, что уравнение Пойнтинга справедливо только в том случае, если $T = \text{const}$. Иными словами, если возрастет давление на одну из находящихся в равновесии фаз, то давление на другую фазу увеличится только в том случае, когда температура сосуществующих фаз поддерживается постоянной. Если же это ограничение не наложено, то увеличение давления на одну из фаз вовсе не обязательно должно сопровождаться изменением давления во второй фазе (у рассматриваемой системы появляется лишняя степень свободы). Этот случай фазового равновесия описывается приводимым несколько ниже уравнением (5.152).

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. Если две фазы находились при одинаковом давлении p_0, а затем давление одной из фаз было увеличено до p_1, то не следует думать, что теперь разность давлений p^*, действующих на фазы, равна $p_1 - p_0$: в соответствии с уравнением Пойнтинга неизбежно должно возрасти давление и во второй фазе (до значения $p_2 > p_0$), и, следовательно, разность $p^* = p_1 - p_2$ будет всегда меньше, чем дополнительное давление на первую фазу $p_1 - p_0$.

Нетрудно установить зависимость между величинами p_1, p_2, p^* и p_0.

В связи со сказанным выше очевидно, что

$$p^* = \Delta p_1 - \Delta p_2, \tag{5.143}$$

где $\Delta p_1 = p_1 - p_0$ и $\Delta p_2 = p_2 - p_0$ — увеличение давления в каждой из фаз при повышении давления первой фазы до p_1.

В соответствии с уравнением Пойнтинга

$$\Delta p_2 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{v_1}{v_2}\, \mathrm{d}p_1 \,. \tag{5.144}$$

Если отношение v_1/v_2 не сильно изменяется с изменением p_1 (в большинстве случаев это справедливо)[1)], то с хорошим приближением можно считать, что

$$\Delta p_2 = \frac{v_1}{v_2}\, \Delta p_1. \tag{5.145}$$

Из уравнения (5.143) получаем с учетом (5.145):

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_2}\, \Delta p_1 \,, \tag{5.146}$$

или, что то же самое,

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_1}\, \Delta p_2 \,. \tag{5.147}$$

Отсюда следует, что

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1}\, p^* \tag{5.148}$$

и

$$p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1}\, p^* \,. \tag{5.149}$$

Таковы соотношения, связывающие между собой величины p_1, p_2, p^* и p_0.

Выясним, как связаны между собой производные от неодинаковых давлений p_1 и p_2 в сосуществующих фазах по температуре. Используем для этого тот же метод, который был применен ранее при выводе уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

В соответствии с (5.134) имеем для фаз, находящихся в равновесии:

$$\varphi_1(p_1, T) = \varphi_2(p_2, T). \tag{5.150}$$

Изменим температуру в каждой из фаз на величину $\mathrm{d}T$, а давление в первой фазе — на величину $\mathrm{d}p_1$ и во второй —на $\mathrm{d}p_2$. Если при этом изменении температуры величины давлений p_1 и p_2 изменились так, что рассматриваемые фазы и при новой температуре продолжают оставаться в равновесии, то очевидно, что

[1)] Не следует путать это утверждение о слабой зависимости отношения v_1/v_2 от p_1 с утверждением о сильной зависимости v_2 (удельного объема паровой фазы) от p_2. Как отмечено выше, в случае равновесия жидкость — пар при значительном увеличении давления на жидкость p_1 давление в паровой фазе p_2 изменяется слабо. Следовательно, в этом случае v_2 изменяется сравнительно мало из-за того, что мало меняется p_2, а v_1 изменяется мало (хотя p_1 и возрастает значительно) из-за слабой сжимаемости жидкости. Таким образом, действительно, в случае равновесия жидкость — пар (и твердое тело — пар) отношение v_1/v_2 слабо меняется с изменением p_1. Что же касается равновесия твердая фаза — жидкость (в котором, как отмечалось выше, изменение давления на одну из фаз приводит к соизмеримому с ним по значению увеличению давления в другой фазе), то в этом случае отношение v_1/v_2 слабо меняется с ростом p_1 просто из-за малой сжимаемости обеих фаз.

и в этих новых условиях химические потенциалы рассматриваемых фаз равны между собой:

$$\varphi_1(p_1 + \mathrm{d}p_1, T + \mathrm{d}T) = \varphi_2(p_2 + \mathrm{d}p_2, T + \mathrm{d}T). \qquad (5.151)$$

Разлагая фигурирующие в этом уравнении функции $\varphi(p + \mathrm{d}p, T + \mathrm{d}T)$ в ряд Тейлора (5.98) и учитывая при этом (5.99), (5.100), (5.106) и (5.150), получаем из (5.151):

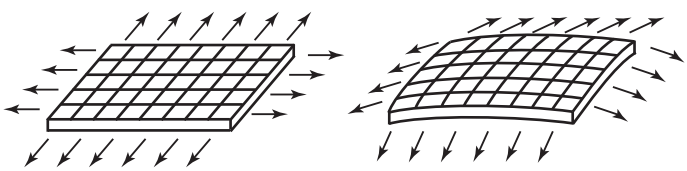
$$v_2 \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T} - v_1 \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}T} = \frac{r}{T}. \qquad (5.152)$$

Это важное соотношение, до известной степени напоминающее уравнение Клапейрона—Клаузиуса, связывает между собой величины $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ для сосуществующих фаз при неодинаковых давлениях в этих фазах. Если давления в сосуществующих фазах одинаковы, то уравнение (5.152) автоматически преобразуется в обычное уравнение Клапейрона—Клаузиуса (5.107). Если же $T = \mathrm{const}$, то это уравнение превращается в уравнение Пойнтинга (5.142).

5.9. Фазовые переходы при искривленных поверхностях раздела

В случае, когда поверхность раздела фаз не плоская, а искривленная, между фазами возникает разность давлений, обусловленная поверхностным натяжением.

Из общего курса физики известно, что на поверхности раздела фаз действует так называемое поверхностное натяжение — сила, стремящаяся сократить до возможного минимума площадь поверхности жидкости. Напомним, что поверхностным натяжением σ называют силу, действующую на единицу длины периметра поверхности; эти силы, нормальные к периметру и касательные к поверхности, изображены стрелками на схеме, представленной на рис. 5.7 (на этом рисунке изображен некоторый мысленно вырезанный участок поверхности раздела фаз). Поскольку на плоской поверхности раздела фаз во всех точках периметра рассматриваемого участка (рис. 5.7, *а*) силы поверхностного натяжения лежат в одной плоскости, очевидно, что равнодействующая этих сил равна нулю. В случае криволинейной поверхности раздела фаз, как видно из рис. 5.7, *б*, силы поверхностного натяжения в различных точках периметра участка лежат в разных плоскостях и их равнодействующая уже не равна нулю. При этом очевидно, что эта равнодействующая тем больше, чем больше кривизна поверхности раздела фаз. Нетрудно видеть, что эта равнодействующая направлена к вогнутой стороне поверхности. Таким образом, на ту фазу, которая расположена под вогнутой стороной поверхности слоя, действует со стороны этого слоя дополнительное давление, обусловленное поверхностным натяжением.



а) *б*)

Рис. 5.7

Посмотрим, как связана эта сила с поверхностным натяжением и с кривизной поверхности. Вырежем на криволинейной поверхности маленький квадрат (рис. 5.8). Подсчитаем теперь равнодействующую сил поверхностного натяжения, действующих на участки AB и CD периметра. Сила, действующая на участок AB,

$$\mathcal{F}_{AB} = \sigma l_{AB}, \qquad (5.153)$$

где l_{AB} — длина участка AB; соответственно сила, действующая на участок CD,

$$\mathcal{F}_{CD} = \sigma l_{CD}. \qquad (5.154)$$

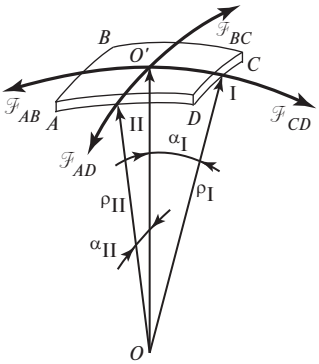


Рис. 5.8

Равнодействующую сил $\mathcal{F}_{AB}$ и $\mathcal{F}_{CD}$ находим как сумму проекций векторов $\mathcal{F}_{AB}$ и $\mathcal{F}_{CD}$ на линию OO' — нормаль к рассматриваемому участку поверхности в его центре. Эта равнодействующая равна:

$$\mathcal{F}_{AB} \sin \alpha_{\mathrm{I}} + \mathcal{F}_{CD} \sin \alpha_{\mathrm{I}},$$

где α_{I} — угол между нормалью OO' и проведенным в точку I радиусом кривизны ρ_{I} рассматриваемого участка поверхности в плоскости, перпендикулярной сторонам AB и CD.

Поскольку

$$l_{AB} = l_{CD} = l, \qquad (5.155)$$

очевидно, что по абсолютной величине

$$|\mathcal{F}_{AB}| = |\mathcal{F}_{CD}| \qquad (5.156)$$

и, следовательно, равнодействующая сил $\mathcal{F}_{AB}$ и $\mathcal{F}_{CD}$ равна $2\sigma l \sin \alpha_{\mathrm{I}}$.

Аналогичным образом равнодействующая сил $\mathcal{F}_{AD}$ и $\mathcal{F}_{BC}$ равна $2\sigma l \sin \alpha_{\mathrm{II}}$, где α_{II} — угол между нормалью OO' и проведенным в точку II радиусом кривизны ρ_{II} рассматриваемого участка поверхности в плоскости, перпендикулярной сторонам AD и BC.

Следовательно, равнодействующая сил $\mathcal{F}_{AB}$, $\mathcal{F}_{BC}$, $\mathcal{F}_{CD}$, $\mathcal{F}_{AD}$, т.е. всех сил поверхностного натяжения, действующих на рассматриваемый участок поверхности, равна:

$$\mathcal{F} = 2\sigma l (\sin \alpha_{\mathrm{I}} + \sin \alpha_{\mathrm{II}}). \qquad (5.157)$$

Как видно из рис. 5.8,

$$\sin \alpha_{\mathrm{I}} = \frac{l/2}{\rho_{\mathrm{I}}} \quad \text{и} \quad \sin \alpha_{\mathrm{II}} = \frac{l/2}{\rho_{\mathrm{II}}}. \qquad (5.158)$$

С учетом этих соотношений уравнение (5.157) принимает вид:

$$\mathcal{F} = \sigma l^2 \left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\rho_{\mathrm{II}}} \right). \qquad (5.159)$$

Разделив $\mathcal{F}$ на площадь поверхности рассматриваемого участка (эта площадь, как нетрудно видеть, равна l^2), получим значение дополнительного давления, обусловленного силами поверхностного натяжения:

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\rho_{\mathrm{II}}} \right). \qquad (5.160)$$

Это уравнение, впервые полученное Лапласом, связывает между собой разность давлений между фазами с силой поверхностного натяжения и кривизной поверхности раздела фаз (следует заметить, что уравнение Лапласа может быть получено и чисто термодинамическим путем).

В этом уравнении фигурируют два радиуса кривизны — ρ_{I} и ρ_{II}. Это и понятно: как известно из аналитической геометрии, кривизна любой поверхности характеризуется двумя радиусами, определяющими кривизну этой поверхности в двух взаимно перпендикулярных сечениях.

Условимся считать кривизну поверхности положительной, когда более плотная фаза лежит с вогнутой стороны поверхности, и отрицательной, когда эта фаза расположена с выпуклой стороны поверхности.

Из уравнения Лапласа следует, что для плоской поверхности раздела (т.е. такой поверхности, радиус кривизны которой равен бесконечности) значение p^*, как и следовало ожидать, равно нулю.

У сферической поверхности кривизна одинакова в любом сечении:

$$\rho_{\text{I}} = \rho_{\text{II}} = \rho, \tag{5.161}$$

где ρ — радиус сферы. Отсюда ясно, что для сферы уравнение Лапласа записывается в виде

$$p^* = \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5.162}$$

Рассмотрим сферическую каплю жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром при некоторой температуре T_0. Если бы поверхность раздела между жидкостью и паром была плоской, то давление жидкости было бы равно давлению паровой фазы; это было бы давление p_0 — давление насыщения при температуре T_0. Однако в случае сферической капли на жидкую фазу действует дополнительное давление, обусловленное силами поверхностного натяжения. В соответствии с уравнением Пойнтинга (§ 5.8) при этом возрастет давление и в паровой фазе. Если $p_{\text{ж}}$ — давление в жидкой фазе, а $p_{\text{п}}$ — давление пара над каплей жидкости, то из уравнений (5.148) и (5.149) получим для рассматриваемого нами случая (капля радиусом ρ):

$$p_{\text{ж}} = p_0 + \frac{\upsilon_{\text{п}}}{\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{\rho}; \tag{5.163}$$

$$p_{\text{п}} = p_0 + \frac{\upsilon_{\text{ж}}}{\upsilon_{\text{п}} - \upsilon_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5.164}$$

Если давление пара мало и, следовательно, удельный объем пара велик по сравнению с удельным объемом жидкости, так что величиной $\upsilon_{\text{ж}}$ можно пренебречь по сравнению с $\upsilon_{\text{п}}$, то эти уравнения могут быть записаны в следующем виде:

$$p_{\text{ж}} = p_0 + \frac{2\sigma}{\rho}; \tag{5.165}$$

$$p_{\text{п}} = p_0 + \frac{\upsilon_{\text{ж}}}{\upsilon_{\text{п}}} \frac{2\sigma}{\rho}. \tag{5.166}$$

Наконец, если давление пара настолько мало, что его можно считать идеальным газом, то $\upsilon_{\text{п}} = \dfrac{RT}{\rho_{\text{п}}}$, и, следовательно, из (5.166) получаем:

$$p_{\text{п}} = p_0 + \frac{\upsilon_{\text{ж}} p_{\text{п}}}{RT} \frac{2\sigma}{\rho}, \tag{5.167}$$

отсюда

$$p_{\text{п}} = \frac{p_0}{1 - \dfrac{\upsilon_{\text{ж}}}{RT} \dfrac{2\sigma}{\rho}}. \tag{5.168}$$

Учет сил поверхностного натяжения играет большую роль при анализе различных процессов фазовых превращений, происходящих при искривленной поверхности раздела фаз.

Глава шестая

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Зная основные закономерности, присущие термодинамическим системам, и владея аппаратом дифференциальных уравнений термодинамики, мы можем приступить к рассмотрению термодинамических свойств веществ, обращая при этом главное внимание на анализ характера зависимостей, связывающих одни свойства вещества с другими. Предметом нашего рассмотрения будут термические и калорические свойства, такие как удельный объем, энтальпия, внутренняя энергия, энтропия, теплоемкость, термические коэффициенты в каждом из трех основных агрегатных состояний вещества и на кривых фазовых переходов.

6.1. Термические и калорические свойства твердых тел

Одной из наиболее характерных особенностей твердых тел с точки зрения их термодинамических свойств является их чрезвычайно малая сжимаемость. Как показывает эксперимент, для большинства веществ в твердом состоянии коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ обычно не превышает 10^{-10}—10^{-12} Па$^{-1}$. Отсюда следует, что для большинства технических расчетов сжимаемостью твердых тел можно пренебречь.

Удельный объем твердых тел существенно изменяется лишь при сжатии до огромных давлений (порядка нескольких тысяч и десятков тысяч мегапаскалей). На рис. 6.1 приведена для различных веществ зависимость изменения объема от давления

$$\Delta v = \int\limits_{100\ \text{кПа}}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

при комнатной температуре (на графике представлено относительное значение $\Delta v/v_0$, где v_0 — удельный объем при нормальном атмосферном давлении 100 кПа [1]). Интересно отметить аномально малую сжимаемость алмаза — при увеличении давления до 10 000 МПа (≈ 100 000 кгс/см^2) его удельный объем уменьшается всего примерно на 1,5 %.

При нагревании все твердые тела расширяются, и, следовательно, их температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ всегда положителен [2]. Порядок величины α составляет примерно 10^{-5} 1/K [3].

[1] Поскольку при сжатии объем уменьшается, величина $\Delta v/v_0$ подобно величине β всегда отрицательна. Вертикальные линии на кривых $\Delta v/v_0 = f(p)$ соответствуют скачкообразному изменению объема твердого тела в точках фазовых превращений из одной кристаллической модификации в другую.

[2] Следует оговориться, что при нагревании сильно анизотропных кристаллов расширение в направлении одной кристаллической оси иногда сопровождается небольшим уменьшением размеров по направлениям других кристаллических осей.

[3] Эта закономерность не выполняется для тех твердых тел, в которых имеют место фазовые превращения (ферромагнетики, сегнетоэлектрики, сверхпроводники и т.п.) вблизи точек фазовых превращений.

Наряду с температурным коэффициентом объемного расширения, характеризующим изменение объема с температурой, для твердых тел часто пользуются так называемым температурным коэффициентом линейного расширения

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p, \qquad (6.1)$$

который характеризует изменение линейных размеров (длины) тела с температурой. Нетрудно показать, что для изотропных тел

$$\alpha = 3\alpha_l. \qquad (6.2)$$

Значения α_l для некоторых веществ в твердом состоянии (при 0 °С) приведены в табл. 6.1.

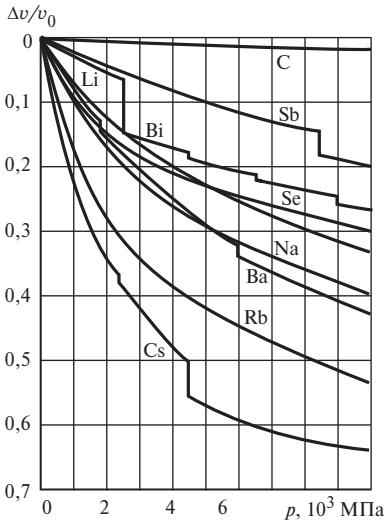


Рис. 6.1

Следует отметить, что для некоторых твердых тел значение α очень мало. Это означает, что эти твердые вещества пренебрежимо мало изменяют свои размеры с изменением температуры (например, для инвара — одного из сплавов железа с никелем — при температурах от 0 до 150 °С $\alpha \approx$ $\approx 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, что примерно в 20 раз меньше, чем для железа и никеля). Это свойство подобных материалов используют в технике при создании дилатометрических регуляторов, основанных на разности удлинений двух материалов, а также устройств, размеры которых по возможности должны сохраняться неизменными (например, инвар используется для изготовления эталонов длины, деталей часовых механизмов и т.п.).

Таблица 6.1. **Температурные коэффициенты линейного расширения некоторых твердых веществ (при температуре 0 °С)**

Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6$, 1/К	Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6$, 1/К	Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6$, 1/К
Алюминий	23	Калий	84	Серебро	18,3
Медь	16,1	Натрий	72	Свинец	28,3
Золото	14,2	Германий	5,5	Вольфрам	4,3
Железо	11,7	Кремний	2,3	Алмаз	0,91
Никель	12,5				

Температурная зависимость α для твердых тел обычно весьма слаба, так что для разного рода технических расчетов можно в первом приближении считать температурный коэффициент объемного расширения величиной постоянной, не зависящей от температуры.

Если $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ не зависит от температуры (α = const), то, учитывая, что

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_p, \qquad (6.3)$$

получаем

$$v = v_0 e^{\alpha(T - T_0)}, \qquad (6.4)$$

т.е. температурная зависимость удельного объема твердого тела, у которого α = const, имеет экспоненциальный характер.

Представление о действительном характере зависимости α от температуры можно получить из приводимой несколько ниже табл. 6.3 (см. с. 165).

Что касается теплоемкости твердых тел, то, как показывает эксперимент, при средних и высоких температурах (выше комнатной) теплоемкость твердого тела

$$c_v = 3R, \tag{6.5}$$

где R — газовая постоянная данного вещества. Соответственно мольная теплоемкость твердого тела равна

$$\mu c_v = 3\mu R. \tag{6.6}$$

Поскольку μR = 8314 Дж/(кмоль · К) [1,986 ккал/(кмоль · К)] (см. с. 14), то

$$\mu c_v = 25{,}0 \text{ кДж/(кмоль · К) (5,96 ккал/(кмоль · К)]}. \tag{6.7}$$

В отличие от химических соединений, химические элементы в твердой фазе находятся в атомарном состоянии (даже в тех случаях, когда в газовой фазе атомы этого элемента образуют молекулу, например водород, азот и др.). Поэтому при расчете R в этих случаях величину μR нужно делить не на молекулярную, а на атомную массу.

Соотношение (6.7), вначале установленное экспериментально, а затем полученное и методами молекулярно-кинетической теории вещества, носит название закона Дюлонга и Пти[1].

Закон Дюлонга и Пти имеет приближенный характер. Для некоторых легких элементов (например, алмаза и бора) значение μc_v значительно ниже 25,0 кДж/(кмоль · К) [для перечисленных элементов μc_v составляет: для алмаза примерно 7,3 и для бора примерно 12 кДж/(кмоль · К)]. Кроме того, закон Дюлонга и Пти не учитывает температурную зависимость теплоемкости твердых тел. Правда, для большинства твердых тел при средних и высоких температурах температурная зависимость теплоемкости весьма слаба[2], однако в точных термодинамических расчетах ее необходимо учитывать. Отсюда следует, что закон Дюлонга и Пти может быть применен лишь при не очень точных расчетах.

При низких температурах закон Дюлонга и Пти перестает быть даже качественно справедливым, поскольку теплоемкость твердых тел при низких температурах сильно зависит от температуры. Температурная зависимость теплоемкости в принципе не может быть получена термодинамическими методами. Уравнение для температурной зависимости теплоемкости твердых тел при низких температурах было получено с помощью методов квантовой статистики голландским физиком П. Дебаем в 1912 г.

Уравнение Дебая имеет вид:

$$c_v = 3R\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right), \tag{6.8}$$

где $\mathcal{F}(T/\Theta)$ — сложная функция приведенной температуры (T/Θ), не зависящая от индивидуальных свойств того или иного вещества и одинаковая для всех веществ; индивидуальные свойства веществ в уравнении (6.8) проявляются в значениях R и Θ. Величина ϑ носит название характеристической дебаевской температуры и является постоянной для данного вещества. Значения Θ для некоторых веществ приведены в табл. 6.2.

[1] По имени французских ученых П. Дюлонга и А. Пти, установивших эту закономерность в 1819 г.

[2] За исключением тех уже упоминавшихся твердых тел, в которых происходят фазовые превращения — переход из одной кристаллической модификации в другую: из ферромагнетика в парамагнетик, из сверхпроводника в обычный проводник и т.д. При приближении к точкам фазовых переходов теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения резко возрастают.

Таблица 6.2. **Характеристические дебаевские температуры Θ для некоторых твердых веществ**

Вещество	Θ, К	Вещество	Θ, К	Вещество	Θ, К
Свинец	88	Серебро	215	Никель	370
Калий	100	Германий	290	Алюминий	390
Натрий	150	Вольфрам	310	Железо	420
Золото	170	Медь	315	Алмаз	1860

Функция Дебая $\mathcal{F}(T/\Theta)$ имеет следующий вид:

$$\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 12\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} - \frac{\frac{3\Theta}{T}}{\mathrm{e}^{\Theta/T} - 1}; \qquad (6.9)$$

здесь $x = \dfrac{h\vartheta}{kT}$, где h — постоянная Планка ($h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); k — постоянная Больцмана ($k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К$^{-1}$), а ν — частота колебаний атома в кристаллической решетке. Константа Θ представляет собой комплекс $\Theta = h\nu_{\text{макс}}/R$, где $\nu_{\text{макс}}$ — максимально возможная частота колебаний атомов данного вещества.

Для низких температур ($T << \Theta$) уравнение (6.8) может быть преобразовано к виду

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \qquad (6.10)$$

или

$$c_v \approx 233R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \qquad (6.10а)$$

В соответствии с этим уравнением теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна в температуре третьей степени (это соотношение иногда называют кубическим законом Дебая).

При высоких температурах ($T >> \Theta$)

$$\lim_{(T/\Theta)\to\infty} \mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 1,$$

и уравнение (6.8) преобразуется к виду

$$c_v = 3R,$$

что совпадает с уравнением закона Дюлонга и Пти (6.7). Таким образом, уравнение (6.7) можно рассматривать как предельный случай уравнения Дебая (6.8).

Уравнение (6.8) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Зависимость атомарной теплоемкости твердых тел от температуры, описываемая уравнением (6.8), представлена на рис. 6.2, где по оси абсцисс отложена приведенная температура T/Θ, а по оси ординат — приведенная теплоемкость c_v/R. Как видно из графика, при высоких значениях T/Θ кривая асимптотически приближается к значению $c_v = 3R$, соответствующему закону Дюлонга и Пти.

Из уравнения (6.8) следует, что зависимость $\mu c_v = f(T/\Theta)$, представленная на рис. 6.2, справедлива для всех твердых тел. Зная константу Θ для данного вещества и его атомную массу, с помощью графика на рис. 6.2 можно легко определить теплоемкость твердого вещества при температуре T.

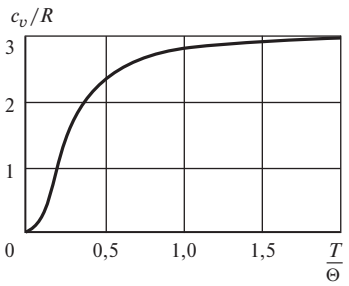


Рис. 6.2

Следует подчеркнуть, что уравнение Дебая не имеет всеобщего характера. Оно применимо лишь для твердых тел со сравнительно простой кристаллической структурой (главным образом, для элементов, а также для некоторых простейших соединений). Это уравнение оказывается несправедливым для твердых тел со сложной кристаллической структурой (в частности, для анизотропных кристаллов). Оно также не передает характера температурной зависимости теплоемкости тех твердых тел, в которых имеют место фазовые переходы (вблизи точек этих фазовых переходов). Наконец, поскольку при высоких температурах это уравнение вырождается в уравнение закона Дюлонга и Пти, оно не отражает температурной зависимости теплоемкости твердых тел при высоких температурах.

Что касается теплоемкости твердых химических соединений, то для ее оценки может быть использовано правило Коппа—Неймана[1)], в соответствии с которым мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения (что касается атомарных теплоемкостей элементов, то они могут быть определены в соответствии с законом Дюлонга и Пти). Следует подчеркнуть, что правило Коппа—Неймана имеет весьма приближенный характер.

До сих пор речь шла лишь о теплоемкости c_v. Что касается теплоемкости c_p, то она связана с c_v уравнением (4.54):

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2,$$

или, что то же самое,

$$c_p - c_v = \alpha^2 v\,\frac{T}{\beta} = 9\alpha_l^2 v\,\frac{T}{\beta}. \qquad (6.11)$$

Для твердых тел разность $(c_p - c_v)$ обычно весьма мала — она составляет примерно 3—5 % значения c_v. Поэтому при не очень точных расчетах этой разницей можно пренебречь и считать, что $c_p \approx c_v$.

В 1908 г. немецким физиком Э. Грюнайзеном была экспериментально установлена для металлов зависимость между теплоемкостью c_p и температурным коэффициентом объемного расширения α. Им было найдено, что при любых температурах для металлов отношение температурного коэффициента объемного расширения к теплоемкости c_p есть величина постоянная:

$$\frac{\alpha}{c_p} = \Xi, \qquad (6.12)$$

где Ξ — константа (индивидуальная для каждого вещества).

Это соотношение (оно носит название закона Грюнайзена), имеет приближенный характер. Представление о степени точности этого закона дает табл. 6.3[2)].

Закон Грюнайзена, установленный чисто эмпирическим путем, был затем обоснован методами статистической физики. Следует подчеркнуть, что этот закон имеет совершенно ясный термодинамический смысл. В самом деле, в соответствии с уравнением (4.55)

$$c_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

[1)] По имени установивших в 1864 г. это правило немецких ученых Г. Коппа и Ф. Неймана.

[2)] В табл. 6.3 приведены значения не температурного коэффициента объемного расширения α, а температурного коэффициента линейного расширения α_l. Пересчет от значений α_l к значениям α без труда может быть выполнен с помощью уравнения (6.2).

Таблица 6.3. **Закон Грюнайзена**

T, °C	$\alpha_l \cdot 10^6$	c_p, $\frac{\text{кДж}}{\text{к} \cdot \text{К}}$	$\alpha_l \cdot 10^6/c_p$, кг/кДж	T, °C	$\alpha_l \cdot 10^6$	c_p, $\frac{\text{кДж}}{\text{к} \cdot \text{К}}$	$\alpha_l \cdot 10^6/c_p$, кг/кДж
Алюминий				Палладий			
–100	18,2	0,699	26,0	–150	9,2	0,201	45,9
0	23,0	0,879	26,3	–100	10,1	0,222	45,6
100	24,9	0,934	26,8	0	11,5	0,243	47,3
300	29,0	1,017	28,4	100	12,2	0,260	47,0
438	29,8	1,110	26,8	875	15,5	0,318	48,7
Железо				Серебро			
–87	9,0	0,360	25,1	–87	17,1	0,218	78,6
0	11,7	0,448	26,0	0	18,3	0,234	78,1
100	12,7	0,486	26,0	100	19,2	0,243	79,1
300	14,8	0,595	24,8	500	23,1	0,276	83,6
				800	26,0	0,318	81,7
Никель				Иридий			
–87	10,1	0,360	27,9	0	6,36	0,130	49,0
0	12,5	0,435	28,7	100	7,0	0,138	50,6
100	14,0	0,486	28,9	1200	9,50	0,193	49,4
300	16,0	0,586	27,2				
500	16,8	0,557	30,1				
Медь				Платина			
–87	14,1	0,339	41,6	–150	7,4	0,1151	64,3
0	16,1	0,381	42,3	–100	7,9	0,1235	64,0
100	16,9	0,394	43,0	0	8,9	0,1331	66,9
400	19,3	0,452	42,8	100	9,2	0,1390	66,2
600	20,9	0,481	43,5	875	11,2	0,1758	63,8

очевидна связь между теплоемкостью c_p вещества и термическим расширением $(\partial v/\partial T)_p$. Это уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p} = \frac{1}{vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}, \tag{6.13}$$

или, что то же самое,

$$\frac{\alpha}{c_p} = \frac{1}{vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}. \tag{6.13а}$$

Это строгое термодинамическое соотношение, разумеется, справедливо для любого вещества в любом агрегатном состоянии.

Экспериментальные данные по значениям c_p и α для некоторых металлов (см., например, табл. 6.3) показывают, что для этих металлов α/c_p = const; в

соответствии с уравнением (6.13а) это означает, что для данных металлов имеет место следующая зависимость:

$$\upsilon T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \text{const}, \tag{6.14}$$

т.е.

$$(\partial T/\partial p)_s = \Xi \upsilon T, \tag{6.14а}$$

где Ξ — константа для данного вещества [см. уравнение (6.12)]. Это уравнение показывает, что для металлов, в отношении которых выполняется уравнение (6.12), значение производной $(\partial T/\partial p)_s$ прямо пропорциональна удельному объему и температуре T. Величина $(\partial T/\partial p)_s$ показывает степень повышения температуры вещества при адиабатном сжатии.

Подставив в уравнение (6.14а) вместо υ выражение для температурной зависимости удельного объема металла [например, в простейшем случае — из уравнения (6.4)], можно получить однозначную зависимость $(\partial T/\partial p)_s$ от температуры.

Например, для железа, у которого при 0 °С $\upsilon = 1{,}27 \cdot 10^{-4}$ м^3/кг и по данным табл. 6.3 $\Xi = 26 \cdot 10^{-6}$ кг/кДж, получаем с помощью уравнения (6.14а):

$$(\partial T/\partial p)_s = 26 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-4} \cdot 273{,}15 = 9{,}02 \cdot 10^{-10}\ \text{К/Па}.$$

Отсюда следует, что при мгновенном сжатии железа от атмосферного давления до 100000 кПа (1020 кгс/см^2) повышение температуры составит [будем считать, что $(\partial T/\partial p)_s$ в этом интервале давлений примерно постоянно]:

$$\Delta T = (\partial T/\partial p)_s \Delta p = 9{,}02 \cdot 10^{-10} \cdot 10^8 \approx 0{,}09\ °\text{C}.$$

Использование закона Грюнайзена позволяет установить любопытную зависимость между теплоемкостями c_p и c_υ твердых тел. Заменяя в уравнении (6.11) значение α с помощью уравнения (6.12), получаем:

$$c_p - c_\upsilon = \frac{\Xi^2 \upsilon}{\beta} c_p^2 T. \tag{6.15}$$

Введем следующее обозначение:

$$Y = \Xi^2 \frac{\upsilon}{\beta}. \tag{6.16}$$

Экспериментально установлено, что величина Y связана с температурой плавления данного вещества $T_{\text{пл}}$ следующей зависимостью:

$$Y = \frac{0{,}00511}{T_{\text{пл}}},\ \text{кг/кДж}. \tag{6.17}$$

С учетом этого соотношения получаем из (6.15) следующее эмпирическое уравнение, связывающее теплоемкости c_p и c_υ твердого тела [1)]:

$$c_p - c_\upsilon = 0{,}100\ c_p^2 \frac{T}{T_{\text{пл}}}, \tag{6.18}$$

где c_p и c_υ измеряются в кДж/(кг · К).

[1)] Поскольку закон Грюнайзена, использованный при выводе уравнения (6.18), справедлив лишь для металлов, это уравнение, строго говоря, также применимо лишь для металлов. Как показывают расчеты, это уравнение справедливо и для некоторых неметаллов, например NaCl, KCl и др.

Как и всякое эмпирическое соотношение, это уравнение имеет приближенный характер: оно оказывается полезным для оценки различий c_p и c_v твердого тела.

Точный расчет разности $c_p - c_v$ может быть выполнен лишь с помощью термодинамического соотношения (4.54) с использованием экспериментальных данных по α и β.

Энтальпия твердого тела при температуре T может быть либо определена экспериментально, либо вычислена на основе известного значения энтальпии при какой-либо одной температуре и известных данных по теплоемкости c_p с помощью соотношения

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T, \tag{6.19}$$

которое с учетом того, что

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

[см. уравнение (2.54)], преобразуется к следующему виду:

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p \, \mathrm{d}T; \tag{6.19а}$$

здесь $h(T_0)$ — известное значение энтальпии при некоторой температуре T_0. Если $T_0 = 0$ К, то увеличение энтальпии твердого тела при его нагреве от 0 К до температуры T составит:

$$h(T) = h(0\ \text{К}) + \int_{T_0}^{T} c_p \, \mathrm{d}T. \tag{6.19б}$$

Значение h может быть определено с точностью до значения при температуре 0 К, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К. Значение h при 0 К в принципе не может быть определено, и, следовательно, постановка вопроса об определении абсолютного значения h лишена смысла [1)].

Теплоемкость c_p твердого тела, фигурирующая в этих соотношениях, может быть либо найдена экспериментальным путем, либо вычислена по уравнению Дебая (6.8).

Зависимость энтальпии твердого тела от давления настолько мала, что изменением энтальпии твердого тела при изменении внешнего давления, действующего на это твердое тело, практически можно пренебречь.

Как отмечалось в § 5.5, вещество в твердой фазе может существовать в виде различных аллотропических модификаций. Эти модификации отличаются друг от друга физическими свойствами (кристаллической структурой, удельным объемом, теплоемкостью и т.п.). При этом каждая модификация существует лишь в определенной области параметров состояния [2)], и переход из одной области в другую (т.е. от одной модификации к другой) обладает всеми признаками обычного фазового перехода: при этом переходе, так же как в случае плавления, испарения или сублимации, скачкообразно меняются удельный объем

[1)] Хотя в принципе можно говорить о разности энтальпий различных веществ при температуре 0 К — применительно, например, к анализу тепловых эффектов химических реакций, протекающих при температуре абсолютного нуля.

[2)] Вне этой области состояний данная модификация термодинамически неустойчива и превращается в модификацию, устойчивую в этой области состояний.

и энтропия (следовательно, существует и теплота перехода), хотя в обеих фазах вещество находится в твердом состоянии. Наклон пограничной кривой, разделяющей в p, T-диаграмме области существования этих модификаций, определяется обычным уравнением Клапейрона—Клаузиуса типа (5.107):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})},$$

где v_{I} и v_{II} — удельные объемы модификаций I и II в данной точке пограничной кривой, а L — теплота перехода.

На рис. 6.3 представлена p, T-диаграмма воды. В твердой фазе вода (лед) имеет шесть различных кристаллических модификаций льда[1]. В практике мы обычно сталкиваемся лишь с одной из этих модификаций — обычным льдом (лед *I*), поскольку остальные модификации существуют, как видно из рис. 6.3, при давлениях, превышающих 200 МПа.

Некоторые аллотропические модификации льда характеризуются кривыми фазового перехода, имеющими обратный наклон по сравнению со льдом I.

Г. Тамман, открывший существование иных, кроме обычной, модификаций льда, выполнил интересный опыт: получив в экспериментальной установке под давлением примерно 200 МПа лед II, он охладил его до температуры жидкого воздуха (–193 °С), а затем быстро уменьшил давление в установке до атмосферного и извлек брусок льда II на воздух. По мере повышения температуры этот брусок начал вздуваться, его объем увеличился примерно на 20 % (вследствие различия удельных объемов льда I и льда II), и брусок распался, превратившись в порошок, который имел кристаллическую модификацию льда I.

На рис. 6.4 изображена фазовая диаграмма висмута, также имеющего довольно сложный характер — в твердом висмуте имеется восемь различных модификаций.

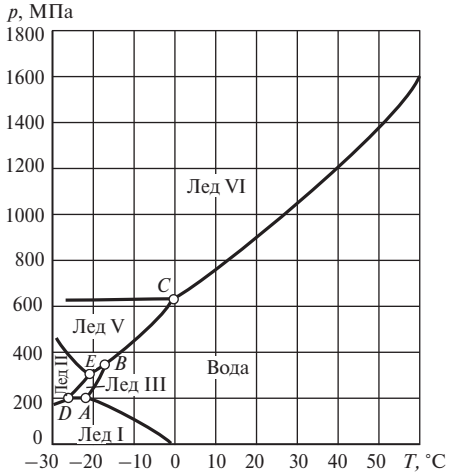


Рис. 6.3

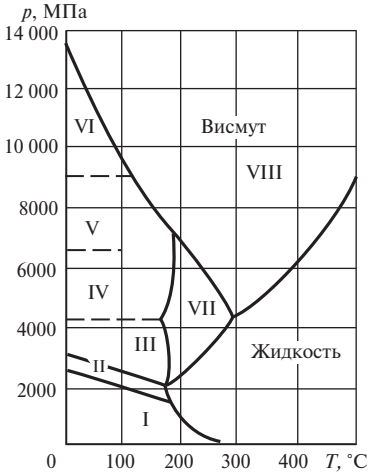


Рис. 6.4

[1] На рис. 6.3 не изображена область льда VII, существующая при давлениях свыше 2000 МПа. Что касается льда IV, то область его существования отсутствует на рис. 6.3 по иной причине — после того как появилось сообщение о существовании этой модификации льда, повторные измерения не подтвердили существования льда IV. Таким образом, льда IV не существует, а нумерация льдов (семь номеров) является курьезным отражением этой ошибки.

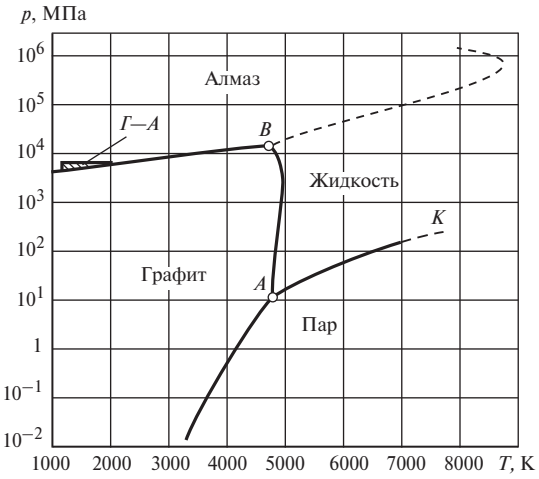


Рис. 6.5

На рис. 6.5 представлена p,T-диаграмма углерода — самого тугоплавкого элемента. Как известно, твердый углерод имеет две термодинамически стабильные кристаллические модификации — графит и алмаз, резко различающиеся по своим физическим свойствам [1)]. Из рис. 6.5 видно, что при атмосферное давлении (p = 10 МПа) устойчивой модификацией является графит; алмаз же при обычных условиях находится в метастабильном состоянии и сравнительно легко превращается в графит при нагреве до достаточно высоких температур. При комнатной температуре процесс превращения алмаза в графит идет с ничтожно малой скоростью, так что практически алмаз сохраняет свою структуру сколь угодно долго. Как видно из рис. 6.5, алмаз устойчиво существует при давлениях выше $2 \cdot 10^9$—$13 \cdot 10^{10}$ Па (в зависимости от температуры). Однако для того чтобы получить алмаз из графита, недостаточно просто повысить давление графита, так как в твердом состоянии процесс перестройки кристаллической решетки графита в алмаз идет чрезвычайно медленно (подобно переходу алмаза в графит при обычных условиях). Если же расплавить графит при давлении более высоком, чем давление в тройной точке алмаз—графит—жидкость (точка B на диаграмме), с последующим его охлаждением при том же давлении, то жидкий углерод закристаллизуется с образованием алмаза как термодинамически стабильной фазы при этом давлении. Однако такой способ получения искусственных алмазов является практически неосуществимым: требуемая температура составляет около 5000 К, а давление более $13 \cdot 10^9$ Па (130 000 кгс/см^2). Поэтому синтез алмаза из графита в искусственных условиях осуществляется при меньших давлениях и температурах (заштрихованная область *Г-А* на рис. 6.5) с использованием металлов-катализаторов, растворяющих графит и тем самым способствующих перестройке кристаллической решетки. Первые опыты по получению алмаза из графита были проведены в середине 50-х годов прошлого столетия, и в настоящее время промышленное производство алмазов хорошо освоено.

[1)] На этой диаграмме не показаны области существования некоторых других кристаллических модификаций твердого углерода, например фуллеренов и карбинов, поскольку эти модификации термодинамически неустойчивы.

6.2. Термические и калорические свойства жидкостей

Подобно твердым телам, жидкости в обычном состоянии[1)] весьма слабо сжимаемы, но их сжимаемость все же выше, чем большинства твердых тел. Так, для воды при температуре 20 °С величина коэффициента изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 4{,}456 \cdot 10^{-10}$ Па$^{-1}$; это означает, что уменьшение удельного объема воды Δv при увеличении давления, например, от 100 до 100 000 кПа (т.е. примерно от 1 до 1000 кгс/см^2) составит 0,044 см^3/г. Удельный объем воды при $T = 20$ °С и атмосферном давлении равен $v = 1{,}0018$ см^3/г; следовательно, при увеличении давления до 100 000 кПа удельный объем воды уменьшится всего на 4,3 %.

Благодаря малому значению величины $(\partial v/\partial p)_T$ у жидкостей обычно (за исключением некоторых аномальных случаев, рассматриваемых ниже) весьма велико значение производной $(\partial p/\partial T)_v$, характеризующей интенсивность изменения давления с изменением температуры при постоянном объеме жидкости. Величина $(\partial p/\partial T)_v$ связана с $(\partial v/\partial p)_T$ уравнением

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T .$$

Например, для воды при $T = 50$ °С производная $(\partial p/\partial T)_v = 1{,}006 \cdot 10^6$ Па/К; это означает, что при нагреве заполненного водой герметически закрытого сосуда постоянного объема на $\Delta T = 10$ °С давление воды в этом сосуде возрастет на

$$\Delta p = \int_{50°}^{60°} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \Delta T = 1{,}006 \cdot 10^7 \text{ Па} =$$

$$= 1{,}006 \cdot 10^4 \text{ кПа} (102{,}6 \text{ кгс/см}^2) .$$

[Величина $(\partial p/\partial T)_v$ у жидкостей обычно не очень сильно меняется с температурой, поэтому при оценочных расчетах вполне допустимо принять $(\partial p/\partial T)_v$ постоянным и вынести за интеграл.] Причиной столь сильного роста давления жидкости при сравнительно небольшом повышении температуры является малая сжимаемость жидкости.

Рассмотрим понятие о так называемом внутреннем давлении. Представление о внутреннем давлении вводится следующим образом. Работа расширения системы против сил внешнего давления определяется соотношением $\mathrm{d}l = p\mathrm{d}v$. Вместе с тем в гл. 2 мы установили, что внутренняя энергия вещества зависит не только от температуры, но и от удельного объема $u = f(T, v)$; тогда в соответствии с (2.42)

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v .$$

Отсюда следует, что в изотермическом процессе ($\mathrm{d}T = 0$) изменение внутренней энергии вещества определяется соотношением

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v . \qquad (6.20)$$

[1)] То есть в состоянии, удаленном от критической точки (см. § 6.3 и 6.4).

Изменение внутренней энергии можно считать обусловленным затратой работы против сил внутреннего давления:

$$\mathrm{d}u = p_{\text{внутр}}\mathrm{d}v. \tag{6.21}$$

Отсюда следует, что внутреннее давление можно определить следующим образом:

$$p_{\text{внутр}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \tag{6.22}$$

С учетом уравнения (4.25) получаем:

$$p_{\text{внутр}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \tag{6.23}$$

В этом уравнении p — внешнее давление, действующее на рассматриваемое вещество. Из этого соотношения следует, что

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p_{\text{внутр}} + p. \tag{6.23а}$$

Величину $T(\partial p/\partial T)_v$, которая в соответствии с этим уравнением равна сумме внутреннего и внешнего давлений, иногда называют полным (или термическим) давлением. Следует подчеркнуть, что в отличие от давления в газах внутреннее давление в жидкостях огромно. Например, для воды при T = 50 °С и внешнем давлении, равном 98 кПа (атмосферное давление), внутреннее давление в соответствии с (6.23) составляет:

$$p_{\text{внутр}} = (50 + 273{,}15) \cdot 1{,}006 \cdot 10^6 - 98 \cdot 10^3 = 325{,}0 \text{ МПа}.$$

Жидкости, как правило, заметно расширяются при нагревании; например, для азотной кислоты температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = 1/v\,(\partial v/\partial T)_p$ при комнатной температуре равен $124 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, для ацетона $143 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, для бензола, этилового спирта $110 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, для ртути $18{,}1 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$.

У некоторых веществ (например, у воды) имеет место характерная аномалия в значениях температурного коэффициента объемного расширения. Известно, что при температуре 3,98 °С плотность воды при атмосферном давлении проходит через максимум [1]; зависимость удельного объема воды от температуры при p = 98 кПа представлена на рис. 6.6. Как видно из этого графика, при температурах $T < 3{,}98$ °С для воды $(\partial v/\partial T)_p < 0$, т.е. в интервале температур от 0 до 3,98 °С нагревание воды приводит не к увеличению, а к уменьшению ее объема. В точке наибольшей плотности при температуре 3,98 °С для воды $(\partial v/\partial T)_p = 0$. Некоторые другие особенности свойств воды, обусловленные этой аномалией плотности, будут рассмотрены в § 7.1.

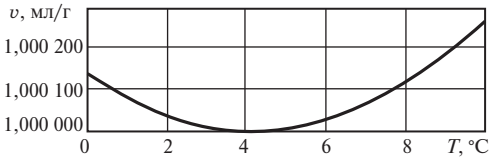


Рис. 6.6

[1] Именно благодаря этому обстоятельству водоемы не вымерзают до дна при сильных морозах — более теплая вода, имеющая температуру 3,98 °С, находится у дна водоема; если же плотность воды монотонно уменьшалась бы с понижением температуры, то в водоемах происходила бы интенсивная естественная циркуляция воды, в результате которой водоем равномерно охлаждался бы по всему объему и в конце концов промерзал.

При температурах выше 3,98 °С для воды $(\partial v/\partial T)_p > 0$. Как правило, с повышением температуры величина $(\partial v/\partial T)_p$ для жидкостей увеличивается. В качестве примера в табл. 6.4 приведены данные по температурной зависимости $(\partial v/\partial T)_p$ для воды при атмосферном давлении.

Что касается теплоемкости жидкости, то вследствие того, что удовлетворительная статистическая теория жидкости до сих пор не создана, какие-либо теоретические оценки величин c_p и c_v для жидкости (подобные, например, расчетам теплоемкости твердого тела по уравнению Дебая) не могут быть сделаны даже приближенно. Поэтому значения теплоемкости жидкости определяют или экспериментально, или расчетным путем с помощью термодинамических соотношений по значениям других термических или калорических свойств — энтальпии, p, v, T-зависимости и т.п.

Теплоемкость жидкости мало изменяется с изменением давления. В табл. 6.5 представлена зависимость теплоемкости c_p воды от давления при температуре 20° С; как видно из этой таблицы, при увеличении давления от 0,1 до 100 МПа теплоемкость изменяется всего на 5 %.

Для большей части технических расчетов зависимостью теплоемкости от давления можно пренебречь, и только для расчетов, в которых требуется повышенная точность, эту зависимость следует учитывать. Однако и при этом обычно нет необходимости в прямом экспериментальном определении теплоемкости при высоком давлении p_2, ибо она может быть рассчитана по известной теплоемкости c_p при давлении p_1 (обычно атмосферное давление) и той же температуре T с помощью соотношения

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \ . \qquad (6.24)$$

Заменяя производную $(\partial c_p/\partial p)_T$ ее значением из уравнения (4.57), получаем:

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) - T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p \ . \qquad (6.25)$$

Таблица 6.4. **Температурная зависимость $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ для воды при атмосферном давлении**

T, °С	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^7$, м^3/(кг · К)	T, °С	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^7$, м^3/(кг · К)	T, °С	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^7$, м^3/(кг · К)
1	–0,3088	40	3,798	80	6,611
10	0,9389	50	4,569	90	7,241
20	2,002	60	5,284	100	7,865
30	2,950	70	5,962		

Таблица 6.5. **Зависимость теплоемкости c_p воды от давления при температуре 20 °С**

p, МПа	c_p, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	p, МПа	c_p, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	p, МПа	c_p, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	4,183	40	4,074	80	4,007
20	4,128	60	4,040	100	3,973

Производная $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ в интервале давлений от p_1 до p_2 вычисляется или непосредственно из экспериментальных данных по зависимости удельного объема жидкости от температуры и давления (экспериментальное измерение удельных объемов является значительно более простой и точной операцией, чем измерение теплоемкостей), или по уравнению состояния жидкости (см. § 6.4). Вычисление интеграла, стоящего в правой части уравнения (6.25), по известным значениям $(\partial^2 v/\partial T^2)_p$ проводится графическими или численными методами. Хотя сама по себе операция двойного дифференцирования численными методами не особенно точна, тем не менее из-за малости изменения теплоемкости с давлением это не сказывается на точности получаемого в результате расчета значения c_p при высоком давлении.

Теплоемкость c_v при давлении p_2 и температуре T (удельный объем жидкости при этих параметрах обозначим v_2) может быть определена по известной теплоемкости c_v при давлении p_1 и температуре T (удельный объем жидкости при этих параметрах v_1) с помощью соотношения

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v \ , \qquad (6.26)$$

в котором производную $(\partial c_v/\partial v)_T$ можно заменить по уравнению (4.58):

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + T \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \mathrm{d}v \ ; \qquad (6.27)$$

производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_v$ определяется из экспериментальных данных по p, v, T-зависимости данного вещества или из уравнения состояния жидкости.

Теплоемкость c_p может и возрастать, и убывать с ростом температуры в зависимости от параметров состояния. При этом понижение c_p при возрастании температуры обычно сменяется ростом c_p при дальнейшем повышении температуры. В качестве иллюстрации на рис. 6.7 приведен график зависимости

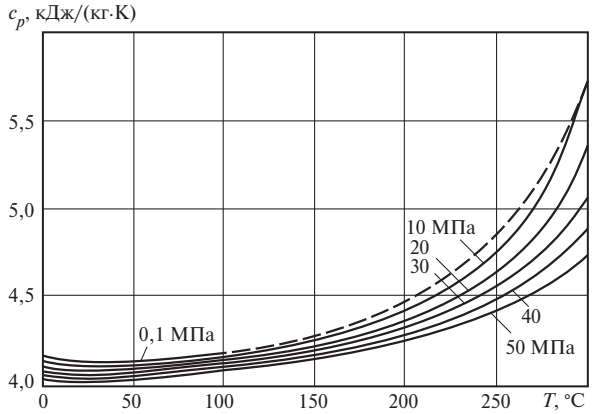


Рис. 6.7

Таблица 6.6. **Теплоемкости воды при атмосферном давлении**

T, °C	c_p, кДж/(кг · К)	c_v, кДж/(кг · К)	$c_p - c_v$, кДж/(кг · К)
0	4,220	4,220	~0
10	4,191	4,187	0,004
20	4,183	4,153	0,030
30	4,178	4,120	0,058
40	4,178	4,078	0,100
50	4,183	4,032	0,151
60	4,183	3,982	0,201
70	4,191	3,931	0,260
80	4,195	3,877	0,318
90	4,204	3,823	0,381
100	4,216	3,768	0,448

теплоемкости c_p воды от температуры при различных давлениях. Как видно из этого графика, теплоемкость c_p воды имеет минимум при температуре около 20 °C. Из этого графика видно также, что с приближением к линии насыщения (значения c_p на изобарах в точках их пересечения с линией насыщения соединены пунктирной линией) теплоемкость c_p заметно возрастает.

Разница между теплоемкостями c_p и c_v для жидкостей обычно невелика; это видно, например, из табл. 6.6, в которой приведены значения теплоемкостей c_p и c_v воды при атмосферном давлении. Поскольку экспериментальное определение теплоемкости c_v является значительно более сложной задачей, чем определение теплоемкости c_p, а разность $c_p - c_v$ для жидкостей невелика, в большинстве случаев целесообразно определять теплоемкость c_v жидкости расчетным путем по известным значениям теплоемкости c_p, используя для этой цели уравнения (4.52), (4.53) или (4.54). Значения фигурирующих в этих уравнениях производных термических величин вычисляются из экспериментальных данных по p, v, T-зависимости жидкости или по уравнению состояния жидкости.

> Интересно отметить, что для точки аномалии плотности воды (3,98 °C), где $(\partial v/\partial T)_p = 0$, из уравнения (4.52) следует, что $c_p = c_v$. Точки подобных аномалий плотности — это один из двух возможных типов точек на термодинамической поверхности состояния вещества, в которых изобарная и изохорная теплоемкости равны между собой (второй тип — тройные точки).

Энтальпия жидкости может быть либо определена экспериментально, либо вычислена на основе термодинамических соотношений в том случае, если известны данные по теплоемкости c_p.

Энтальпия при давлении p и температуре T_2 может быть вычислена на основе известного значения энтальпии при том же давлении p, но иной температуре T_1 с помощью соотношения, аналогичного рассмотренному в предыдущем параграфе уравнению (6.19а):

$$h(p, T_2) = h(p, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p \, \mathrm{d}T; \qquad (6.28)$$

интеграл, стоящий в правой части этого уравнения, вычисляется по известным экспериментальным значениям теплоемкости c_p.

Изменение энтальпии жидкости с повышением давления при постоянной температуре T может быть найдено с помощью соотношения

$$h(p_2, T) - h(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \,, \tag{6.29}$$

отсюда с учетом уравнения (4.31)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

получаем:

$$h(p_2, T) - h(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \mathrm{d}p \,. \tag{6.30}$$

Для расчета по этому уравнению нужно располагать данными об удельных объемах жидкости.

Из (6.29) и (6.30) следует, что значения энтальпии в двух произвольных состояниях *1* (давление p_1, температура T_1) и *2* (давление p_2, температура T_2) связаны между собой следующим соотношением:

$$h_2(p_2, T_2) - h_1(p_1, T_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \mathrm{d}p + \int_{T_1}^{T_2} c_p \,\mathrm{d}T \,. \tag{6.31}$$

Что касается вычисления интегралов, фигурирующих в правой части этого уравнения, то необходимо отметить следующее. Переход из состояния *1* в состояние *2* может быть осуществлен по бесконечно большому числу путей (рис. 6.8). Поскольку энтальпия является функцией состояния, очевидно, что разность энтальпий в состояниях *1* и *2* можно с помощью уравнения (6.31) рассчитать по любому пути; результат от этого, разумеется, не изменится. Однако удобнее всего в качестве такого пути выбрать комбинацию изотермы и изобары; в этом случае расчет оказывается весьма простым; он может быть выполнен двумя путями: если первый интеграл берется вдоль изотермы T_1 = const, то второй интеграл — вдоль изобары p_2 = const (линия *1-a-2*); если первый интеграл берется вдоль изотермы T_2 = const, то второй — вдоль изобары p_1 = const (линия *1-b-2*).

Энтальпия жидкости слабо зависит от давления; это иллюстрируется, например, приведенными в табл. 6.7 данными по зависимости энтальпии воды при температуре T = 100 °C от давления.

Необходимо отметить следующее важное обстоятельство: при рассмотрении любой калорической величины (теплоемкости, энтальпии, внутренней энергии, энтропии) ее всегда можно расчленить на два слагаемых: зависящее только от температуры и зависящее только от давления (удельного объема). Эти составные части калорической величины определяются существенно различными методами. Слагаемое, зависящее только

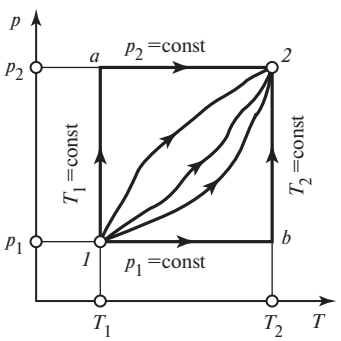


Рис. 6.8

Таблица 6.7. **Энтальпия воды при температуре 100 °С**

p, МПа	h, кДж/кг	p, МПа	h, кДж/кг	p, МПа	h, кДж/кг
0,1	417,51	40	449,2	80	479,7
20	434,0	60	464,4	100	495,1

от температуры, не может быть определено термодинамическими методами; его значение либо рассчитывают с помощью методов статистической физики, либо определяют экспериментально. Слагаемое, зависящее от давления (объема), может быть рассчитано на основе данных по другим термодинамическим свойствам с помощью дифференциальных уравнений термодинамики.

В уравнении (6.31) для разности энтальпий в двух состояниях первое слагаемое правой части уравнения представляет собой часть этой разности, зависящую только от давления, а второе слагаемое — часть, зависящая от температуры.

В предыдущем параграфе был затронут вопрос об абсолютном значении энтальпии. Следует еще раз подчеркнуть, что абсолютное значение энтальпии (так же как и абсолютное значение внутренней энергии) не может быть ни измерено, ни вычислено термодинамическими методами; эксперимент и термодинамический расчет позволяют определить лишь изменение энтальпии или внутренней энергии вещества. Именно эта разность и представляет интерес для теплотехнических расчетов. Для расчета изменения энтальпии безразлично, какое состояние вещества выбрано за начало отсчета.

Для различных веществ точка начала отсчета энтальпии (или внутренней энергии) выбирается произвольно. Так, как уже отмечалось в гл. 2, для воды и водяного пара в соответствии с решением VI Международной конференции по свойствам водяного пара (1963 г.) за нуль принимается значение внутренней энергии воды в тройной точке ($T = 273{,}16$ К, $p = 610{,}8$ Па). Очевидно, что значение энтальпии воды в этой точке отлично от нуля; из соотношения

$$h = u + pv$$

следует, что при $u = 0$

$$h = pv;$$

поскольку у воды в тройной точке $v = 1{,}0002$ см^3/г, в этой точке $h = 610{,}8 \cdot 1{,}0002 \cdot 10^{-3} = 0{,}611$ Дж/кг.

Для диоксида углерода, например, за нуль обычно принимается значение h при температуре 0 °С и атмосферном давлении.

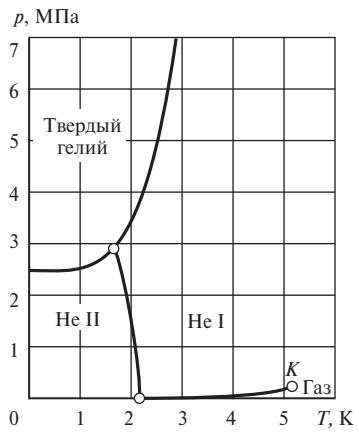


Рис. 6.9

Говоря о термодинамических свойствах жидкостей, следует упомянуть о жидкости, обладающей уникальными физическими свойствами, — о жидком гелии. Среди всех известных газов гелий сжижается при самой низкой температуре; температура кипения гелия при атмосферном давлении равна 4,2 К. При невысоких давлениях (примерно до 2500 кПа) гелий остается жидким вплоть до 0 К; твердый гелий может существовать лишь при повышенных давлениях (см. фазовую диаграмму гелия, изображенную на рис. 6.9). При охлаждении ниже 2,17 К при атмосферном давлении или близком к нему (с повышением давления эта температура несколько понижается) жидкий гелий переходит в новую модификацию, обладающую рядом удивительных свойств, главное из которых — сверхтекучесть. Эта модификация гелия носит название гелий II (в отличие от обычного жидкого гелия, называемого гелием I). Точка перехода

гелия I в гелий II носит название λ-точки; линия, соединяющая λ-точки при разных давлениях, носит название λ-линии. Одной из удивительных особенностей гелия является то, что у него, как видно из рис. 6.9, линия фазового перехода жидкость — пар и линия фазового перехода твердая фаза — жидкость нигде не пересекаются и, следовательно, тройная точка твердая фаза—жидкость—пар у гелия отсутствует.

6.3. Опыт Эндрюса. Критическая точка. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уже давно было известно, что некоторые вещества, находящиеся при комнатных температурах в газообразном состоянии, удается перевести в жидкое состояние путем повышения давления, т.е. сжатия, при постоянной температуре. Физика этого изотермического (T = const) процесса ясна: вначале газ сжимается; после того как давление газа достигнет p_s, равного давлению насыщения этого газа при данной температуре T, начинается конденсация газа. После того как процесс конденсации закончится (т.е. весь газ превратится в жидкость), дальнейшее сжатие будет приводить к увеличению давления жидкости; при этом из-за малой сжимаемости жидкости значительное увеличение давления будет приводить к весьма малому уменьшению удельного объема.

Таким способом можно, например, при комнатной температуре ожижить диоксид углерода. На рис. 6.10 представлена зависимость, связывающая удельный объем v и давление p для диоксида углерода при температуре T = 20 °С [1]. Удельный объем диоксида углерода при температуре 20 °С и давлении 98 кПа (1 кгс/см^2) равен 561,8 см^3/г (точка *1* на рис. 6.10). В процессе сжатия удельный объем сильно уменьшается. После того как давление станет равным 5733 кПа, т.е. давлению насыщения диоксида углерода при температуре 20 °С (точка *2* на рис. 6.10), начинается процесс конденсации диоксида углерода, при этом удельный объем последней равен v'' = 5,258 см^3/г. Как известно (см. § 5.5), этот изотермический процесс является в то же время и изобарным, поэтому участок изотермы, соответствующий фазовому переходу, расположен в p, v-диаграмме горизонтально. После того как процесс конденсации завершится, удельный объем насыщенной жидкости v' (точка *3* на рис. 6.10) будет равен 1,258 см^3/г. При дальнейшем сжатии жидкой фазы ее объем, как уже отмечалось выше, изменяется весьма слабо: например, при давлении 9800 кПа удельный объем жидкого диоксида углерода v составит 1,18 см^3/г (точка *4* на рис. 6.10).

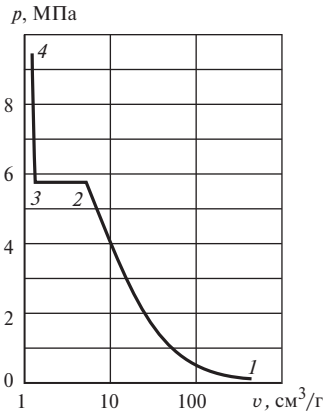


Рис. 6.10

При уменьшении давления, действующего на жидкость, вещество пройдет те же состояния в обратном порядке; оно расширится до точки кипения, произойдет испарение, а затем получившийся пар расширится до атмосферного давления.

Из этого примера видно, что сжатый при температуре около 20 °С диоксид углерода в баллонах (давление в баллоне около 6000 кПа) находится в жидком состоянии.

[1] Поскольку при сжатии от атмосферного давления до 10 000 кПа при T = 20 °С удельный объем диоксида углерода изменяется примерно в 470 раз, для сокращения размеров графика на рис. 6.10 удельный объем v по оси абсцисс отложен в логарифмическом масштабе.

Вместе с тем давно уже было известно, что большое число газов не удается превратить в жидкость путем простого сжатия при комнатной температуре — при повышении давления удельный объем этих газов уменьшался монотонно, без характерного горизонтального участка в p,v-диаграмме (*2—3* на рис. 6.10). Причина этого явления в течение долгого времени оставалась неясной.

В этой связи следует подчеркнуть, что до 1869 г. жидкости и их пары считались столь же существенно различными фазами, как, например, твердое тело и жидкость. Эта точка зрения претерпела существенные изменения после известных опытов, выполненных английским физиком Т. Эндрюсом в 1857—1869 гг.

Проведя эксперименты по изучению p,v,T-диаграммы диоксида углерода и измеряя зависимость v от p на разных изотермах, Эндрюс установил, что чем выше температура, при которой измеряется зависимость v от p, тем меньше разница между удельными объемами газообразной и жидкой фаз: с повышением температуры удельный объем сухого насыщенного пара v'' быстро уменьшается, а удельный объем насыщенной жидкости, т.е. жидкости, имеющей температуру кипения v', увеличивается. Следовательно, чем выше температура на изотерме, тем меньше разность $v'' - v'$; иными словами, с повышением температуры уменьшается разница между плотностями жидкой и газовой фаз.

Характер зависимости v от p по изотермам схематически показан на рис. 6.11. Здесь пунктиром соединены точки начала и конца процесса фазового перехода (т.е. значения v' и v'' на разных изотермах — так называемая пограничная кривая). Как видно из этого рисунка, с повышением температуры (и, следовательно, с повышением давления насыщения[1)]) длина горизонтального участка изотермы между точками v' и v'' уменьшается.

Как показали дальнейшие исследования, с повышением температуры (давления) насыщения уменьшается и значение теплоты парообразования r.

Уменьшение разности $v'' - v'$ с повышением температуры продолжается до тех пор, пока, наконец, при некоторой температуре (обозначим ее $T_{кр}$) эта разность не станет равной нулю. Следовательно, в этом состоянии исчезает различие плотностей между жидкой и газовой фазами, т.е. с повышением давления на изотерме $T_{кр}$ = const и на изотермах, соответствующих более высоким температурам, удельный объем вещества будет монотонно уменьшаться без скачкообразного изменения от v'' до v', характерного для фазового перехода.

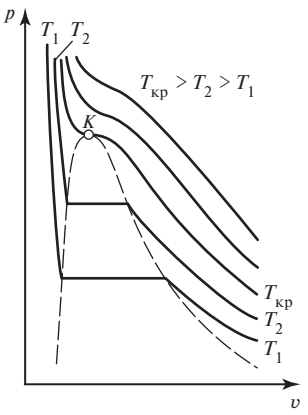


Рис. 6.11

Точка на линии насыщения, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами, называется критической точкой. *Давление и температура, которые имеет вещество в критической точке, называют критическим давлением $p_{кр}$ и критической температурой $T_{кр}$. Состояние вещества при $p = p_{кр}$ и $T = T_{кр}$ называют критическим состоянием.*

Критическая точка является конечной точкой линии фазового перехода жидкость — пар, начинающейся в тройной точке. Критические давление и температура являются максимальными для области двухфазного состояния жидкость — пар.

[1)] Поскольку, как показано в § 5.6, на линии фазового перехода жидкость — пар для любого вещества всегда $dp/dT > 0$.

В соответствии с изложенным выше в критической точке

$$v'' - v' = 0 \tag{6.32}$$

и, следовательно,

$$v'' = v' = v_{\text{кр}}. \tag{6.33}$$

Как показывает эксперимент, в критической точке обращается в нуль и теплота парообразования r. Это очевидно и из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (5.107); переписав это уравнение в виде

$$r = T(v'' - v')\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

и имея в виду, что $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ не может быть бесконечно большим, приходим к выводу, что в критической точке $r = 0$.

Как видно из рис. 6.11, в критической точке изотерма $T_{\text{кр}} = \text{const}$ имеет горизонтальную касательную и перегиб, т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{кр}} = 0; \tag{6.34}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0. \tag{6.35}$$

Некоторые специфические термодинамические особенности, присущие критической точке, будут более подробно рассмотрены в § 6.6.

Критические параметры для различных веществ различны; для некоторых веществ значения критических параметров приведены в табл. 6.8.

Изотермы $T > T_{\text{кр}}$ (сверхкритические изотермы) в p, v-диаграмме не имеют горизонтальной касательной — на этих изотермах всюду $(\partial p/\partial v)_T < 0$; характерной особенностью изотерм, близких к критической, является наличие у них перегиба, постепенно исчезающего по мере перехода к изотермам более высоких температур.

Из сказанного выше следует, что при сверхкритических температурах газ не может быть ожижен путем изотермического сжатия.

Таким образом, в опытах Эндрюса была установлена непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества.

На рис. 6.12 изображена область газообразного и жидкого состояний вещества в v, T-диаграмме, в которой нанесены изобары и пограничная кривая. Рассмотрим докритическую (*aa*) и сверхкритическую (*bb*) изобары. При повышении температуры жидкости на докритической изобаре (т.е. при постоянном

Таблица 6.8. **Критические параметры некоторых веществ**

Вещество	$T_{\text{кр}}$, °C	$p_{\text{кр}}$, МПа	Вещество	$T_{\text{кр}}$, °C	$p_{\text{кр}}$, МПа
Гелий	–267,96	0,22746	Аммиак	132,3	11,28
Водород	–239,9	1,29	Вода	373,946	22,064
Азот	–146,95	3,400	Ртуть	1478	167,3
Диоксид углерода	31,04	7,412	Этиловый спирт	243,1	6,38
Кислород	–118,57	5,043	Углерод[1)]	≈ 8000÷10 000	≈ 260÷800

[1)] В настоящее время можно указать лишь приблизительные границы области температур и давления, внутри которой находится критическая точка углерода, — поскольку при столь высоких параметрах состояния прямой эксперимент пока еще невозможен.

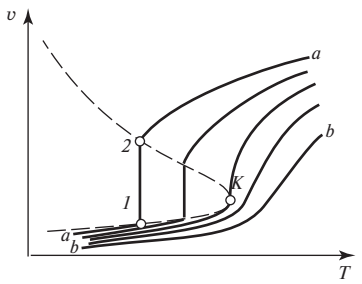


Рис. 6.12

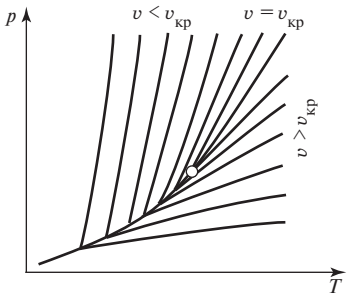


Рис. 6.13

давлении $p < p_{кр}$) ее удельный объем вследствие термического расширения увеличивается (линия *a-1*). Затем, после того как жидкость будет нагрета до температуры кипения при данном давлении, начинается превращение жидкости в пар. Изобарно-изотермический процесс парообразования изображается на этой диаграмме вертикальной прямой *1-2*, заключенной между пограничными кривыми. Полученный пар при дальнейшем подводе теплоты перегревается, и его удельный объем увеличивается (линия *2-a*). Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным, а пар, имеющий температуру более высокую, чем температура кипения при данном давлении, перегретым.

При повышении температуры на сверхкритической изобаре (*bb*) удельный объем вещества увеличивается непрерывно, без скачка, характерного для фазового перехода.

На рис. 6.13 область газообразного и жидкого состояний вещества изображена в *p*, *T*-диаграмме. В этой диаграмме нанесены изохоры и линия фазового перехода жидкость — пар (линия насыщения). Слева от линии насыщения находится область жидкости (изохоры $v < v_{кр}$), справа — область газообразного состояния (изохоры $v > v_{кр}$). Изохору, соответствующую удельному объему $v = v_{кр}$, называют критической изохорой; она имеет общую касательную с линией насыщения в критической точке.

Ранее, в § 1.3, были рассмотрены *p*,*v*-, *v*,*T*- и *p*,*T*-диаграммы идеального газа, подчиняющегося уравнению Клапейрона. Как видно из рис. 6.11—6.13, диаграммы состояния реального вещества в газообразной и жидкой фазах сильно отличаются от диаграмм состояния идеального газа. Это определяется различием физической природы реального и идеального газов: если в идеальном газе, как отмечено на с. 17, молекулы считаются невзаимодействующими и не имеющими собственного объема, то в реальном веществе молекулы обладают собственным объемом и испытывают взаимодействие, в результате чего уравнение состояния реального газа отличается от уравнения Клапейрона (1.23).

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Несомненный интерес представляет вопрос об уравнении состояния реального газа. Одной из первых известных попыток в этой области была разработка голландским физиком Я. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. уравнения состояния реального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное на основе, главным образом, умозрительных качественных заключений, имеет следующий вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{6.36}$$

где *a* и *b* — константы, которые наряду с газовой постоянной характеризуют индивидуальные свойства вещества.

Уравнение Ван-дер-Ваальса отличается от уравнения Клапейрона тем, что, во-первых, вместо величины p в нем фигурируют сумма p и величины a/υ^2; во-вторых, вместо удельного объема υ здесь стоит разность $(\upsilon - b)$.

Согласно уравнению Клапейрона, при $p \to \infty$ и при постоянной температуре удельный объем идеального газа стремится к нулю. Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что при $p \to \infty$ $\upsilon \to b$. Следовательно, величину b можно интерпретировать как объем, занимаемый собственно молекулами. Величина b считается постоянной, не зависящей от внешнего давления, а изменяющаяся часть удельного объема равна $(\upsilon - b)$.

Ван-дер-Ваальс на основе несложных качественных молекулярно-кинетических соображений показал, что силы взаимного притяжения, действующие между молекулами, обратно пропорциональны квадрату удельного объема υ; следовательно, член a/υ^2 учитывает взаимодействие молекул газа. Как известно из физики, силы взаимного притяжения молекул приводят к появлению внутреннего давления в газах и жидкостях; следовательно, величину a/υ^2 можно рассматривать как внутреннее давление в газе

$$p_{\text{внутр}} = \frac{a}{\upsilon^2}, \tag{6.37}$$

обусловленное силами взаимодействия его молекул.

Справедливость этого вывода может быть подтверждена следующим образом. Из уравнения Ван-дер-Ваальса, записанного в виде

$$p = \frac{RT}{\upsilon - b} - \frac{a}{\upsilon^2}, \tag{6.36а}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\upsilon} = \frac{RT}{\upsilon - b}. \tag{6.38}$$

Подставляя полученное значение производной $(\partial p/\partial T)_{\upsilon}$ в уравнение (6.23) для внутреннего давления, имеем

$$p_{\text{внутр}} = \frac{RT}{\upsilon - b} - p; \tag{6.39}$$

отсюда с учетом (6.36а) получаем уравнение (6.37).

В соответствии со сказанным в § 6.2 сумма внешнего p и внутреннего a/υ^2 давлений представляет собой полное (термическое) давление.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает реальные свойства газа — наличие межмолекулярного взаимодействия в газах и собственный объем молекул. Изотермы ван-дер-ваальсова газа в p, υ-диаграмме имеют вид, изображенный на рис. 6.14.

Уравнение Ван-дер-Ваальса — кубическое уравнение относительно υ; следовательно, это уравнение имеет три корня, причем возможны три случая:

1) из трех корней уравнения один действительный и два мнимых;
2) все три корня действительные и различные;
3) все три корня действительные и равные между собой.

Случай трех действительных равных между собой значений при данном p соответствует критическому давлению. Случай одного действительного и двух мнимых корней соответствует сверхкритическим давлениям, так как при заданных p и T возможно единственное значение υ, а мнимые корни не имеют физического смысла. Три действительных и различных корня (рис. 6.14) соответствуют докритическим давлениям.

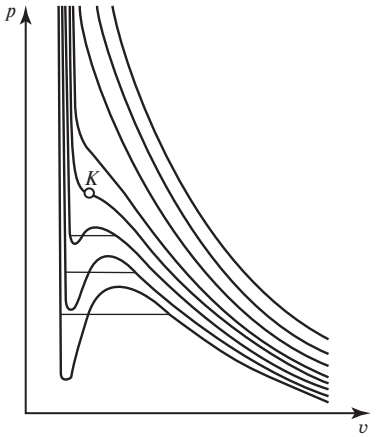


Рис. 6.14

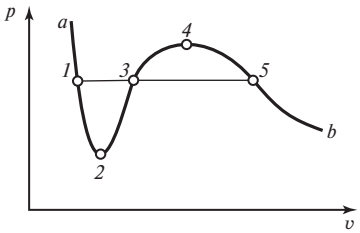


Рис. 6.15

Сверхкритические изотермы ван-дер-ваальсова газа качественно соответствуют изотермам реального газа (см. рис. 6.11). Докритические изотермы вместо горизонтального участка, соответствующего фазовому переходу жидкость — пар, имеют волнообразный участок (рис. 6.15). Этот волнообразный участок можно рассматривать следующим образом. Участок *1-2* соответствует метастабильному состоянию жидкости (перегретая жидкость), а участок *5-4* — метастабильному состоянию пара (переохлажденный пар). Здесь горизонтальной прямой *1-3-5* соединены точки, соответствующие на данной изотерме состояниям кипящей насыщенной жидкости (*1*) и сухого насыщенного пара (*5*); следовательно, *1-3-5* — участок изотермы, соответствующий фазовому переходу жидкость — пар; в отличие от участков *1-2* и *5-4* эта прямая соответствует стабильным состояниям вещества. Что касается участка *2-3-4* волнообразной кривой, то, поскольку на этом участке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0,$$

он соответствует физически нереализуемым состояниям и лишен физического смысла.

Каким образом выбрано положение горизонтальной прямой *1-3-5* на изотерме *a-1-2-3-4-5-b* ван-дер-ваальсова газа? Почему эта прямая проведена именно так, как изображено на рис. 6.15, а не выше и не ниже?

Положение этой прямой может быть определено с помощью так называемого правила Максвелла, суть которого состоит в следующем. Если считать, что рассматриваемая изотерма может быть реализована и линией *a-1-2-3-4-5-b*, и линией *a-1-3-5-b*, то можно представить себе, что данное вещество осуществляет обратимый цикл, в котором состояние вещества изменяется вдоль замкнутого пути *1-2-3-4-5-3-1*. Для всякого обратимого цикла

$$\oint \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0\,.$$

Поскольку вдоль всего пути *1-2-3-4-5-3-1* температура вещества остается неизменной (ибо этот путь составлен из участков двух возможных вариантов одной и той же изотермы), последнее уравнение может быть записано в виде

$$\oint \mathrm{d}q = 0\,. \tag{6.40}$$

Подставляя в это соотношение значение dq из уравнения первого закона термодинамики (2.36)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v$$

и учитывая при этом, что, поскольку внутренняя энергия является функцией состояния

$$\oint \mathrm{d}u = 0 \ , \tag{6.41}$$

получаем для рассматриваемого цикла

$$\oint p\mathrm{d}v = 0 \ . \tag{6.42}$$

Как видно из рис. 6.15, полученное соотношение показывает, что положение прямой *1-3-5* относительно волнообразной ван-дер-ваальсовой изотермы должно быть выбрано таким образом, чтобы площадь *1-2-3-1* была равна площади *3-4-5-3* [поскольку при контурном интегрировании эти площади будут иметь разные знаки, то для выполнения условия (6.42) требуется равенство этих площадей].

Постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса вычисляются с помощью уравнений (6.34) и (6.35), справедливых для критической точки: вычислив по уравнению Ван-дер-Ваальса производные $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ и приравняв их нулю, нетрудно получить:

$$a = \frac{27}{64}\ \frac{R^2 T_{\text{кр}}^{\ 2}}{p_{\text{кр}}} \ ; \tag{6.43}$$

$$b = \frac{v_{\text{кр}}}{3} . \tag{6.44}$$

Наоборот, критические давление, температура и удельный объем могут быть выражены через a и b следующим образом:

$$p_{\text{кр}} = \frac{1}{27}\ \frac{a}{b^2} ; \tag{6.45}$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR} ; \tag{6.46}$$

$$v_{\text{кр}} = 3b. \tag{6.47}$$

Обозначим отношения давления, температуры и удельного объема газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, к значениям этих величин в критической точке следующим образом:

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}} ; \quad \tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} ; \quad \omega = \frac{v}{v_{\text{кр}}} . \tag{6.48}$$

Безразмерные значения π, τ и ω называют приведенными давлением, температурой и удельным объемом. Подставляя p, T и v, выраженные через приведенные значения, в уравнение Ван-дер-Ваальса (6.36) и учитывая при этом (6.45)—(6.47), получаем

$$(\pi + 3/\omega^2)(3\omega - 1) = 8\tau, \tag{6.49}$$

т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса в безразмерном или, как иногда говорят, в приведенном виде. Уравнение (6.49) обладает интересной особенностью: оно не содержит ни одной константы, которая была бы связана с индивидуальными свойствами вещества [подобно a, b и R в уравнении (6.36)]. Следовательно, безразмерное уравнение Ван-дер-Ваальса (6.49) справедливо для *любых* ван-дер-ваальсовых газов. Это обстоятельство будет использовано в следующем параграфе при обосновании метода термодинамического подобия вещества.

Методами статистической физики можно показать, что соотношение типа уравнения Ван-дер-Ваальса может быть получено лишь в случае, если ограни-

читься рассмотрением только парных взаимодействий между молекулами (и не учитывать тройных, четверных и т.д. взаимодействий), считая энергии этого взаимодействия достаточно малыми. Очевидно, что уравнение, полученное при таких исходных условиях, не будет учитывать наличия молекулярных ассоциаций, так как ассоциации могут образоваться в результате взаимодействия не менее чем трех молекул[1]. Следовательно, это уравнение применимо лишь в области малых плотностей газов (т.е. области низких давлений и высоких температур), где число ассоциаций весьма мало. Таким образом, ван-дер-ваальсов газ можно вслед за идеальным газом рассматривать как второе приближение к реальному газу[2].

В этой связи интересно отметить следующее. Из полученного нами ранее для ван-дер-ваальсова газа уравнения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

следует, что для этого газа

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0\,. \tag{6.50}$$

С учетом уравнения (4.58) отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0,$$

т.е. у ван-дер-ваальсова газа теплоемкость c_v, так же как и у идеального газа, не меняется с изменением удельного объема и, следовательно, зависит только от температуры. Подставляя значение $(\partial p/\partial T)_v$ из соотношения (6.38) в уравнение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}\,, \tag{6.51}$$

т.е. внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа зависит от объема[3] (тогда как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры). У реальных газов, как отмечено в гл. 2, и внутренняя энергия, и теплоемкость c_v зависят от удельного объема. Этот несложный анализ подтверждает вывод о том, что ван-дер-ваальсов газ занимает промежуточное положение между идеальным и реальным газами.

Что касается несколько странного, на первый взгляд, вывода о том, что внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа зависит от объема, тогда как теплоемкость c_v этого же газа не зависит от объема, то это объясняется следующим образом. Как видно из уравнения (6.50), изохоры ван-дер-ваальсова газа в p, T-диаграмме являются прямыми линиями, так же как и изохоры идеального газа. Однако в отличие от изохор идеального газа, у которых $(\partial p/\partial T)_v = p/T$, для изохор ван-дер-ваальсова газа эта

[1] Результатом парного взаимодействия молекул является лишь обмен энергией между молекулами при их соударении. Для того чтобы образовалась простейшая ассоциация, состоящая из двух молекул, нужно, чтобы произошло одновременное столкновение не менее чем трех молекул, в результате которого две молекулы могут образовать ассоциацию (т.е. скорость этих молекул относительно друг друга станет равной нулю и они будут двигаться как единое целое), а избыток энергии унесет с собой третья молекула.

[2] При этом константы a и b в уравнении вычисляются из экспериментальных данных по p, v, T-зависимости газа в этой области состояний; их значения в этом случае не имеют ничего общего со значениями, определяемыми соотношениями (6.43) и (6.44).

[3] Аналогичными методами можно показать, что энтальпия и теплоемкость c_p ван-дер-ваальсова газа меняются с изменением давления.

производная, как видно из уравнения (6.38), равна $R/(\upsilon - b)$. Отсюда следует, что в соответствии с уравнением (4.25) для ван-дер-ваальсова газа $(\partial u/\partial \upsilon)_T \neq 0$.

Из сказанного следует, что уравнение Ван-дер-Ваальса в принципе неприменимо к областям, где вещество обладает резко выраженными свойствами реального газа (область вблизи линии насыщения, околокритическая область), и тем более к области жидкости. Действительно, как показывают расчеты, попытки применения уравнения Ван-дер-Ваальса для описания указанных областей состояния вещества приводят к большим отклонениям от реальных значений термодинамических свойств веществ. Эти отклонения можно проиллюстрировать следующим примером. Введем понятие о так называемом критическом коэффициенте

$$z_{\text{кр}} = \frac{p_{\text{кр}} \upsilon_{\text{кр}}}{R T_{\text{кр}}}. \tag{6.52}$$

С учетом соотношений (6.45)—(6.47) получаем отсюда, что для веществ, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, критический коэффициент

$$z_{\text{кр}} = \frac{3}{8} = 0{,}375.$$

Значения $z_{\text{кр}}$ для различных реальных веществ приведены в табл. 6.9. Как видно из этой таблицы, критические коэффициенты реальных веществ отличаются от ван-дер-ваальсова значения $z_{\text{кр}} = 0{,}375$ весьма существенно.

В свете сказанного очевидно, в частности, что совершенно бессмысленно (хотя это, к сожалению, иногда и делается) количественно сравнивать экспериментальные данные по термодинамическим свойствам веществ в области состояний, где вещество заведомо обладает ярко выраженными свойствами реального газа, с результатами расчета по уравнению Ван-дер-Ваальса. Можно говорить лишь о качественном сходстве p,υ-диаграмм ван-дер-ваальсова и реального газов в двухфазной, околокритической и жидкой областях состояния.

Вместе с тем следует заметить, что, несмотря на ограниченность области применимости уравнения Ван-дер-Ваальса, оно имеет несомненную ценность, во-первых, в методическом отношении как способ качественной оценки, как простая и наглядная иллюстрация влияния простейших признаков реальности газа на его термодинамические свойства; во-вторых, это уравнение ценно как основа метода термодинамического подобия веществ, рассматриваемого в следующем параграфе.

Таблица 6.9. **Критические коэффициенты веществ**

Вещество	$z_{\text{кр}}$	Вещество	$z_{\text{кр}}$
Гелий	0,320	Ксенон	0,278
Водород	0,330	Вода	0,229
Азот	0,293	Бензин	0,267
Аргон	0,292	Уксусная кислота	0,200
Кислород	0,293	Метиловый спирт	0,219
Диоксид углерода	0,288		

6.4. Термические и калорические свойства реальных газов. Уравнения состояния реальных газов

Термические свойства реальных газов. Закономерности изменения термических свойств реальных газов в основном рассмотрены нами в предыдущем параграфе. В частности, эти закономерности очевидны из p,v-; v,T- и p,T-диаграмм, приведенных на рис. 6.11—6.13. Как видно из рис. 6.11, докритические изотермы в газовой фазе идут значительно более полого, чем в жидкой фазе; это неудивительно — газ имеет значительно бóльшую (по абсолютной величине) изотермическую сжимаемость $(\partial v/\partial p)_T$, чем жидкость. Аналогичный характер имеют и сверхкритические изотермы: по тем же причинам в области удельных объемов $v < v_{кр}$ изотермы идут гораздо круче, чем в области удельных объемов $v > v_{кр}$.

Докритические изобары в v, T-диаграмме (см. рис. 6.12) в области газа идут гораздо круче, чем в области жидкости, благодаря тому, что степень термического расширения газа $(\partial v/\partial T)_p$ значительно выше, чем жидкости. Чем меньше давление, тем больше (при одной и той же температуре) значение $(\partial v/\partial T)_p$. На сверхкритических изобарах наблюдается такая же закономерность — слабый наклон в области малых значений v сменяется с увеличением v все более и более заметным наклоном. Следует отметить, что в области газовой фазы наклон изобары $(\partial v/\partial T)_p$ убывает с ростом температуры.

Как видно из p, T-диаграммы (см. рис. 6.13), в области жидкости изохоры идут значительно более круто, чем в области газа. Это объясняется уже упоминавшейся малой сжимаемостью жидкости по сравнению со сжимаемостью газа. Заметим, что изохоры реального газа и жидкости криволинейны, причем их кривизна имеет разные знаки — на изохорах $v < v_{кр}$ значение $(\partial^2 p/\partial T^2)_v > 0$, а на изохорах $v > v_{кр}$ значение $(\partial^2 p/\partial T^2)_v < 0$. Как видно из рис. 6.13, кривизна изохор жидкости значительно меньше, чем в области газа. С приближением к критической точке кривизна изохор уменьшается, и знак кривизны изменяется при переходе через $v = v_{кр}$; следует отметить, что критическая изохора близка к прямой (во всяком случае, вблизи критической точки). С ростом температуры кривизна изохор газовой фазы уменьшается.

На рис. 6.16 изображена температурная зависимость величины $(\partial v/\partial T)_p$ на докритических (рис. 6.16, *а*) и сверхкритических (рис. 6.16, *б*) изобарах, построенная с помощью v, T-диаграммы (см. рис. 6.12). Как видно из этого графика, на докритических изобарах величина $(\partial v/\partial T)_p$ в области жидкости ($T < T_s$) растет с приближением к температуре кипения T_s при данном давлении. В самой точке T_s зависимость $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ испытывает разрыв; как видно из рис. 6.12, при этой температуре величина $(\partial v/\partial T)_p$ скачком возрастает до бесконечно большого значения, соответствующего вертикальному изобарно-изотермическому участку в v, T-диаграмме. Затем эта величина скачком уменьшается до конечного значения, соответствующего сухому насыщенному пару. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению значения $(\partial v/\partial T)_p$.

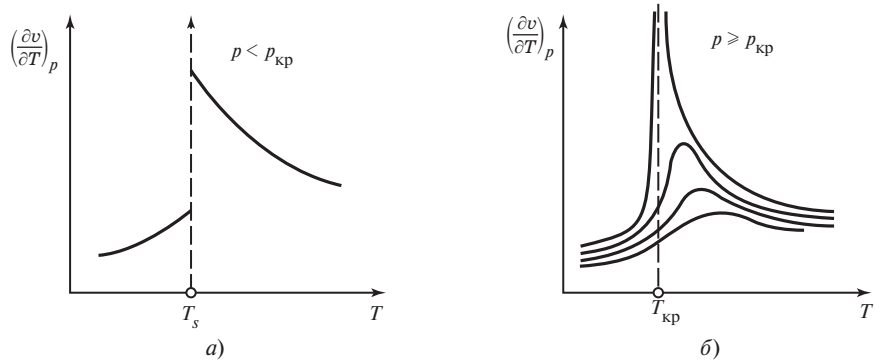


Рис. 6.16

Зависимость $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ для сверхкритических изобар имеет вид кривых, проходящих через максимум. При этом максимум тем острее, чем ближе данная изобара к критической. В критической точке, как видно из рис. 6.12,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{кр} = \infty . \tag{6.53}$$

Точки максимумов на изобарах $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$ соответствуют точкам перегиба изобар в v, T-диаграмме. В этих точках

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 . \tag{6.54}$$

Нетрудно установить, что область перегибов сверхкритических изобар в v,T-диаграмме является областью наиболее интенсивного изменения удельного объема вещества с температурой. Для сверхкритических изобар эта область в известной степени аналогична линии насыщения: при переходе через линию насыщения резкое изменение v происходит скачкообразно при определенной температуре T_s, а на сверхкритических изобарах столь же резкое изменение оказывается растянутым в некотором интервале температур.

Калорические свойства реальных газов. Рассмотрим теперь калорические свойства реального газа. Характер зависимости энтальпии реального газа от давления и температуры ясен из изображенных на рис. 6.17 и 6.18 h, T- и h, p-диаграмм (в этих диаграммах нанесена также и область жидкости). Как видно из диаграмм, вид зависимости энтальпии от p и T во многом напоминает

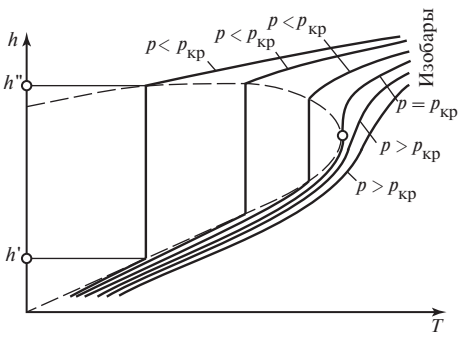


Рис. 6.17

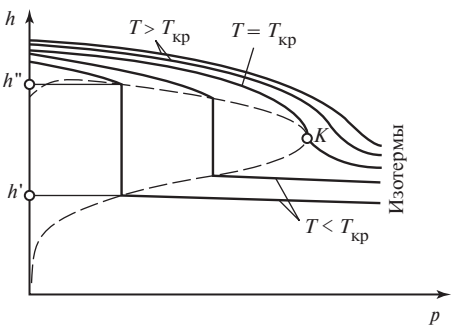


Рис. 6.18

вид зависимости удельного объема от p и T (см. рис. 6.11 и 6.12). На докритических изобарах энтальпия при переходе через линию насыщения меняется скачком от значения h' (энтальпия насыщенной жидкости) до значения h'' (энтальпия сухого насыщенного пара). Этому изменению соответствует вертикальный участок изобары (изотермы), заключенный между пограничными кривыми; длина этого участка равна теплоте парообразования

$$r = h'' - h'.$$

Из рис. 6.17 очевидно, что теплоемкость $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ внутри двухфазной области имеет бесконечно большое значение.

Сверхкритические изобары и изотермы энтальпии в этих диаграммах имеют перегиб. В критической точке, как видно из рис. 6.17,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p^{\text{кр}} = \infty \tag{6.55}$$

или

$$c_p^{\text{кр}} = \infty . \tag{6.56}$$

На рис. 6.19 изображена зависимость теплоемкости c_p реального газа (водяного пара) от температуры при докритических давлениях (пунктиром соединены точки на различных изобарах, соответствующие значению c_p на этих изобарах при температуре насыщения). Как видно из этого графика, при одной и той же температуре теплоемкость c_p увеличивается с ростом давления. Вблизи линии насыщения величина c_p вдоль изобары убывает при повышении температуры, затем проходит минимум, и дальнейший рост температуры сопровождается увеличением c_p. Повышенное значение теплоемкости вблизи линии насыщения объясняется наличием в перегретом паре у линии насыщения крупных ассоциаций молекул.

На рис. 6.20 на примере водяного пара приведена характерная для реальных газов зависимость теплоемкости c_p от температуры на сверхкритических изобарах. Как видно из этого рисунка, изобары теплоемкости c_p имеют вид кривых с максимумом, причем максимумы тем выше и острее, чем ближе данная изобара к критической изобаре. Характер зависимости c_p от T на сверхкритических изобарах аналогичен рассмотренной ранее зависимости величины $(\partial v / \partial T)_p$ от T на

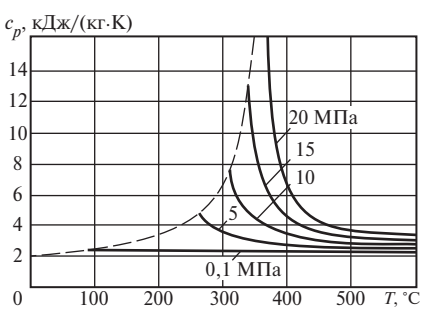


Рис. 6.19

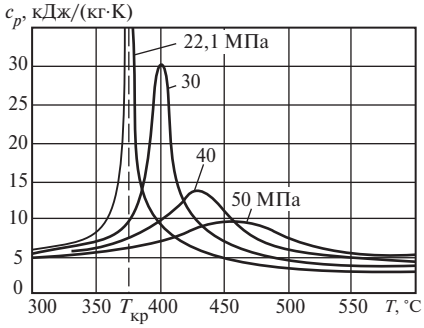


Рис. 6.20

этих же изобарах. Как отмечено выше, однозначная связь значений c_p и $(\partial v/\partial T)_p$ следует из уравнения (4.55):

$$c_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p .$$

Несколько слов о физическом смысле пиков теплоемкости c_p на сверхкритических изобарах. Наличие максимумов на сверхкритических изобарах теплоемкости c_p объясняется причинами того же характера, что и наличие максимумов на изобарах $(\partial v/\partial T)_p = f(T)$. Увеличение теплоемкости вещества свидетельствует о том, что в веществе происходят процессы, на осуществление которых расходуется значительное количество теплоты. Пики теплоемкости на сверхкритических изобарах реального газа имеют место в той области температур, где происходит интенсивный распад крупных молекулярных ассоциаций на более мелкие. Если при докритических давлениях этот распад происходит главным образом в состоянии насыщения, то в сверхкритической области он происходит непрерывно, будучи растянутым в некотором интервале температур; как видно из рис. 6.20, температурный интервал распада тем более растянут, чем выше давление. Отмеченное ранее интенсивное изменение удельного объема вещества, происходящее в этом же районе сверхкритических изобар, объясняется той же причиной — увеличением удельного объема жидкостей и газов, обусловленным дроблением молекулярных ассоциаций.

Теплоемкость c_p реального газа определяется либо экспериментально, либо расчетным путем по известным значениям энтальпии или p, v, T-зависимости вещества. Если известны экспериментальные данные по энтальпии вещества, то теплоемкость c_p может быть вычислена по соотношению

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p .$$

Если же мы располагаем данными по p, v, T-зависимости, то теплоемкость c_p при давлении p и температуре T может быть вычислена с помощью соотношения

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p , \qquad (6.57)$$

которое с учетом (4.57) можно представить в виде

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) - T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p . \qquad (6.58)$$

Здесь через $c_{p_0}(T)$ обозначена теплоемкость вещества при $p \to 0$, т.е. в идеально-газовом состоянии. Первое слагаемое правой части этого уравнения представляет собой часть величины теплоемкости реального газа, зависящую только от температуры (теплоемкость идеального газа) и, следовательно, не меняющуюся с давлением, а второе слагаемое — часть, зависящую от давления. На основе данных по p, v, T-зависимости с помощью уравнения (6.58) вычисляется не абсолютное значение теплоемкости $c_p(p, T)$, а только разность $[c_p(p, T) - c_{p_0}(T)]$.

Читатель помнит, что, как показано в гл. 2, в идеально-газовом состоянии теплоемкости c_p и c_v, энтальпия h и внутренняя энергия u зависят только от температуры. К значениям h, u и c_p вещества в идеально-газовом состоянии (реализуемом лишь при $p \to 0$) условимся в дальнейшем добавлять индекс 0 (нулевая

плотность), а к значениям c_v — индекс ∞ (бесконечно большой удельный объем). Современные методы квантовой статистики позволяют с высокой степенью точности рассчитать значения $c_{p_0}(T)$ и $c_{v\infty}$[1] на основе сведений о структуре молекул данного вещества.

Энтальпия реального газа может быть определена либо экспериментально, либо на основе известных значений c_p или данных по p, v, T-зависимости. Если на интересующей нас изобаре известно значение энтальпии при температуре T_0 и мы располагаем данными по теплоемкости c_p на этой изобаре, то энтальпия при температуре T может быть определена с помощью уравнения, аналогичного уравнению (6.28):

$$h(p, T) = h(p, T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p \mathrm{d}T .$$

В частности, если для рассматриваемого давления известно значение энтальпии пара на линии насыщения h'', то

$$h(p, T) = h''(T_s) + \int_{T_s}^{T} c_p \mathrm{d}T . \qquad (6.61)$$

Из данных по p, v, T-зависимости энтальпия может быть определена с помощью соотношения

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \mathrm{d}p , \qquad (6.62)$$

которое с учетом (4.31) преобразуется к следующему виду:

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \mathrm{d}p . \qquad (6.63)$$

[Это соотношение аналогично уравнению (6.30).]

Подобным образом нетрудно получить соотношения для теплоемкости c_v и внутренней энергии u:

$$c_v(v, T) = c_{v\infty}(T) + T \int_{\infty}^{v} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \mathrm{d}v ; \qquad (6.64)$$

это соотношение аналогично уравнению (6.27) (здесь интегрирование проводится от v_∞; это значение соответствует идеально-газовому состоянию, поскольку при $p \to 0$ v и стремится к бесконечно большому значению

$$u(v, T) = u(v, T_0) + \int_{T_0}^{T} c_v \mathrm{d}T \qquad (6.65)$$

[1] Следовательно, и значения h_0 и u_0, поскольку

$$h_0(T) = h_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{p_0} \mathrm{d}T ; \qquad (6.59)$$

$$u_0(T) = u_0(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{v_\infty} \mathrm{d}T . \qquad (6.60)$$

и

$$u(v, T) = u_0(T) + \int_{\infty}^{v} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \mathrm{d}v \,. \qquad (6.66)$$

Теплоемкость c_v, экспериментальное определение которой сопряжено с некоторыми трудностями, может быть также вычислена по известным значениям теплоемкости c_p с помощью уравнения (4.52), а внутренняя энергия — по известному значению энтальпии по уравнению (2.54).

Вычисление производных термических величин и их интегралов, фигурирующих в уравнениях (6.63)—(6.66), может быть выполнено как численными методами непосредственно по экспериментальным p, v, T-данным, так и с помощью *уравнения состояния реального газа*.

Уравнение состояния реального газа. Важность задачи получения уравнения состояния, адекватно описывающего термодинамические свойства реального газа, очевидна. Уравнение состояния может считаться удовлетворительным лишь в том случае, если оно не только достаточно точно описывает p, v, T-зависимость реального газа, но и позволяет с помощью дифференциальных уравнений термодинамики вычислить с достаточной степенью точности такие калорические величины, как энтальпия и теплоемкости c_p и c_v реального газа.

Известно большое число попыток вывода теоретически обоснованного уравнения состояния, справедливого в достаточно широкой области состояний реального газа. Большой шаг вперед в этом направлении был сделан в 1937—1946 гг. в работах американского физика Дж. Майера и советского математика Н.Н. Боголюбова. Майер и Боголюбов с помощью методов статистической физики показали, что уравнение состояния реального газа в наиболее общем виде выглядит следующим образом:

$$pv = RT \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k}{v^k} \right); \qquad (6.67)$$

здесь β_k — коэффициенты, являющиеся функциями только температуры (так называемые вириальные коэффициенты). Выражение в круглых скобках в правой части уравнения Майера—Боголюбова представляет собой разложение в ряд по степеням $1/v$. Очевидно, что чем больше значение удельного объема газа v, тем меньшее число членов ряда следует учитывать для получения достаточно точного результата. Из уравнения (6.67) следует, что при $v \to \infty$ все члены степенного ряда обращаются в нуль и это уравнение приобретает вид

$$pv = RT,$$

т.е., как и следовало ожидать, для области малых плотностей уравнение Майера—Боголюбова превращается в уравнение Клапейрона. Вириальные коэффициенты β_k не могут быть вычислены чисто теоретическими методами и поэтому должны определяться с помощью экспериментальных данных. Эта задача часто оказывается настолько сложной, что более целесообразным путем является получение уравнения состояния просто в виде интерполяционной формулы, описывающей экспериментальные данные.

В настоящее время известно много уравнений состояния такого рода для различных веществ в различных областях состояния (в том числе и для области жидкости). Все они имеют эмпирический или полуэмпирический характер.

Уравнения такого типа представляют собой степенные ряды, обычно в виде $v = f(p, T)$, в которых численные коэффициенты у членов ряда подбираются на основе экспериментальных данных.

***pv*, *p*-диаграмма. Точка Бойля.** Отклонение свойств реального газа от идеально-газовых законов проявляется особенно наглядно, если данные по p, v, T-зависимости газа представлены в диаграмме $pv = f(p)$. Такая диаграмма изображена на рис. 6.21. В этой диаграмме сплошные линии — изотермы; заштрихованный участок соответствует двухфазной области.

Из уравнения Клапейрона следует, что изотермы идеального газа в pv, p-диаграмме являются горизонтальными прямыми.

Для анализа этой диаграммы удобно воспользоваться уравнением состояния реального газа в вириальной форме, в виде так называемого вириального ряда

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \ldots; \qquad (6.68)$$

здесь A, B, C, D и т.д. — вириальные коэффициенты, зависящие только от температуры. Первый вириальный коэффициент A равен просто RT.

Из уравнения (6.68) следует, что в pv, p-диаграмме ось ординат соответствует идеально-газовому состоянию вещества: при $p = 0$ уравнение (6.68) превращается в уравнение Клапейрона и, следовательно, положения точек пересечения изотерм с ординатой в рассматриваемой диаграмме соответствуют значениям RT для каждой из изотерм. Далее, из уравнения (6.68) следует, что

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_{T,\,p=0} = B. \qquad (6.69)$$

Следовательно, в рассматриваемой системе координат наклон изотермы реального газа в точке пересечения этой изотермы с осью ординат ($p = 0$) дает значение второго вириального коэффициента.

Как видно из рис. 6.21, в pv, p-диаграмме изотермы, соответствующие температурам $T < T_B$, имеют минимум. В точке минимума

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_{T} = 0; \qquad (6.70)$$

напомним, что это соотношение всегда справедливо для идеального газа (горизонтальные изотермы в pv, p-диаграмме). Кривую, являющуюся геометрическим местом точек минимумов изотерм в pv, p-диаграмме, называют кривой Бойля; на рис. 6.21 — это штриховая линия.

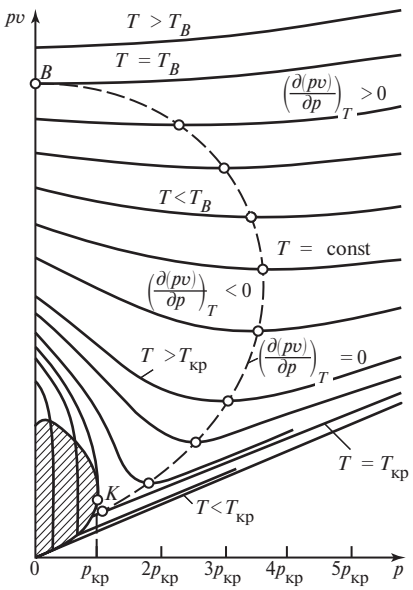


Рис. 6.21

Изотерма $T = T_B$ характеризуется тем, что у нее, как видно из рис. 6.21, точка минимума сливается с осью ординат (точка B). Иными словами, на этой изотерме

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_{T,\,p=0} = 0.$$

Это означает, что при температуре T_B второй вириальный коэффициент (B) обращается в нуль. При $T < T_B$ второй вириальный коэффициент отрицателен, при $T > T_B$ — положителен. Температуру T_B, при которой $B = 0$

для данного газа, называют температурой Бойля, а точку B — точкой Бойля. Как показывает опыт, для многих веществ примерное значение температуры Бойля можно оценить с помощью следующего эмпирического соотношения:

$$T_B / T_{\text{кр}} \approx 2{,}75.$$

Как видно из pv, p-диаграммы, начальный участок изотермы T_B = const, соответствующий сравнительно невысоким давлениям, достаточно близок к горизонтальной прямой. Это весьма интересное обстоятельство; оно показывает, что при $T = T_B$ реальный газ обладает свойствами, близкими к свойствам идеального газа.

Метод термодинамического подобия. Рассмотрим теперь вопрос об описании термодинамических свойств реальных газов и жидкостей с помощью метода термодинамического подобия.

Как показано в предыдущем параграфе, уравнение Ван-дер-Ваальса, записанное в безразмерном (приведенном) виде, не содержит каких-либо констант, характеризующих индивидуальные свойства того или иного вещества. Отсюда следует так называемый закон соответственных состояний: если два вещества, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса или какому-либо уравнению состояния в безразмерной форме, имеют одинаковые значения двух из трех приведенных параметров состояния (π, τ или ω), то значение третьего приведенного параметра будет для них также одинаковым. Состояния двух веществ, в которых они имеют одинаковые значения π, τ и ω, принято называть соответственными. Нетрудно показать, что закон соответственных состояний относится не только к p, v, T-зависимости, но может быть распространен и на калорические величины (исключая величины в идеально-газовом состоянии).

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний, называют термодинамически подобными.

Возможность использования метода термодинамического подобия представляется заманчивой. В самом деле, если два вещества термодинамически подобны и если известны данные по термодинамическим свойствам одного из этих веществ, то нет необходимости в детальном экспериментальном исследовании свойств другого вещества, достаточно лишь определить его критические параметры; например, вычислив значения π и τ для интересующих нас значений p и T этого второго вещества и найдя для этих π и τ значение ω по известным данным для первого вещества, по известному значению $v_{\text{кр}}$ для второго вещества легко найти значение $v = \omega v_{\text{кр}}$ для второго вещества в интересующем нас состоянии p и T.

К сожалению, вопрос о термодинамическом подобии веществ не так прост, как это может показаться на первый взгляд. Причина этого состоит в следующем. В математике показывается, что к безразмерному виду могут быть приведены только такие системы уравнений, в которых число констант не больше числа независимых уравнений, описывающих свойства данной поверхности. Применительно к термодинамической поверхности состояния такими независимыми уравнениями являются уравнение состояния и два уравнения — (6.34) и (6.35), выражающие условия в критической точке, т.е. всего, следовательно, три уравнения. В случае уравнения Ван-дер-Ваальса число констант (их три — a, b и R) равно числу этих уравнений; напомним, что постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса определялись именно с помощью условий в критической точке (6.34) и (6.35). В уравнении состояния Майера—Боголюбова для реальных газов (6.67) число констант значительно больше трех. Отсюда следует, что уравнение состояния для реального газа в общем виде не может быть приведено к безразмерному виду. Поэтому закон соответственных состояний, строго выполняющийся только для веществ, описываемых приведенными уравнениями состояния, недействителен для реальных веществ (т.е., строго говоря, термодинамически подобных веществ не существует).

Однако опыт показывает, что закон соответственных состояний приближенно выполняется и для некоторых реальных веществ, не подчиняющихся приведенным уравнениям состояния.

Для применения закона соответственных состояний к реальным веществам используется метод расчета по так называемым обобщенным данным. Существо метода состоит в следующем. Установлено, что закон соответственных состояний для веществ выполняется тем точнее, чем ближе эти вещества друг к другу по своим физико-химическим свойствам. Можно найти критерии, определяющие степень близости этих свойств веществ. В качестве таких критериев обычно выбирают более или менее одинаковый химический состав вещества (например, углеводороды, галогены, инертные газы и т.д.), близкие значения критических коэффициентов ($z_{кр} = p_{кр}v_{кр}/(RT_{кр})$ и др.

Реальные вещества могут быть объединены в несколько групп по признаку постоянства того или иного критерия подобия, например значения $z_{кр}$.

Величины $\omega = f(\pi, \tau)$ для каждой такой группы веществ рассчитываются путем определенного усреднения (или, как говорят, обобщения) реальных π, ω, τ-данных по тем веществам группы, для которых такие данные имеются. Что же касается других веществ, по которым такие данные отсутствуют, то значение ω этого вещества для заданных значений π и τ без труда может быть найдено из обобщенных данных для этой группы [1].

Следует еще раз подчеркнуть, что описанный метод является приближенным. Он удобен для некоторых оценочных расчетов по тем веществам, для которых отсутствуют экспериментальные данные по термодинамическим свойствам.

Термодинамические свойства водяного пара. Водяной пар является основным рабочим телом современной теплоэнергетики. Он используется также и во многих технологических процессах. Поэтому большое значение имеют исследования термодинамических свойств воды и водяного пара. Данные по свойствам воды и водяного пара, предназначенные для практического использования в различного рода расчетах, обычно суммируются в виде подробных таблиц термодинамических свойств. Эти таблицы рассчитываются, как правило, по уравнениям состояния, коэффициенты которых определены на основе экспериментальных данных. При этом внимание исследователей сосредоточено на разработке уравнений состояния, пригодных для расчета на компьютерах.

6.5. Термодинамические свойства веществ на линии фазовых переходов. Двухфазные системы

Рассмотрим основные закономерности изменения термодинамических свойств веществ на линии насыщения. Будем рассматривать главным образом линию фазового перехода жидкость—пар, однако все соотношения, которые будут при этом получены, справедливы и для других фазовых переходов.

Как уже отмечалось, линии, соединяющие в диаграммах состояния точки начала и конца фазового перехода, называют пограничными кривыми. Область в диаграмме состояния между пограничными кривыми называется двухфазной областью. Внутри двухфазной области вещество находится в виде смеси, состоящей из двух сосуществующих фаз (например, из жидкости и ее пара); такую смесь называют *двухфазной*.

Пограничную кривую, отделяющую двухфазную область от области газообразного состояния (области перегретого пара), называют верхней пограничной кривой, а пограничную кривую, отделяющую двухфазную область от области жидкости, — нижней пограничной кривой.

[1] Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что при этом значение ω по заданным значениям π и τ определяется не из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса, а из обобщенной π, ω, τ-зависимости для данной группы веществ; эта зависимость может быть представлена или в виде графика $\omega = f(\pi, \tau)$ или в виде таблицы.

Значения термодинамических величин на пограничных кривых являются функцией только одной переменной: например, значение удельного объема кипящей жидкости v' однозначно определяется значением температуры или давления насыщения.

На рис. 6.22 изображена температурная зависимость разности удельных объемов сосуществующих фаз $v'' - v'$ для воды и водяного пара, а на рис. 6.23 — температурная зависимость теплоты парообразования воды. Как видно из этих графиков, величины $r = f(T)$ и $(v'' - v') = f(T)$ с повышением температуры монотонно убывают, обращаясь в нуль в критической точке. Аналогичный характер имеет температурная зависимость этих величин и для других веществ.

Как показывают экспериментальные данные для всех веществ, кривые $r = f(T)$ и $(v'' - v') = f(T)$ имеют в критической точке вертикальную касательную, а поскольку, как видно из рис. 6.22 и 6.23, значения $\mathrm{d}r/\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}(v'' - v')/\mathrm{d}T$ отрицательны, то, следовательно,

$$\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{кр}} = -\infty \tag{6.71}$$

и

$$\left[\frac{\mathrm{d}(v'' - v')}{\mathrm{d}T}\right]_{\text{кр}} = -\infty \ . \tag{6.72}$$

Следует упомянуть о некоторых полезных эмпирических соотношениях, которые иногда оказываются удобными для приближенных численных оценок.

Как было установлено французскими физиками Л. Кальете и Э. Матиасом, зависимость температуры от полусуммы плотностей на пограничных кривых $\rho_{\text{ср}} = (\rho' - \rho'')/2$ оказывается линейной. Иными словами, в системе координат $\rho = f(T)$ линия $(\rho' + \rho'')/2$ является прямой (см., например, рис. 6.24, построенный по опытным данным для диоксида углерода). Эта закономерность (обычно называемая *правилом прямолинейного диаметра* Кальете—Матиаса) имеет чисто эмпирический характер.

С помощью правила прямолинейного диаметра можно, например, найти значения $v''(T)$ для всех температур, при которых известны значения v'; при этом мы должны иметь значения v'' лишь в двух точках.

Если прямой ход прямолинейного диаметра известен из значений v' и v'' для температур, далеких от критической точки, и если известна критическая температура, то правило прямолинейного диаметра может быть использовано для отыскания значения удельного объема вещества в критической точке $v_{\text{кр}}$[1]. Для этого надо провести в ρ, T-диаграмме прямую прямолинейного диаметра до пересечения с вертикалью $T_{\text{кр}} = \text{const}$;

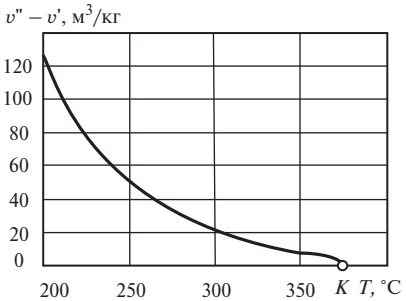


Рис. 6.22

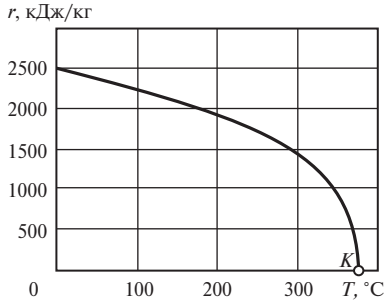


Рис. 6.23

[1] Экспериментальное определение значения $v_{\text{кр}}$ представляет собой несравненно более трудную задачу, чем определение критической температуры $T_{\text{кр}}$.

ордината точки пересечения будет равна $\rho_{кр} = 1/v_{кр}$. Следует, однако, подчеркнуть, что, как показывает детальный анализ, этот способ определения $v_{кр}$ не может претендовать на высокую точность, ибо для многих веществ прямолинейный характер зависимости $(\rho' + \rho'')/2 = f(T)$ вблизи критической точки нарушается и линия, соответствующая этой зависимости, искривляется.

Для оценки величины теплоты парообразования r при нормальном давлении (101,325 кПа = 1,033 кгс/см^2 = 760 мм рт. ст.) может быть использовано эмпирическое соотношение, известное под названием правила Трутона, в соответствии с которым

$$\Theta = \frac{\mu r}{T_н} = 84 \div 92, \tag{6.73}$$

где μr — мольная теплота парообразования при нормальном давлении, кДж/моль, а $T_н$ — температура кипения жидкости при этом давлении, К.

Теплота парообразования многих веществ сильно отклоняется от значений, полученных с использованием правила Трутона: например, для воды Θ = 109 кДж/(кмоль · К). Лучшие результаты дают слабо ассоциированные вещества.

Аналогично для определения значений мольной теплоты плавления твердых веществ могут быть использованы следующие эмпирические соотношения:

для элементов

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 8 \div 13 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \tag{6.74}$$

для неорганических соединений

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 21 \div 29 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \tag{6.75}$$

для органических соединений

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 42 \div 67 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}. \tag{6.76}$$

Как видно из v, T-диаграммы на рис. 6.25, в процессе фазового перехода вещество проходит ряд состояний, находящихся на отрезке изобары (изотермы), заключенном между пограничными кривыми (участок *1-2*). Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим схему процесса фазового перехода жидкость — пар, изображенную на рис. 6.26. К жидкости, залитой в цилиндрический сосуд со свободно перемещающимся поршнем, непрерывно подводится теплота от внешнего источника. Из рис. 6.26 очевидно, что вещество в сосуде находится под постоянным внешним давлением; следовательно, процесс фазового перехода в сосуде будет происходить по изобаре, которая в этом случае совпадает с изотермой. На рис. 6.26, *а* изображено состояние системы в тот момент, когда жидкость уже нагрета до температуры кипения при данном давлении, однако процесс парообразования еще не начался; очевидно, что в v, T-диаграмме (см. рис. 6.25) этому состоянию соответствует точка *1*. Дальнейший подвод теплоты к этой системе будет приводить к испарению жидкости. Поскольку удель-

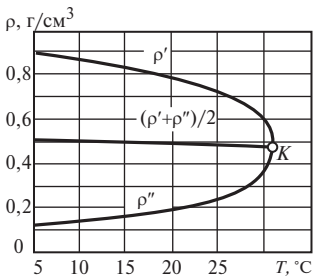


Рис. 6.24

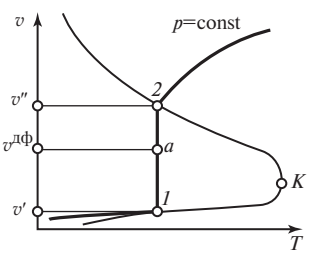


Рис. 6.25

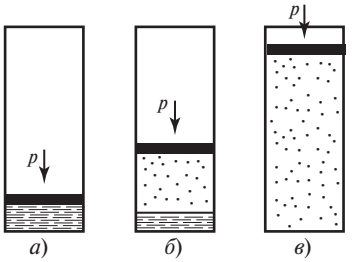


Рис. 6.26

ный объем пара v'' значительно больше удельного объема жидкости v', то по мере испарения жидкости поршень в цилиндре будет подниматься. Так как масса вещества G, заключенного в сосуде, в процессе парообразования сохраняется неизменной, а объем, занимаемый веществом V, по мере парообразования увеличивается, то, следовательно, удельный объем вещества в сосуде $v = V/G$ возрастает вдоль изобары, причем количество жидкости убывает, а количество пара увеличивается. Состояние системы, соответствующее положению внутри двухфазной области, изображено на рис. 6.26, *б*. В этом состоянии система представляет собой двухфазную смесь, состоящую из $G_{ж}$ кг насыщенной жидкости (ее удельный объем v') и $G_{п}$ кг насыщенного пара (его удельный объем v''). Суммарная масса вещества в сосуде неизменна и равна:

$$G = G_{ж} + G_{п} = \text{const}. \tag{6.77}$$

Удельный объем двухфазной смеси $v^{дф}$ больше удельного объема кипящей жидкости и меньше удельного объема насыщенного пара:

$$v' \le v^{дф} \le v''.$$

В тот момент, когда вся жидкость в сосуде полностью испарится, состояние в сосуде (рис. 6.26, *в*) будет соответствовать точке *2* на v, T-диаграмме (см. рис. 6.25).

Дальнейший подвод теплоты будет приводить к перегреву пара.

Принята следующая терминология: двухфазная смесь жидкость — пар называется *влажным паром*[1)]; насыщенный пар, не содержащий влаги, — *сухим насыщенным паром*. Таким образом, влажный пар — это смесь насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара. Пар, температура которого превышает температуру насыщения при данном давлении, называют *перегретым паром*.

Очевидно, что для того чтобы иметь возможность однозначно определить состояние двухфазной системы, необходимо знать соотношение масс жидкости и ее пара. Степенью сухости x двухфазной смеси называют отношение массы сухого насыщенного пара, содержащегося в смеси $G_{п}$, к общей массе смеси G:

$$x = \frac{G_{п}}{G}, \tag{6.78}$$

или

$$x = \frac{G_{п}}{G_{ж} + G_{п}}. \tag{6.78а}$$

Отсюда следует, что содержание жидкости в смеси определяется соотношением

$$1 - x = \frac{G_{ж}}{G_{п} + G_{ж}}. \tag{6.78б}$$

Величину $(1 - x)$ называют степенью влажности двухфазной смеси.

Состояние $x = 1$ соответствует сухому насыщенному пару (верхняя пограничная кривая), а $x = 0$ — насыщенной жидкости (нижняя пограничная кривая).

Поскольку объем, энтальпия, внутренняя энергия и энтропия являются, как отмечалось ранее, экстенсивными величинами и, следовательно, обладают

[1)] Строго говоря, влажным паром является двухфазная смесь, представляющая собой пар со взвешенными в нем капельками жидкости. Однако зачастую это название условно распространяют и на такие двухфазные системы, в которых насыщенный пар находится над уровнем жидкости (подобно тому, как это изображено на рис. 6.26, *б*).

свойствами аддитивности, то для удельных значений этих величин в двухфазной области справедливы следующие соотношения:

$$v^{\text{дф}} = v'(1-x) + v''x; \tag{6.79}$$

$$h^{\text{дф}} = h'(1-x) + h''x; \tag{6.80}$$

$$u^{\text{дф}} = u'(1-x) + u''x; \tag{6.81}$$

$$s^{\text{дф}} = s'(1-x) + s''x. \tag{6.82}$$

Температура (или однозначно связанное с ней давление насыщения) и степень сухости определяют состояние двухфазной системы. Однако для определения состояния каждой из фаз достаточно знать лишь температуру и давление. Все остальные термические параметры и калорические функции для обеих фаз будут однозначно определены. Поэтому с позиций правила фаз в рассматриваемом случае система имеет одну степень свободы.

Из уравнений (6.79)—(6.82) следует, что степень сухости может быть выражена таким образом:

$$x = \frac{v^{\text{дф}} - v'}{v'' - v'} = \frac{h^{\text{дф}} - h'}{h'' - h'} = \frac{u^{\text{дф}} - u'}{u'' - u'} = \frac{s^{\text{дф}} - s'}{s'' - s'}. \tag{6.83}$$

Это соотношение позволяет, в частности, определить ход линий постоянной степени сухости x в любой диаграмме состояния. В качестве примера на рис. 6.27 линии x = const в двухфазной области изображены в T, v-диаграмме диоксида углерода. В этой диаграмме нанесены линии $x = 0{,}2$; $x = 0{,}4$; $x = 0{,}6$; $x = 0{,}8$; понятно, что линии постоянной степени сухости могут быть построены для любых значений $0 \le x \le 1$. В соответствии со сказанным выше линия $x = 1$ совпадает с верхней, а линия $x = 0$ — с нижней пограничными кривыми. Все линии x = const сливаются в критической точке. Наличие в диаграммах состояния линий постоянной степени сухости облегчает выполнение различных расчетов с помощью этих диаграмм.

Говоря о свойствах двухфазной смеси, следует отметить, что в двухфазной области

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} = 0; \tag{6.84}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{дф}} = 0; \tag{6.85}$$

$$c_p^{\text{дф}} = \infty. \tag{6.86}$$

Эти соотношения, справедливость которых ясна из p, v-; v, T- и h, T-диаграмм (см. рис. 6.11, 6.12 и 6.17), могут быть получены также из уравнений (6.79) и (6.80).

Рассмотрим теперь некоторые характерные особенности, присущие термодинамическим величинам на обеих пограничных кривых.

Как показывают прецизионные экспериментальные данные, при переходе через пограничную кривую изобары в v, T-диаграмме, изотермы в p, T-диаграмме и изохоры в p, T-диаграмме имеют излом. Это отчетливо видно из диаграмм состояния, изображенных на рис. 6.11—6.13. Отсюда следует, что значение производной, например $(\partial p/\partial v)_T$, в точке пересечения изотермы с пограничной кривой оказывается различным при подходе к этой точке со стороны однофазной и двухфазной областей (рис. 6.28); в первом случае это значение, как видно из рисунка, является конечным, а во втором случае в соответствии с уравнением (6.84) это значение равно нулю. На рис. 6.29 изображены

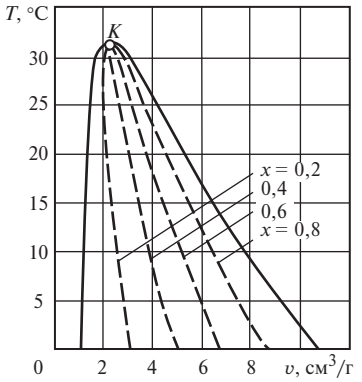


Рис. 6.27

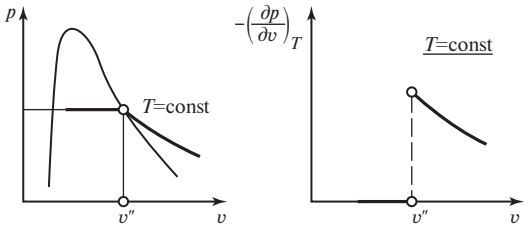


Рис. 6.28

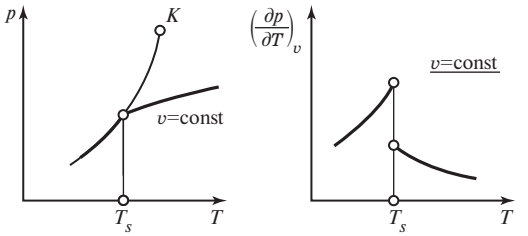


Рис. 6.29

излом изохоры в p, T-диаграмме при переходе через пограничную кривую и различные значения производной $(\partial p/\partial T)_\upsilon$ при подходе с разных сторон пограничной кривой. Аналогичная картина имеет место и в других диаграммах состояния. Иными словами, при переходе через пограничную кривую производные термических величии $(\partial T/\partial \upsilon)_p$, $(\partial p/\partial \upsilon)_T$, $(\partial p/\partial T)_\upsilon$, а также некоторые другие термодинамические величины испытывают разрыв.

Как видно из h, T-диаграммы на рис. 6.17, аналогичным образом на пограничной кривой испытывает излом изобара в h, T-диаграмме; следовательно, при переходе через пограничную кривую скачком меняется значение производной $(\partial h/\partial T)_p$, т.е. теплоемкость c_p.

6.6. Свойства вещества в критической точке

Как установлено в § 6.3, критическая точка — это такая точка на линии насыщения, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Как уже отмечалось, в критической точке справедливы следующие соотношения:

$$\upsilon'' = \upsilon' = \upsilon_{\text{кр}}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T^{\text{кр}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \upsilon^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0$$

— они показывают, что критическая изотерма в p, υ-диаграмме имеет в критической точке горизонтальную касательную и перегиб;

$$c_p^{\text{кр}} = \infty, \tag{6.55а}$$

т.е. теплоемкость c_p в критической точке (так же как и в любой точке внутри двухфазной области) имеет бесконечно большое значение.

Наконец, в § 6.5 отмечено, что

$$\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{кр}} = -\infty;$$

$$\left[\frac{\mathrm{d}(\upsilon'' - \upsilon')}{\mathrm{d}T}\right]_{\text{кр}} = -\infty.$$

Анализ диаграмм состояния позволяет сделать и другие заключения о значениях некоторых термодинамических величин в критической точке. Из рассмотрения характера критической изобары в v, T-диаграмме (см. рис. 6.12) следует, что в критической точке справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{кр}} = 0; \tag{6.87}$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0. \tag{6.88}$$

Из (6.56) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{кр}} = 0. \tag{6.89}$$

Как видно из v, T-диаграммы (см. рис. 6.12), в критической точке полная производная от удельного объема на линии насыщения по температуре $\mathrm{d}v_s/\mathrm{d}T$ приобретает бесконечно большое значение. При этом очевидно, что

$$\lim_{T_s \to T_{\text{кр}}} \frac{\mathrm{d}v'}{\mathrm{d}T} = \infty; \tag{6.90}$$

$$\lim_{T_s \to T_{\text{кр}}} \frac{\mathrm{d}v''}{\mathrm{d}T} = -\infty. \tag{6.91}$$

Говоря о характере пограничной кривой в v, T-диаграмме вблизи критической точки, следует упомянуть о так называемом правиле параболы, установленном Э. Матиасом. В соответствии с этим эмпирическим правилом вблизи критической точки удельный объем v_s и на левой, и на правой пограничных кривых изменяется по следующему закону:

$$v_s - v_{\text{кр}} = D\sqrt{T_{\text{кр}} - T}\ , \tag{6.92}$$

где D — постоянная. Таким образом, согласно этому правилу пограничная кривая вблизи критической точки имеет в v, T-диаграмме характер симметричной параболы. Это эмпирическое правило оказывается полезным при экстраполяции до критической температуры данных по v_s, T_s-зависимости, полученных для более низких температур, с помощью рассмотренного ранее правила прямолинейного диаметра.

Как показывает детальный анализ, для критической точки справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_{\text{кр}}}^{s}. \tag{6.93}$$

Это уравнение, называемое уравнением Планка—Гиббса, показывает, что в критической точке линия насыщения плавно сопрягается с критической изохорой $v_{\text{кр}} = \text{const}$ (см., например, p, T-диаграмму воды, изображенную на рис. 6.30).

Можно показать, что для критической точки справедливо и соотношение

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{h_{\text{кр}}}^{s} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s_{\text{кр}}}^{s} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{u_{\text{кр}}}^{s}. \tag{6.94}$$

Это соотношение показывает, что в критической точке линии $s = \text{const}$, $h = \text{const}$ и $u = \text{const}$ имеют, так же как и критическая изохора, общую касательную с линией насыщения (рис. 6.30).

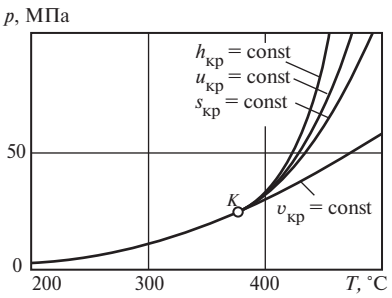


Рис. 6.30

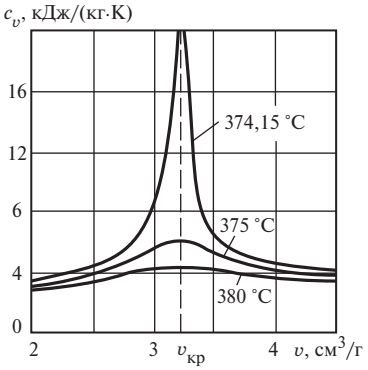


Рис. 6.31

Как показывают экспериментальные данные по p, υ, T-зависимости, критическая изохора вблизи критической точки является практически прямой линией. Это подтверждается и экспериментальными данными по теплоемкости c_υ: значение c_υ на критической изотерме в системе координат $c_\upsilon = f(\upsilon)$ проходит при $\upsilon = \upsilon_{кр}$ через максимум (рис. 6.31 иллюстрирует это явление на примере опытных данных для воды); следовательно, в критической точке

$$\left(\frac{\partial c_\upsilon}{\partial \upsilon}\right)_{T_{кр}} = 0 ,$$

а поскольку в соответствии с (4.58)

$$\left(\frac{\partial c_\upsilon}{\partial \upsilon}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\upsilon ,$$

то получаем отсюда, что

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\upsilon^{кр} = 0 .$$

Это соотношение показывает, что в критической точке кривизна критической изохоры равна нулю, т.е. в этой точке изохора прямолинейна. Что же касается более высоких температур, то, по-видимому, с повышением температуры критическая изохора искривляется. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что на сверхкритических изотермах с повышением температуры точки максимумов c_υ смещаются в сторону бóльших, чем $\upsilon_{кр}$, значений υ, следовательно, при этих температурах на изохоре $\upsilon = \upsilon_{кр}$ значения $(\partial^2 p/\partial T^2)_\upsilon$ уже отличны от нуля. Но при температурах, близких к $T_{кр}$, максимумы лежат практически на изохоре $\upsilon = \upsilon_{кр}$ (см. рис. 6.31); следовательно, вблизи критической точки критическая изохора прямолинейна.

Говоря о свойствах вещества в критической точке, следует отметить, что часть вопросов до настоящего времени не получила однозначного решения. Среди них вопросы о том, равны нулю или конечны третья $(\partial^3 p/\partial T^3)_T^{кр}$ и последующие производные от p и υ в критической точке, равно нулю или конечно значение скачка теплоемкости c_υ в критической точке и др. Отсутствие однозначных ответов на эти вопросы объясняется тем, что, как показывает анализ, критическая точка является совершенно особой точкой на термодинамической поверхности состояния вещества. Дело в том, что при попытке применить к критической точке обычные соотношения, справедливые для всех других точек пограничных кривых и двухфазной области, во многих из этих соотношений появляются нераскрываемые неопределенности. Положение

усложняется тем, что экспериментальные исследования термодинамических свойств веществ в критической точке сопряжены с огромными трудностями; неизбежно большая погрешность измерения некоторых величин (обусловленная не столько несовершенством применяемых приборов, сколько трудностями принципиального характера) не позволяет на основе только экспериментальных данных сделать однозначные заключения по упомянутым вопросам.

6.7. Методы расчета энтропии вещества

Одной из важнейших термодинамических величин, играющих большую роль в расчетах различных термодинамических процессов, является энтропия.

Непосредственно измерить энтропию невозможно. Ее можно определить только расчетным путем с помощью дифференциальных уравнений термодинамики по известным значениям других термодинамических величин.

Как и в других случаях, для расчета различных термодинамических процессов представляет интерес не абсолютное значение энтропии [1)], а ее изменение в этих процессах. Поэтому обычно пользуются относительным значением энтропии вещества, отсчитанным от произвольно выбранной точки начала отсчета. Как правило, значение энтропии вещества принимают равным нулю в том же состоянии, которое принято за нуль отсчета энтальпии или внутренней энергии. Так, для воды и водяного пара принимается равной нулю энтропия воды в тройной точке (p = 611,7 кПа, T = 0,01 °C).

Если известна энтропия в некотором состоянии с параметрами p_0 и T_0 (например, нулевое значение энтропии в выбранной точке начала отсчета), то энтропия в состоянии с иными параметрами p и T может быть определена с помощью следующего соотношения:

$$s(p, T) = s_0(p_0, T_0) + \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T . \qquad (6.95)$$

Первый интеграл в правой части этого соотношения представляет собой изменение энтропии при изменении давления от p_0 до p, а второй интеграл — изменение энтропии при изменении температуры от T_0 до T. Поскольку [см. (4.22) и (4.45)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p ;$$

а

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} ,$$

то уравнение (6.95) приобретает следующий вид:

$$s - s_0 = -\int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T}\, \mathrm{d}T . \qquad (6.96)$$

[1)] Как будет показано в гл. 15, расчет абсолютного значения энтропии представляет собой несравненно более простую задачу, чем расчет абсолютных значений h или u. Расчет абсолютного значения s выполняется чисто термодинамическими методами.

С помощью этого уравнения относительное (т.е. отсчитанное от значения s_0) значение энтропии определяется на основе данных о производной $(\partial v/\partial T)_p$ и теплоемкости c_p. Расчет по этому уравнению может быть выполнен либо непосредственно по экспериментальным данным для p, v, T-зависимости и теплоемкости c_p (численными методами), либо, если известно уравнение состояния вещества, с помощью этого уравнения.

Следует заметить, что вычисление интегралов в правой части уравнения (6.96) может быть проведено двумя путями (рис. 6.32, *а*): из точки начала отсчета (точка *O* на рис. 6.32, *а*) в точку, для которой нужно определить значение *s* (точка *A*), можно попасть либо по пути *O-1-A* (т.е. вначале по изобаре p_0 = = const от точки *O* до точки с температурой *T*, а затем по изотерме *T* = const до точки *A*), либо по пути *O-2-A* (т.е. вначале по изотерме T_0 = const от точки *O* до точки с давлением *p*, а затем по изобаре *p* = const до точки *A*). В первом из этих случаев вначале вычисляется интеграл при p_0 = const и затем интеграл при *T* = const, а во втором случае — вначале интеграл при T_0 = const и затем интеграл при *p* = const. Поскольку энтропия является функцией состояния, результат расчета в обоих случаях будет один и тот же.

Уравнение (6.96) может быть непосредственно использовано для расчета значения $s - s_0$ лишь в том случае, когда оба состояния, разность энтропий в которых вычисляется (точки *O* и *A* на рис. 6.32, *а*), находятся в одной и той же фазе. Если же эти точки принадлежат разным фазам, то это соотношение должно быть соответствующим образом видоизменено. Рассмотрим, как будет выглядеть это соотношение в том случае, когда, например, точка *O* (параметры p_0 и T_0) соответствует состоянию жидкости в тройной точке, а точка *A* (параметры *p* и *T*) находится в области газообразного состояния вещества (рис. 6.32, *б*).

В этой связи напомним, что при переходе через линию насыщения энтропия вещества меняется на величину $s'' - s'$, определяемую соотношением

$$s'' - s' = r/T,$$

где *r* — теплота парообразования при температуре *T*; s'' — энтропия сухого насыщенного пара; s' — энтропия насыщенной жидкости.

С учетом этого обстоятельства очевидно, что при расчете по пути *O-1-A* (см. рис. 6.32, *б*)

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p^{\text{г}}}{T}\,\mathrm{d}T - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{г}} \mathrm{d}p\,, \qquad (6.97)$$

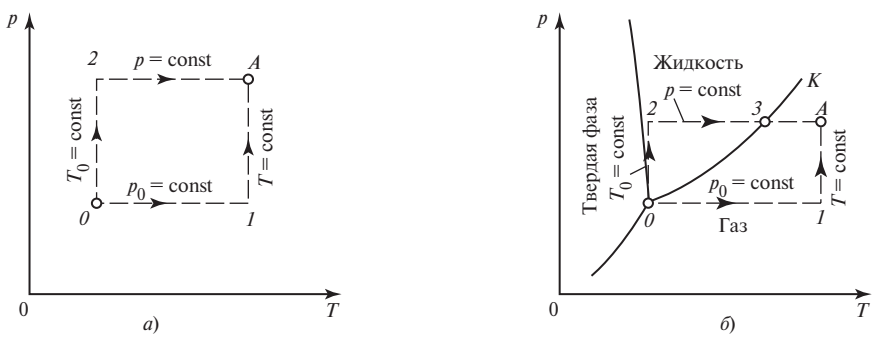


Рис. 6.32

а при расчете по пути *O-2-3-A*

$$s - s_0 = -\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{ж}} \mathrm{d}p + \int_{T_0}^{T_s}\frac{c_p^{\text{ж}}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{r}{T_s} + \int_{T_s}^{T}\frac{c_p^{\text{г}}}{T}\mathrm{d}T\,, \tag{6.98}$$

где r_0 — теплота парообразования в тройной точке; T_s — температура кипения при давлении p; r — теплота парообразования при температуре T_s.

Эти соотношения не являются принципиально новыми; они представляют собой конкретные частные формы записи общего уравнения (6.96).

Описанный способ расчета энтропии (вдоль изобары и изотермы) не является единственно возможным. Очевидно, что расчет значения $s - s_0$ между теми же состояниями может быть выполнен по следующим соотношениям:

$$s(v, T) - s_0(v_0, T_0) = \int_{v_0}^{v}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v + \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T \tag{6.99}$$

или, например,

$$s(h, p) - s_0(h_0, p_0) = \int_{h_0}^{h}\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p \mathrm{d}h + \int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h \mathrm{d}p\,. \tag{6.100}$$

Для такого рода расчетов изменений функций состояния между точками *1* и *2* в принципе существует бесконечное множество возможных путей расчета. При этом выбор того или иного конкретного пути определяется прежде всего удобством и наглядностью расчета.

Поскольку [см. формулы (4.47), (4.23), (4.42), (4.43)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}; \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T};$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T},$$

соотношения (6.99) и (6.100) могут быть записаны соответственно следующим образом:

$$s - s_0 = \int_{v_0}^{v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v + \int_{T_0}^{T}\frac{c_v}{T}\,\mathrm{d}T\,; \tag{6.101}$$

$$s - s_0 = \int_{h_0}^{h}\frac{\mathrm{d}h}{T} - \int_{p_0}^{p}\frac{v}{T}\,\mathrm{d}p\,; \tag{6.102}$$

для расчета с помощью первого из этих соотношений нужно располагать данными по p, v, T-зависимости и теплоемкости c_v, а с помощью второго — данными по p, v, T-зависимости и энтальпии.

Рассмотрим теперь вопрос о вычислении энтропии идеального газа. Поскольку для идеального газа

$$pv = RT,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v},$$

а теплоемкость зависит только от температуры, то из уравнений (6.96) и (6.101) следует соответственно:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p_0}}{T}\,\mathrm{d}T - R\,\ln\frac{p}{p_0}; \tag{6.103}$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_{v\infty}}{T}\,\mathrm{d}T + R\,\ln\frac{v}{v_0}. \tag{6.104}$$

Для не слишком больших интервалов T—T_0 уравнения (6.103) и (6.104) могут быть представлены в следующем виде:

$$s - s_0 = c_{p_0}\ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0}; \tag{6.105}$$

$$s - s_0 = c_{v_\infty}\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{v}{v_0}. \tag{6.106}$$

В этих уравнениях первое слагаемое в правой части дает изменение энтропии с температурой, а второе слагаемое — изменение энтропии с давлением (с объемом).

Поскольку для многих веществ (например, для воды) давление в тройной точке настолько мало, что сухой насыщенный пар в состоянии, соответствующем тройной точке, может рассматриваться как идеальный газ, уравнение (6.97) для расчета $s - s_0$ может быть записано следующим образом[1)]:

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p_0}}{T}\,\mathrm{d}T - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{г}}\,\mathrm{d}p, \tag{6.107}$$

или для малых разностей температур

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + c_{p_0}\ln\frac{T}{T_0} - \int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{г}}\,\mathrm{d}p. \tag{6.108}$$

Для расчета энтропии газа по этому соотношению необходимо располагать кроме значений r_0 и c_{p_0} лишь данными по p, v, T-зависимости в газовой фазе. Соотношения именно этого типа обычно используются при расчете энтропии газов.

Располагая значениями s, можно построить такие диаграммы состояния веществ, в которых по одной из координатных осей откладывается энтропия. Эти диаграммы состояния (их иногда называют энтропийными диаграммами) находят широкое применение в расчетах термодинамических процессов.

[1)] Поскольку при давлении p газ в общем случае не может считаться идеальным, второй интеграл этого уравнения не может быть заменен величиной $-R\ln(p/p_0)$ подобно тому, как это было сделано в уравнении (6.103) для идеального газа.

На рис. 6.33 приведены T, s- и p, s-диаграммы для областей жидкого и газообразного состояний вещества (включая двухфазную и сверхкритическую области).

Характер хода изобар в T, s-диаграмме (рис. 6.33, *а*) ясен из анализа h, T-диаграммы (рис. 6.18); в самом деле, поскольку

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p , \tag{6.109}$$

наклоны изобар в h, T- и T, s-диаграммах однозначно связаны.

С повышением температуры энтропия вещества при неизменном давлении увеличивается. Поэтому всегда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \geq 0 \tag{6.110}$$

[знак равенства соответствует критической точке и изобарам внутри двухфазной области, где $c_p = T(\partial s/\partial T)_p = \infty$].

Так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{кр}} = 0 ,$$

нетрудно показать также, что

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0 , \tag{6.111}$$

т.е. критическая изобара, проходящая в T, s-диаграмме через критическую точку с горизонтальной касательной, имеет в этой точке перегиб. Докритические изобары в двухфазной области располагаются в T, s-диаграмме горизонтально (поскольку в двухфазной области изобары совпадают с изотермами), а сверхкритические имеют перегиб. В соответствии с уравнением (5.106) в T, s-диаграмме площадь под горизонтальным участком докритической изобары, равная $T(s'' - s')$, представляет собой теплоту парообразования r при данном давлении.

Характер изотерм в p, s-диаграмме (рис. 6.33, *б*) также очевиден из анализа v, T-диаграммы (см. рис. 6.12), поскольку в соответствии с уравнением Максвелла (4.22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p .$$

Для критической точки в p, s-диаграмме в соответствии с (6.87) и (4.22)

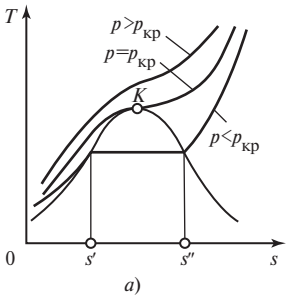
$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{кр}} = 0 ; \tag{6.112}$$

нетрудно показать также, что

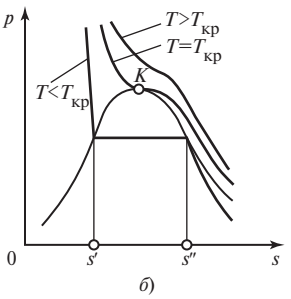
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0 . \tag{6.113}$$

Следует отметить характерную особенность энтропийных диаграмм: если в p, v- и v, T-диаграммах левая пограничная кривая идет значительно круче, чем правая (так как вдоль пограничной кривой величина v' изменяется гораздо слабее, чем v''), то в T, s- и p, s-диаграммах для многих веществ (в том числе для воды) левая и правая пограничные кривые примерно симметричны.

Вместе с тем следует отметить, что для некоторых веществ (для ряда углеводородов) верхняя пограничная кривая в T, s-диаграмме имеет обратный наклон (рис. 6.34).



а)



б)

Рис. 6.33

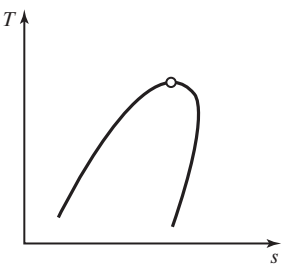


Рис. 6.34

При анализе процессов, происходящих в двухфазных системах, иногда оказывается полезным понятие о так называемой теплоемкости вдоль пограничной кривой c_s, определяемой уравнением

$$c_s = T\frac{\mathrm{d}s_s}{\mathrm{d}T}, \tag{6.114}$$

где $\mathrm{d}s_s/\mathrm{d}T$ — полная производная от энтропии по температуре на пограничной кривой.

Что касается физического смысла, то теплоемкость c_s — это количество теплоты, которое нужно подвести к веществу, находящемуся в состоянии на пограничной кривой (или отвести от него), для того чтобы увеличить температуру на один градус так, чтобы при этом состояние рассматриваемого вещества после нагрева оставалось на пограничной кривой. Как видно из T, s-диаграммы на рис. 6.33, *а*, теплоемкость на нижней пограничной кривой c_s' всегда положительна ($\mathrm{d}s' > 0$ при $\mathrm{d}T > 0$), а теплоемкость на верхней пограничной кривой c_s'' отрицательна ($\mathrm{d}s'' < 0$ при $\mathrm{d}T > 0$)[1].

6.8. Термодинамические диаграммы состояния вещества

Наряду с таблицами термодинамических свойств диаграммы состояния оказываются очень удобными для выполнения расчетов различных термодинамических процессов. Следует отметить, что важное преимущество диаграмм перед таблицами заключается в наглядности диаграмм, позволяющей широко использовать их и для качественного анализа процессов[2].

В предыдущих параграфах мы уже рассмотрели основные диаграммы состояния, отметив при этом характерные особенности каждой из них.

Следует, однако, заметить, что за исключением p, T-диаграммы во всех остальных диаграммах ранее были рассмотрены лишь области жидкого и газообразного состояния вещества, поскольку диаграммы состояния именно этих областей чаще всего необходимы для технических расчетов. Для того чтобы дать представление о том, как изображаются в этих диаграммах области иных агрегатных состояний вещества (твердая фаза, линия плавления, линия сублимации, тройная точка), на рис. 6.35 схематично изображены пограничные кри-

[1] Для веществ, у которых T, s-диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6.34, величина c_s'' меняет знак.

[2] Правда, вследствие ограниченности размеров диаграммы численные значения величин, которые можно получить из диаграмм, по точности обычно уступают значениям, содержащимся в таблицах.

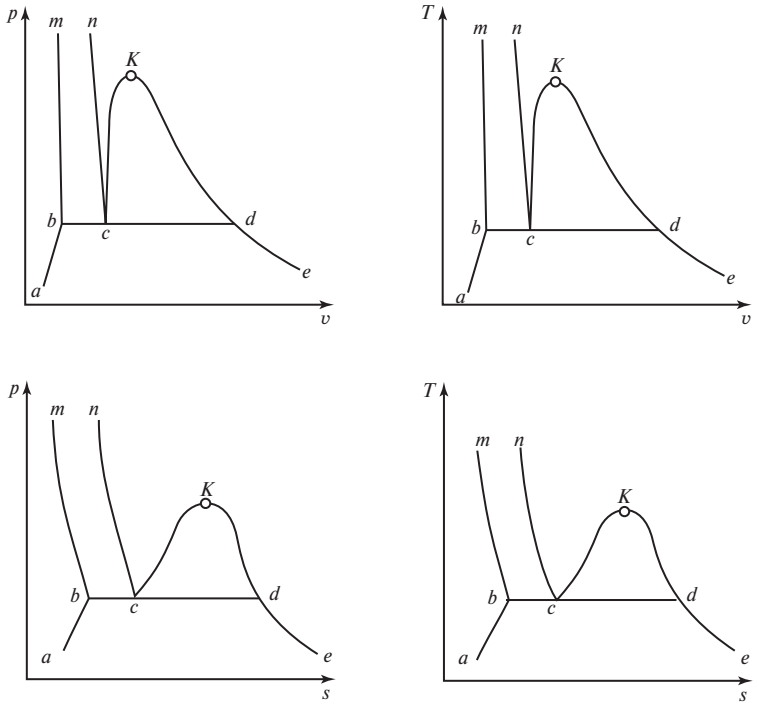


Рис. 6.35

вые, разделяющие двухфазные области всех трех агрегатных состояний вещества в p, v-; T, v-[1]; T, s- и p, s-диаграммах. В каждой из этих диаграмм:

Kc и Kd — левая и правая пограничные кривые двухфазной области жидкость — пар (K — критическая точка);

ba и de — левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердая фаза — пар (линия сублимации);

mb и nc — левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердое тело — жидкость (линия плавления);

bcd — состояние, соответствующее тройной точке (в каждой из этих диаграмм тройная точка оказывается развернутой в линию).

Слева от линии mba расположена область твердой фазы, между линиями nc и Kc — область жидкого состояния, а справа от линии Kde — область газообразного состояния вещества.

Следует подчеркнуть, что плоские диаграммы являются проекциями трехмерной термодинамической поверхности состояния на одну из трех координатных плоскостей. В качестве примера на рис. 6.36 изображена термодинамическая поверхность состояния в системе координат p, v, T[2]. Из рис. 6.36 видно, что проекции этой поверхности на плоскости p, T; p, v и T, v действительно имеют такой вид, как показано на рис. 5.2 и 6.35. Термодинамическая поверх-

[1] Изображенная на рис. 6.35 T, v-диаграмма представляет собой обращенную v, T-диаграмму; это сделано для того, чтобы подчеркнуть определенное сходство между T, v- и T, s-, а также между p, v- и p, s-диаграммами.

[2] Значения удельных объемов по оси v отложены в логарифмическом масштабе (для сокращения размеров по оси v).

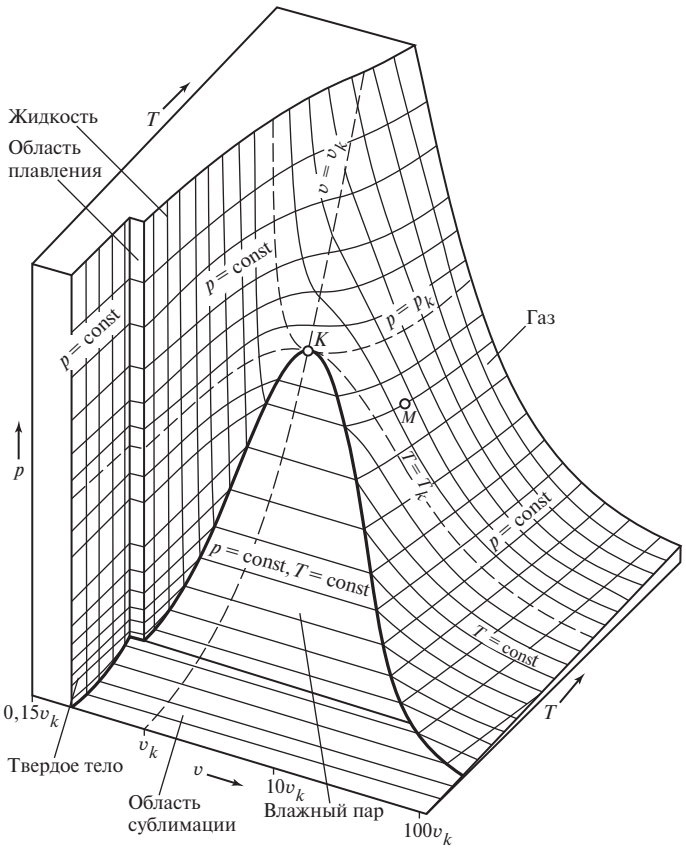


Рис. 6.36

ность состояния в пространственной диаграмме p, υ, T для каждого вещества имеет свой, индивидуальный характер.

Рассмотрим теперь еще одну диаграмму состояния, которая находит широкое применение в теплотехнических расчетах (в первую очередь в расчетах теплосиловых и холодильных установок), — h, s-диаграмму. Эта диаграмма была впервые предложена в 1904 г. немецким теплотехником Р. Молье. h, s-диаграмма изображена на рис. 6.37. В этой диаграмме показаны лишь области газообразного и жидкого состояний вещества, представляющие, как мы уже отмечали, наибольший интерес для теплотехнических расчетов.

Рассмотрим основные особенности этой диаграммы. Как видно из рис. 6.37, в h, s-диаграмме несколько необычно положение критической точки на пограничной кривой: критическая точка расположена значительно левее максимума пограничной кривой. Это объясняется следующим: из уравнения (4.29)

$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + \upsilon\,\mathrm{d}p$$

получаем для полной производной от энтальпии по энтропии вдоль пограничной кривой:

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}s} = T + \upsilon\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}s}\,. \tag{6.115}$$

Поскольку, как видно из p, s-диаграммы, в критической точке

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}s}\right)_{\text{кр}} = 0\,, \tag{6.116}$$

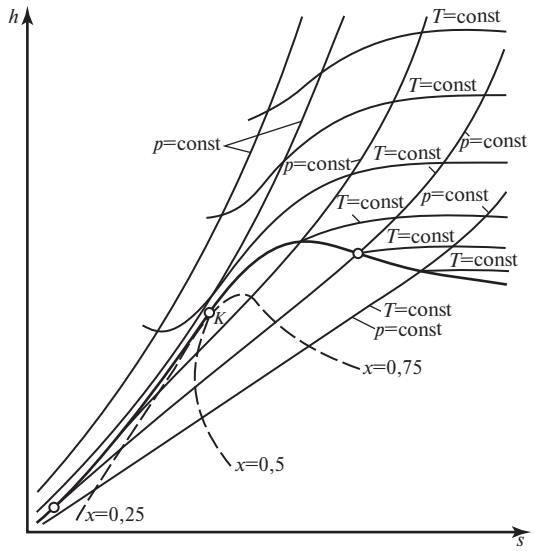


Рис. 6.37

из (6.115) следует, что

$$\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}s}\right)_{\text{кр}} = T. \tag{6.117}$$

Следовательно, тангенс угла наклона касательной и пограничной кривой в h, s-диаграмме в критической точке равен величине $T_{\text{кр}}$.

Далее следует отметить, что, поскольку в соответствии с уравнением (4.42)

$$\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}s}\right)_{p} = T,$$

изобары в h, s-диаграмме всегда имеют положительный наклон, т.е. с ростом энтропии на изобаре энтальпия всегда возрастает.

Из этого уравнения следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_{p} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{p}, \tag{6.118}$$

отсюда с учетом (4.45) получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_{p} = \frac{T}{c_p}. \tag{6.119}$$

В области насыщения в соответствии с уравнением (4.42) изобары являются прямыми, тангенс угла наклона которых равен абсолютной температуре. Из этого соотношения очевидно, что кривизна изобары в h, s-диаграмме всегда положительна и, следовательно, изобары (в том числе и сверхкритические) не имеют перегиба.

Что касается двухфазной области, где изобара совпадает с изотермой, то в соответствии с уравнением (4.42) наклон изобары в двухфазной области постоянен вдоль изобары (поскольку на этих изобарах T = const). Следовательно, внутри двухфазной области в h, s-диаграмме изобары прямолинейны. Из (4.42) следует, что чем выше давление насыщения (и, следовательно, чем выше темпе-

ратура), тем круче идет изобара в двухфазной области h, s-диаграммы. Именно этим объясняется характерный веерообразный ход изобар в двухфазной области (см. рис. 6.37).

Поскольку в соответствии с (4.42) тангенс угла наклона изобары в h, s-диаграмме равен температуре, очевидно, что в этой диаграмме изобары пересекают пограничные кривые без излома. Теплота парообразования на данной изобаре $r = h'' - h'$ равна разности ординат точек пересечения изобары с правой и левой пограничными кривыми.

Что касается изотерм, то поскольку

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T, \tag{6.120}$$

с учетом (4.31) и (4.22) следует, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - \upsilon \left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_p, \tag{6.121}$$

а величина $(\partial T/\partial \upsilon)_p$, как показано в § 6.5, изменяется скачком, изотермы пересекают пограничные кривые в h, s-диаграмме с изломом и по мере удаления от верхней пограничной кривой асимптотически приближаются к горизонтали $h =$ = const, ибо в идеально-газовой области энтальпия однозначно определяется температурой.

В h, s-диаграмме всегда наносятся линии постоянной сухости (x = const) в двухфазной области, а иногда также и изохоры.

6.9. Термодинамические свойства вещества в метастабильном состоянии

Как уже неоднократно отмечалось, из опыта известно, что при данном давлении фазовый переход происходит при одной, строго определенной температуре. Значения давлений и температур в точках перехода связаны однозначной зависимостью, описываемой уравнением Клапейрона—Клаузиуса (5.107). Наряду с этим было экспериментально обнаружено следующее явление. Оказалось, что если медленно и осторожно (оберегая сосуд от толчков, не допуская попадания в жидкость извне посторонних частиц, пузырьков газа и т.д.) нагревать чистую, практически не содержащую растворенных газов жидкость в сосуде с гладкими стенками, то удастся нагреть жидкость значительно выше температуры кипения при данном давлении (как говорят, перегреть жидкость). Например, известны опыты, в которых вода при атмосферном давлении перегревалась на десятки градусов. Казалось бы, что при этой температуре вода давно должна была бы превратиться в перегретый пар, но этого не происходило — вода сохраняла все свойства жидкости. Однако если подвергнуть эту систему какому-либо возмущению (например, встряхнуть сосуд), то вода в сосуде мгновенно вскипает и превращается в перегретый пар. Таким образом, очевидно, что состояние перегретой жидкости в соответствии с классификацией, принятой в § 5.2, является метастабильным.

Помимо рассмотренного случая перегрева жидкости существуют и другие типы метастабильных состояний вещества — переохлажденный пар (когда температура пара оказывается ниже температуры насыщения при данном давлении) и переохлажденная жидкость (когда температура жидкости оказывается ниже температуры затвердевания при данном давлении).

Следует подчеркнуть, что одно и то же метастабильное состояние вещества может быть получено различными способами. Так, переохлажденный пар

можно получить не только плавным охлаждением при постоянном внешнем давлении (рис. 6.38, *а*, кривая *II*-*b*), но и медленным сжатием пара в изотермических условиях (рис. 6.38, *б*, кривая *II*-*n*), и путем изоэнтропного расширения. Аналогичным образом перегретую жидкость можно получить не только плавным нагревом при p = const (кривая *I*-*a*), но и снижением давления жидкости при T = const (кривая *I*-*m*), и путем изоэнтропного расширения жидкости (резкий сброс давления).

С метастабильными состояниями вещества приходится иметь дело довольно часто. Так, может сохраняться в жидком состоянии вода в облаках при температуре ниже 0 °С; различные типы стекол представляют собой переохлажденные жидкости, не перешедшие в кристаллическое состояние; в результате изоэнтропного расширения в различного рода процессах истечения паров эти пары оказываются переохлажденными и т.д. Метастабильные состояния вещества успешно используются в важнейших инструментах экспериментальной ядерной физики — в камере Вильсона и в пузырьковой камере. В камере Вильсона, заполненной смесью воздуха с парами воды, переохлажденный водяной пар получают посредством резкого сброса давления этой смеси (изоэнтропное расширение). Заряженная элементарная частица высокой энергии (например, α-частица или электрон), двигаясь через газовую (воздух и водяной пар) смесь, заполняющую камеру, соударяясь с молекулами газа, ионизирует их. В результате этого процесса вдоль пути движения элементарной частицы образуется цепочка ионов, которые играют роль центров конденсации для переохлажденного пара, заполняющего камеру; в результате конденсации пара на этих ионах образуются мельчайшие капельки воды, фотографируя которые, можно получить фотоснимок траектории движения элементарной частицы. Аналогичный принцип положен в основу устройства пузырьковой камеры, в которой, однако, используется не переохлажденный пар, а перегретая жидкость. Метастабильное состояние жидкости в пузырьковой камере достигается, как и в камере Вильсона, резким сбросом давления. Вдоль пути движения элементарной частицы возникает цепочка пузырьков пара: ионы, образовавшиеся при прохождении частицы высокой энергии через жидкость, служат центрами образования устойчивой фазы (пара).

На рис. 6.38, *а* и *b* показан характер изобар (в T, v-диаграмме) и изотерм (в p, v-диаграмме) пара при его переохлаждении и жидкости при ее перегреве[1]. Пунктиром на этих диаграммах показан обычный ход изобары (изотермы) внутри двухфазной области, соответствующий стабильному состоянию вещества. Как видно из этих диаграмм, изобары (или изотермы) вещества в метаста-

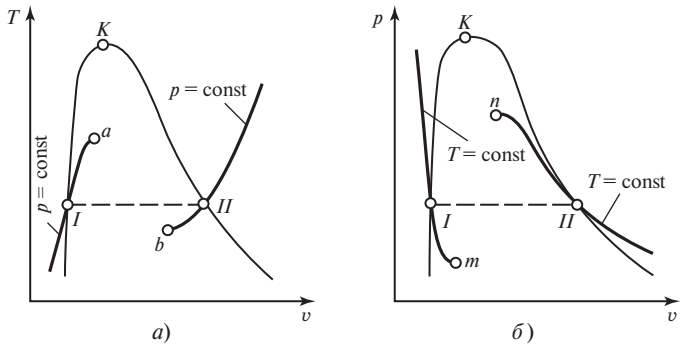


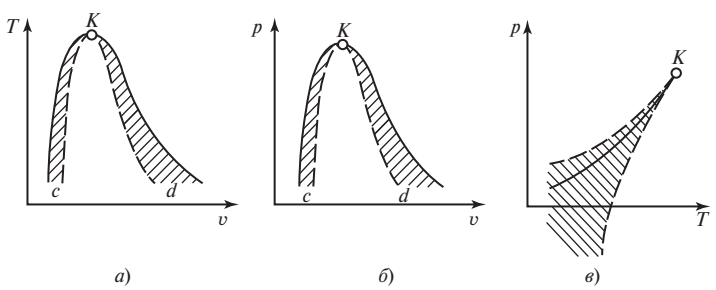
Рис. 6.38

[1] Как видно из рис. 6.38, характер изотермы реального газа в области метастабильных состояний качественно сходен с характером изотерм ван-дер-ваальсова газа внутри двухфазной области.

бильном состоянии с удалением от пограничной кривой постепенно становятся все более пологими, до тех пор пока касательная к ним не станет горизонтальной; понятно, что это состояние соответствует равенствам $(\partial T/\partial v)_p = 0$ или $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Точки метастабильных изобар и изотерм, в которых эти производные обращаются в нуль, являются предельными точками указанных метастабильных состояний. Как показывается в статистической физике, в тех случаях, когда состояние вещества характеризуется равенством $(\partial p/\partial v)_T = 0$, местные самопроизвольные сгущения или разрежения вещества (так называемые флуктуации плотности), которые могут играть роль центров образования устойчивой фазы, становятся бесконечно большими. Если флуктуации плотности бесконечно велики, то метастабильное состояние дальше существовать не может — вещество обязательно (со 100 %-й вероятностью) перейдет в стабильное состояние. Следовательно, существование перегретой жидкости в состоянии правее точки *a* и существование переохлажденного пара в состоянии левее точки *b* (см. T, v-диаграмму на рис. 6.38, *а*) невозможно.

Линию в диаграмме состояния, соединяющую те точки на изобарах (или изотермах) в метастабильном состоянии, в которых производная $(\partial p/\partial v)_T$ обращается в нуль (т.е. предельные точки существования метастабильных состояний), называют спинодалью. Соответственно пограничную кривую, отделяющую двухфазную область состояний от однофазной области, иногда называют бинодалью. Бинодаль и спинодаль в T, v-; p, v- и p, T-диаграммах изображены на рис. 6.39 (бинодаль — сплошная линия, спинодаль — пунктирная). Очевидно, что спинодаль можно также определить как границу области состояний, внутри которой невозможно существование вещества в однофазном состоянии; в самом деле, внутри области *cKd* на рис. 6.39, *а* и *б* существование метастабильного однофазного состояния вещества невозможно. Вместе с тем бинодаль можно определить как границу области состояний, вне которой невозможно существование вещества в двухфазном состоянии. Заштрихованные участки на рис. 6.39 соответствуют области возможного существования метастабильных состояний.

В критической точке бинодаль и спинодаль сливаются. Две ветви спинодали, соответствующие перегретой жидкости и переохлажденному пару, к критической точке подходят с общей касательной. Уравнение спинодали определяется совместным решением уравнения состояния $p = f(v, T)$ и уравнения $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Из курса математики известно, что решением таких уравнений является уравнение огибающей семейства однопараметрических кривых в координатах p, T, параметром которых является v, т.е. спинодаль в координатах p, T является огибающей изохор, продолженных в область метастабильных состояний. Это важное свойство спинодали используется как при ее построении по опытным p, v, T-данным, так и при составлении эмпирических уравнений состояния.



а) *б*) *в*)

Рис. 6.39

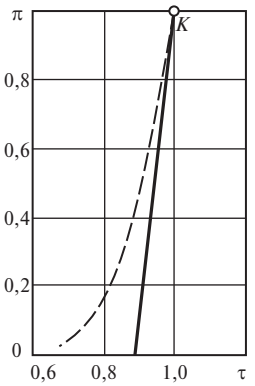


Рис. 6.40

Метастабильное состояние принято характеризовать следующими критериями: для переохлажденного пара — степенью пересыщения пара, под которой понимается отношение плотности пара в данном состоянии к плотности насыщенного пара при той же температуре, а для перегретой жидкости — перегревом, под которым понимается разность между температурой жидкости в данном состоянии и температурой кипения жидкости при том же давлении.

Достижимые в тех или иных условиях значения степени пересыщения пара или перегрева жидкости зависят от разнообразных причин, таких как степень шероховатости поверхности сосуда, в котором реализуется метастабильное состояние, степень загрязненности вещества, наличие внешних возмущений и т.д. В наиболее тщательно поставленных экспериментах удается достаточно глубоко проникнуть в область метастабильных состояний и приблизиться к спинодали. На рис. 6.40 в приведенных координатах π, τ нанесено положение левой ветви спинодали (границы предельного перегрева жидкости) по результатам экспериментов с некоторыми углеводородами (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, этиловый эфир). Штриховой линией на этой π, τ-диаграмме нанесена линия насыщения. Как видно из этой диаграммы, при давлениях, далеких от критического, возможный перегрев жидкости может достигать большого значения. Так, для *n*-пентана при атмосферном давлении (температура насыщения t_s = 36 °C) температура предельного перегрева $t_{\text{п}}$ = 144 °C и, следовательно, достижимый перегрев жидкого *n*-пентана $\Delta t = t_{\text{п}} - t_s$ равен 108 °C. С приближением к критической точке величина Δt, естественно, уменьшается.

Глава седьмая

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

7.1. Изохорный процесс

Рассмотрим основные термодинамические процессы, выясним их закономерности и установим соотношения, связывающие между собой параметры состояния вещества в этих процессах.

Рассмотрим изохорный процесс, осуществляемый от некоторого состояния *1*, в котором рабочее тело имеет давление p_1, температуру T_1 и объем V, до состояния *2*. (Вид изохор реального газа в p, T-диаграмме изображен на рис. 7.1.) Там же показаны изохоры в p, v-; T, v- и T, s-диаграммах. Для того чтобы определить параметры состояния *2*, нужно знать один из параметров в точке *2* (например, давление p_2 или температуру T_2 и т.д.). Поскольку состояние изменяется по изохоре, следовательно, оказывается заданным еще один параметр состояния — объем V. Зная V и T_2 (или V и p_2, или V и S_2 и т.д.), с помощью диаграмм состояния, таблиц термодинамических свойств данного вещества или уравнения состояния можно определить все остальные параметры, характеризующие состояние рабочего тела в точке *2*.

Параметры состояния идеального газа на изохоре связаны соотношением (1.16)

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

В идеальном газе повышение температуры (нагрев газа) в сосуде постоянного объема всегда приводит к росту давления, причем давление растет тем быстрее, чем меньше значение v на данной изохоре (это следует из гиперболического характера изотермы идеального газа в p, v-диаграмме).

Нагрев реальных газов и жидкостей также приводит к росту давления, причем давление в жидкости растет значительно быстрее, чем в газе (см. p, T-диаграмму на рис. 7.1).

Интересно отметить любопытную особенность, присущую изохорам воды при низких температурах. Как уже отмечалось ранее, при температуре 3,98 °С плотность воды при атмосферном давлении проходит через максимум. Детальное рассмотрение показывает, что в этой области температур изохоры воды имеют вид, показанный на рис. 7.2; изохоры $v \le 1{,}000000$ мл/г проходят через минимум вблизи точки с температурой 3,98 °С (обозначим точку минимума A), причем изохора $v = 1{,}000000$ мл/г касается линии насыщения; слева от точек минимума изохоры имеют отрицательный наклон, т.е. $(\partial p/\partial T)_v < 0$. Изохоры воды $v > 1{,}000000$ мл/г (вплоть до значения $v = 1{,}000132$ мл/г, соответствующего тройной точке) имеют ту особенность, что дважды пересекают линию насыщения — с положительным и отрицательным наклоном.

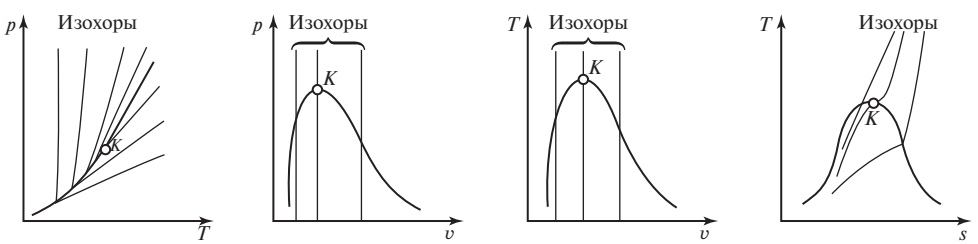


Рис. 7.1

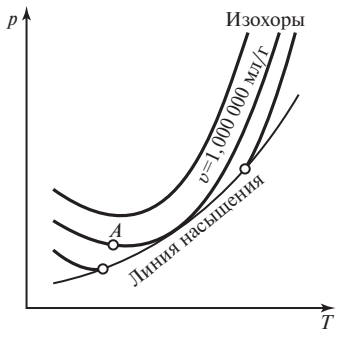


Рис. 7.2

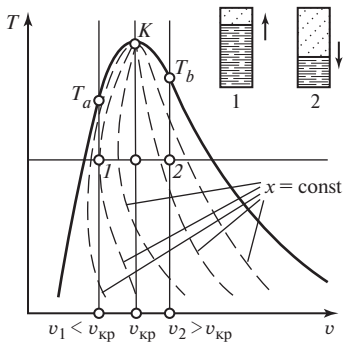


Рис. 7.3

Таким образом, при осуществлении изохорного процесса в воде при $T < T_A$ нагревание системы будет приводить к уменьшению в ней давления. При повышении температуры система, соответствующая изохорам 1,000000< v < 1,000132 мл/г, будет переходить из однофазного состояния в двухфазное и затем вновь в однофазное.

Отметим некоторые характерные особенности, присущие изохорному процессу, осуществляемому в двухфазной среде. Рассмотрим нагрев сосуда постоянного объема V, в котором заключена жидкость (например, вода) в равновесии со своим насыщенным паром. Обозначим через G массу воды и ее пара, находящихся в сосуде. В этом случае удельный объем v двухфазной смеси, заполняющей сосуд, будет равен V/G. Рассмотрим два случая: первый, когда в сосуд залито такое количество воды, что удельный объем двухфазной смеси v_1 меньше критического удельного объема $v_{кр}$, и второй, когда $v_2 > v_{кр}$ (рис. 7.3). Выясним, как будет изменяться состояние пароводяной смеси в каждом из этих сосудов при изохорном нагреве от одной и той же температуры T. Состояние смеси в каждом из сосудов удобно изобразить в T, v-диаграмме. Здесь точка *1* соответствует состоянию пароводяной смеси в первом сосуде до нагрева (удельный объем v_1, температура T), точка *2* — состоянию во втором сосуде до нагрева (v_2, T). Степень сухости смеси x в каждом из сосудов определяется соотношением

$$x = \frac{v^{дф} - v'}{v'' - v''},$$

где v'' и v' — удельные объемы соответственно сухого насыщенного пара и воды на линии насыщения при температуре T; $v^{дф}$ — удельный объем двухфазной смеси в сосуде (в данном случае v_1 или v_2).

В процессе изохорного нагрева будет изменяться соотношение между количеством воды и пара в сосуде, т.е. будет изменяться степень сухости x двухфазной смеси. Как видно из рис. 7.3, при v_1 = const вначале d$x > 0$, а затем d$x < 0$; при $v > v_{кр}$ всегда d$x > 0$. По достижении некоторой температуры T_a весь сосуд оказывается заполненным водой, и при дальнейшем нагреве изохора v_1 = const проходит в области жидкости (T_a — это температура, при которой удельный объем воды на линии насыщения v' оказывается равным v_1). Иную картину наблюдаем при повышении температуры во втором сосуде: на изохоре v_2 = = const нагрев сопровождается увеличением степени сухости x смеси, происходит испарение воды в сосуде и уровень воды понижается. По достижении температуры T_b (температура, при которой v'' становится равным v_2) весь сосуд

оказывается заполненным сухим насыщенным паром и дальнейший нагрев происходит уже в области перегретого пара. Наконец, если бы сосуд был заполнен таким количеством жидкости, которое соответствовало бы удельному объему $v_{кр}$, то при нагреве такой смеси до критической температуры $T_{кр}$ мениск, разделяющий жидкость и пар, исчез бы вблизи середины сосуда.

Работа расширения системы в изохорном процессе равна нулю. Из соотношения

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p \, \mathrm{d}v$$

очевидно, что для изохорного процесса, когда $v = \text{const}$,

$$l_{1\text{-}2} = 0. \tag{7.1}$$

Количество теплоты, сообщаемой системе при нагреве в изохорном процессе, определяется из уравнения первого закона термодинамики

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v;$$

так как для изохорного процесса $\mathrm{d}v = 0$, то

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u$$

и, следовательно, количество теплоты, сообщаемой системе при нагреве от состояния *1* (параметры этого состояния v, T_1) до состояния *2* (параметры v, T_2), равно разности внутренних энергий u_2 и u_1:

$$q_{1\text{-}2} = u_2(v, T_2) - u_1(v, T_1). \tag{7.2}$$

Разность внутренних энергий двух состояний на изохоре определяется следующим образом. Из очевидного соотношения

$$u_2(v, T_2) - u_1(v, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \mathrm{d}T \tag{7.3}$$

получаем с учетом (2.44):

$$u_2(v, T_2) - u_1(v, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v \mathrm{d}T \, . \tag{7.4}$$

Таким образом, соотношение (7.2) для количества теплоты в изохорном процессе может быть записано в следующем виде:

$$q_{1\text{-}2} = \int_{T_1}^{T_2} c_v \mathrm{d}T \, . \tag{7.5}$$

Если воспользоваться понятием о средней теплоемкости $c_v^{\text{ср}}$, то это соотношение можно представить в следующем виде:

$$q_{1\text{-}2} = c_v^{\text{ср}}(T_2 - T_1) \, . \tag{7.6}$$

Наконец, для случая, когда теплоемкость в рассматриваемом интервале температур постоянна, имеем:

$$q_{1\text{-}2} = c_p(T_2 - T_1). \tag{7.7}$$

Изменение энтропии в изохорном процессе определяется следующим образом. Из соотношения

$$s_2(v, T_2) - s_1(v, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \mathrm{d}T \tag{7.8}$$

с учетом (4.47) получаем:

$$s_2(v, T_2) - s_1(v, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} \mathrm{d}T . \tag{7.9}$$

Располагая значениями теплоемкости c_v, нетрудно с помощью этого соотношения подсчитать изменение энтропии в изохорном процессе.

Если теплоемкость в рассматриваемом интервале температур постоянна (и, следовательно, c_v можно вынести за знак интеграла), получаем из (7.9):

$$s_2(v, T_2) - s_1(v, T_1) = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \tag{7.10}$$

т.е. зависимость энтропии от температуры на изохоре имеет логарифмический характер.

7.2. Изобарный процесс

На рис. 7.4 показан вид изобар реального газа в T, v-; T, s-, а также p, v- и p, T-диаграммах.

Если изобарный процесс в системе осуществляется от некоторого состояния *1* до состояния *2* и если известны параметры системы в состоянии *1*, то для того чтобы определить параметры системы в состоянии *2*, нужно знать один из параметров системы в точке *2* (второй параметр — давление — известен); другие параметры состояния системы в точке *2* могут быть определены с помощью диаграмм состояния, уравнения состояния или таблиц термодинамических свойств вещества так же, как это описано выше для изохорного процесса.

Параметры состояния идеального газа на изобаре связаны соотношением (1.15):

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1} .$$

Отсюда следует, что чем выше температура газа, тем больше его удельный объем (т.е. тем меньше плотность). При этом величина v на изобаре при повышении температуры растет тем быстрее, чем меньше давление (это очевидно из рассмотрения изотерм в p, v-диаграмме).

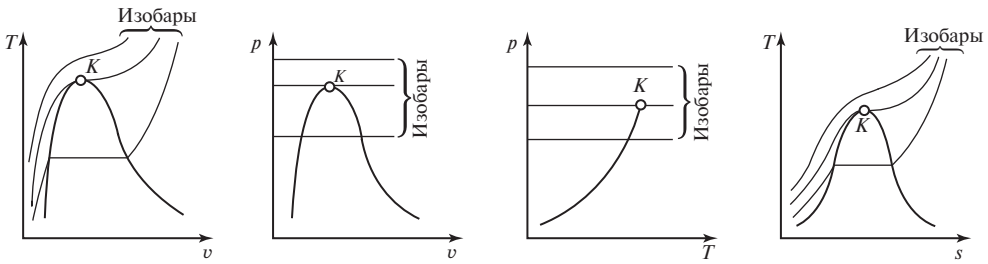


Рис. 7.4

Для реальных газов, жидкостей и твердых тел при нагреве также имеет место термическое расширение вещества на изобаре (за исключением некоторых аномальных областей состояния вроде упомянутой в предыдущем параграфе области аномалии воды при низких температурах). При этом, как известно, при увеличении температуры на одно и то же значение газ расширяется гораздо больше, чем жидкость или твердое тело; это видно, в частности, из хода изобар на рис. 7.4.

Работа расширения системы в изобарном процессе определяется следующим образом:

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}v = p(v_2 - v_1)\ . \tag{7.11}$$

Для идеального газа это соотношение с учетом (1.23) может быть представлено также в следующем виде:

$$l_{1\text{-}2} = R(T_2 - T_1). \tag{7.12}$$

Количество теплоты, сообщаемой системе при нагреве (или отдаваемой системой при охлаждении) в изобарном процессе, определяется следующим образом. Из уравнения первого начала термодинамики, записанного в виде (2.57)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p,$$

следует, что для изобарного процесса ($\mathrm{d}p = 0$)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h$$

и, следовательно, количество теплоты, сообщаемой системе при нагреве от состояния *1* (имеющего параметры p, T_1), до состояния *2* (с параметрами p, T_2), равно разности энтальпий h_2 и h_1 в этих состояниях:

$$q_{1\text{-}2} = h_2(p, T_2) - h_1(p, T_1). \tag{7.13}$$

Значения h_1 и h_2, необходимые для вычисления $q_{2\text{-}1}$, могут быть найдены из таблиц термодинамических свойств данного вещества или из диаграмм состояния этого вещества.

В свою очередь разность энтальпий двух состояний на изобаре может быть также выражена следующим образом. Из очевидного соотношения

$$h_2(p, T_2) - h_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T \tag{7.14}$$

получаем с учетом (2.59):

$$h_2(p, T_2) - h_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T\,. \tag{7.15}$$

Отсюда следует, что выражение (7.13) для количества теплоты в изобарном процессе может быть записано следующим образом:

$$q_{1\text{-}2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T, \tag{7.16}$$

или, что то же самое,

$$q_{1\text{-}2} = c_p^{\text{ср}}(T_2 - T_1), \tag{7.17}$$

где $c_p^{\text{ср}}$ — средняя теплоемкость c_p в интервале температур $T_1 - T_2$.

Если c_p не зависит от температуры, то

$$q_{1\text{-}2} = c_p(T_2 - T_1). \tag{7.18}$$

Изменение энтропии в изобарном процессе, т.е. разность энтропий, соответствующих состояниям *1* и *2*, определяется из соотношения

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T, \tag{7.19}$$

или с учетом (4.45)

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T\,. \tag{7.20}$$

Для случая, когда теплоемкость c_p в рассматриваемом интервале температур не зависит от температуры и, следовательно, может быть вынесена за знак интеграла в уравнении (7.20), получаем:

$$s_2(p, T_2) - s_1(p, T_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \tag{7.21}$$

т.е. температурная зависимость энтропии на изобаре имеет логарифмический характер. Вполне понятно сходство этого уравнения с уравнением (7.10) для разности энтропий на изохоре; различие состоит лишь в множителе перед $\ln (T_2/T_1)$: в одном случае это изохорная теплоемкость c_v, в другом — изобарная теплоемкость c_p.

7.3. Изотермический процесс

Вид изотерм реального газа в p, v-диаграмме, а также p, T-; T, v- и T, s-диаграммах показан на рис. 7.5. Если известны параметры одного состояния, то параметры другого, лежащего на той же изотерме, определяются, если известен еще какой-либо его параметр.

Для идеального газа, как показано в гл. 1, давления и объемы в любых точках на изотерме связаны уравнением Бойля—Мариотта (1.17):

$$p_1 v_1 = p_2 v_2,$$

т.е. зависимость объема от давления на изотерме для идеального газа имеет характер гиперболы.

Изотермы реального газа, жидкостей и твердых тел имеют более сложный характер (рис. 7.5). Важно подчеркнуть, что у любых веществ, как отмечалось в гл. 5, величина $(\partial v/\partial p)_T$ не может быть положительной и, следовательно, всюду на изотерме с ростом давления удельный объем уменьшается.

Работа расширения системы в изотермическом процессе между точками изотермы *1* и *2* определяется с помощью общего соотношения (3.1)

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}v\,.$$

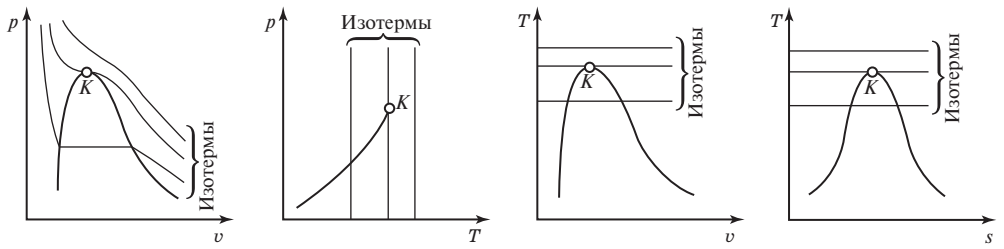


Рис. 7.5

Для вычисления этого интеграла необходимо знать зависимость давления на изотерме от удельного объема либо из уравнения состояния, либо непосредственно из экспериментальных данных (в этом случае интеграл вычисляется численными методами).

Для идеального газа с учетом (1.23) получаем из (3.1):

$$l_{1\text{-}2} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{7.22}$$

Уравнение изотермы идеального газа может быть также представлено в следующем виде:

$$l_{1\text{-}2} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_2 v_2 \ln \frac{v_2}{v_1} = p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 v_2 \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{7.22a}$$

Как показано ранее (§ 5.2), работа системы в изотермическом процессе равна убыли свободной энергии системы:

$$l_{1\text{-}2} = f_1 - f_2. \tag{5.39a}$$

Таким образом, располагая значениями свободной энергии в начале и в конце процесса, можно вычислить значение $l_{1\text{-}2}$. В частности, из (5.39а) и (5.45) с учетом того, что для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры и, следовательно, в изотермическом процессе величина u для идеального газа не изменяется, нетрудно получить (7.22а).

Количество теплоты, подводимой к системе (или отдаваемой системой) в изотермическом процессе, определяется из известного соотношения

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}s;$$

так как $T = \text{const}$, то

$$q_{1\text{-}2} = T(s_2 - s_1); \tag{7.23}$$

здесь s_2 и s_1 — энтропии в состояниях *2* и *1*.

В случае идеального газа, для которого в соответствии с уравнением (2.50)

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T,$$

уравнение первого закона термодинамики (2.36) можно записать в следующем виде:

$$\mathrm{d}q = c_v \mathrm{d}T + p\mathrm{d}v. \tag{7.24}$$

Отсюда в изотермическом процессе ($\mathrm{d}T = 0$) для идеального газа

$$\mathrm{d}q = p\mathrm{d}v, \tag{7.25}$$

т.е. количество работы, совершаемой идеальным газом в изотермическом процессе, равно количеству теплоты, подведенной к этому газу,

$$q_{1\text{-}2} = l_{1\text{-}2}, \tag{7.26}$$

где $l_{1\text{-}2}$ определяется уравнениями (7.22).

Изменение энтропии в изотермическом процессе, т.е. разность энтропий, соответствующих состояниям *1* и *2*, вычисляется следующим способом.

Если известны давления в точках *1* и *2*, то из соотношения

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\,, \tag{7.27}$$

воспользовавшись уравнением Максвелла (4.22), получаем:

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p\,. \tag{7.28}$$

Если же известны удельные объемы в точках *1* и *2*, то из соотношения

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v \tag{7.29}$$

с учетом уравнения Максвелла (4.23) имеем:

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}v\,. \tag{7.30}$$

Для того чтобы вычислить интегралы, стоящие в правой части уравнений (7.28) и (7.30), нужно располагать для данного вещества значениями $(\partial v/\partial T)_p$ или $(\partial p/\partial T)_v$ на изотерме, которые могут быть вычислены либо с помощью уравнений состояния, либо путем численного дифференцирования экспериментальных данных по p, v, T-зависимости данного вещества.

В случае идеального газа интегралы в уравнениях (7.28) и (7.30) легко могут быть вычислены: учитывая, что для идеального газа, как нетрудно убедиться из уравнения (1.23),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \tag{7.31}$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \tag{7.32}$$

получаем из (7.28) и (7.30):

$$s_2(p_2, T) - s_1(p_1, T) = R \ln \frac{p_1}{p_2}; \tag{7.33}$$

$$s_2(v_2, T) - s_1(v_1, T) = R \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{7.34}$$

В заключение выясним, чему равна теплоемкость изотермического процесса. Из определения теплоемкости следует, что для изотермического процесса, у которого подвод (или отвод) теплоты к системе не приводит к изменению температуры системы, теплоемкость c_T бесконечно велика:

$$c_T = \pm\infty \tag{7.35}$$

(знак плюс соответствует подводу теплоты к системе, знак минус — отводу теплоты от системы).

7.4. Адиабатный процесс

Адиабатным процессом называют такой термодинамический процесс, в котором к системе не подводится и от системы не отводится теплота, т.е.

$$\mathrm{d}q = 0. \tag{7.36}$$

Термодинамическую систему, в которой протекает адиабатный процесс, можно представить себе в виде некоторого объема, ограниченного оболочкой, снабженной идеальной теплоизоляцией, абсолютно не пропускающей теплоту; такую оболочку называют адиабатной.

В реальных условиях процесс является адиабатным в тех случаях, когда система снабжена хорошей теплоизоляцией или когда процесс расширения (сжатия) газа происходит настолько быстро, что не успевает произойти сколько-нибудь заметный теплообмен газа с окружающей средой.

Поскольку для обратимого процесса в соответствии с уравнением (3.125) $\mathrm{d}q = T\mathrm{d}s$, с учетом (7.36) получаем, что в обратимом адиабатном процессе

$$\mathrm{d}s = 0, \tag{7.37}$$

т.е. энтропия системы сохраняется постоянной. Иными словами, *обратимый адиабатный процесс является в то же время изоэнтропным процессом*.

Мы не случайно подчеркиваем здесь, что речь идет об обратимом адиабатном процессе, так как адиабатный процесс может быть и необратимым. Рассмотрим, например, течение реального газа в шероховатой трубе, снабженной идеальной теплоизоляцией, исключающей процесс теплообмена через стенки трубы. Течение газа в этом случае будет адиабатным, так как извне к газу не подводится и от него не отводится теплота. Но поскольку течение реального газа в шероховатой трубе всегда сопровождается трением, приводящим к диссипации (рассеянию) энергии потока, этот процесс необратим: как и всякий необратимый процесс, он идет с повышением энтропии системы. Для необратимых процессов имеет место неравенство

$$T\mathrm{d}s > \mathrm{d}q.$$

В рассматриваемом случае необратимого адиабатного процесса $\mathrm{d}q = 0$, но $\mathrm{d}s > 0$. Следовательно, необратимый адиабатный процесс не является изоэнтропным.

Таким образом, можно сказать, что *всякий изоэнтропный процесс в изолированной системе является адиабатным, но не всякий адиабатный процесс является изоэнтропным* (изоэнтропными являются только обратимые адиабатные процессы).

В этом параграфе мы будем рассматривать только обратимые адиабатные процессы ($\mathrm{d}s = 0$).

Перейдем теперь к вопросу о том, как связаны между собой параметры различных состояний в обратимом адиабатном процессе.

Для этого сформулируем дифференциальное уравнение изоэнтропного процесса.

Объединенные уравнения первого и второго законов термодинамики

$$Tds = du + pdv;$$

$$Tds = dh - vdp$$

для изоэнтропного процесса ($ds = 0$) приобретают следующий вид:

$$du = -pdv; \tag{7.38}$$

$$dh = vdp, \tag{7.39}$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p; \tag{7.40}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v. \tag{7.41}$$

С помощью этих соотношений нетрудно получить:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s. \tag{7.42}$$

Это и есть дифференциальное уравнение изоэнтропного процесса. Оно показывает, как связано изменение калорических свойств системы (h и u) с изменением ее термических свойств (p и v) в изоэнтропном процессе.

Введем следующее обозначение:

$$k = \left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)_s. \tag{7.43}$$

Будем называть величину k показателем изоэнтропного процесса (или показателем изоэнтропы). С учетом введенного обозначения соотношение (7.42) приобретает следующий вид:

$$-\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = k. \tag{7.44}$$

Произведение, стоящее в левой части уравнения (7.44), может быть преобразовано следующим образом:

$$-\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_s;$$

с учетом этого соотношения уравнение (7.44) можно записать в таком виде:

$$d \ln p = -k \, d \ln v. \tag{7.45}$$

Это дифференциальное уравнение устанавливает связь между p и v в изоэнтропном процессе. Интегрируя это соотношение между точками *1* и *2* на изоэнтропе, получаем:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\int_{v_1}^{v_2} k \, d \ln v. \tag{7.46}$$

Если в рассматриваемом интервале изменения состояния системы (между точками *1* и *2*) показатель изоэнтропы k остается неизменным, то k можно вынести за знак интеграла и тогда из (7.46) можно получить:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -k \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{7.47}$$

или, что то же самое,

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = k \ln \frac{v_1}{v_2}. \tag{7.47a}$$

В свою очередь это соотношение может быть представлено в виде

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln \frac{v_1^k}{v_2^k}. \tag{7.48}$$

Потенцируя это равенство, получаем:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1^k}{v_2^k}; \tag{7.49}$$

отсюда

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k. \tag{7.50}$$

Аналогично, переводя систему по изоэнтропе в любое третье состояние с параметрами p_3 и v_3, можно показать, что

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k = p_3 v_3^k = \text{const}.$$

Таким образом, для любого состояния системы в изоэнтропном процессе (при условии, что показатель изоэнтропы k остается неизменным)

$$pv^k = \text{const}. \tag{7.51}$$

Это соотношение носит название уравнения адиабаты Пуассона.

Если показатель изоэнтропы k изменяется с изменением состояния системы и известен характер зависимости k на изоэнтропе, то для расчета величины p_2 по известным p_1, v_1 и v_2 следует вычислить интеграл, стоящий в правой части (7.46), численными методами по известным значениям k.

Воспользуемся средним (в рассматриваемом интервале состояний) значением показателя изоэнтропы[1)] $k_{\text{ср}}$ и тогда из (7.46) способом, аналогичным описанному выше, получим:

$$pv^{k_{\text{ср}}} = \text{const}. \tag{7.51a}$$

Подчеркнем, что уравнения изоэнтропного процесса (7.51) или (7.51а) справедливы и для газа, и для жидкости, и для твердого тела (по ходу вывода мы не делали никаких предположений о том, что представляет собой рассматриваемая нами система, совершающая изоэнтропный процесс).

Значение показателя изоэнтропы k (которое само по себе может быть использовано в качестве параметра состояния) оказывается существенно различным в различных фазовых состояниях вещества. Для твердых тел и жидкостей k весьма велико, причем значение k заметно изменяется с температурой. Так, для воды при $t = 0$ °C $k = 3\,602\,000$, при $t = 50$ °C $k = 187\,000$, при $t = 100$ °C $k = 22\,300$. Для газов и паров значение k меняется с температурой (уменьшается) относительно слабо, причем для большинства газов значения k лежат в интер-

[1)] Среднее значение k определяется следующим отношением:

$$k_{\text{ср}} = \int_{v_1}^{v_2} k \, \mathrm{d} \frac{\ln v}{\ln \frac{v_2}{v_1}}. \tag{7.52}$$

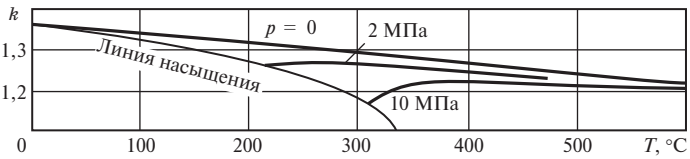


Рис. 7.6

вале 1,3—1,7; значения k заметно изменяются лишь вблизи пограничной кривой. На рис. 7.6 представлены значения показателя изоэнтропы k для водяного пара.

Показатель изоэнтропы идеального газа определяется следующим образом. Уравнение (7.44)

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$$

с учетом соотношения (4.59)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

можно записать в виде

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{c_p}{c_v} \quad . \tag{7.53}$$

Поскольку для идеального газа, как видно из уравнения Клапейрона,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v}\,, \tag{7.54}$$

уравнение (7.53) приобретает вид:

$$k_{\text{ид}} = \frac{c_p}{c_v}\,. \tag{7.55}$$

Так как для идеального газа в соответствии с уравнением (2.67)

$$c_p = c_v + R,$$

то из (7.55) имеем:

$$k_{\text{ид}} = 1 + R/c_v. \tag{7.56}$$

Как известно, теплоемкости идеального газа слабо изменяются с температурой, поэтому и величину $k_{\text{ид}}$ с высокой степенью точности можно считать практически не зависящей от температуры. Известно, что мольная изохорная теплоемкость μc_v идеального газа равна примерно 13 кДж/(кмоль · К) для одноатомного идеального газа, 21 кДж/(кмоль · К) для двухатомного и 29 кДж/(кмоль · К) для трех- и многоатомного газа. Поскольку $\mu R \approx 8{,}3$ кДж/(кмоль · К), то с помощью (7.56) получаем следующие примерные значения показателя изоэнтропы k идеального газа.

Газ	k
Одноатомный	1,67
Двухатомный	1,40
Трех- и многоатомный	1,29

Для воздуха показатель изоэнтропы в идеально-газовом состоянии равен примерно 1,40.

Выше было установлено, что для любых двух точек на изоэнтропе величины p и υ в этих точках связаны между собой соотношением (7.50)

$$p_1 \upsilon_1^k = p_2 \upsilon_2^k,$$

где k — показатель изоэнтропы, постоянный в интервале состояний между точками *1* и *2*; если же значение k переменно в данном интервале параметров состояния, то в уравнении (7.50) должна фигурировать величина $k_{ср}$ — средняя в этом интервале параметров.

Что касается связи между значениями температуры в двух точках на изоэнтропе, то соотношение между величинами T_1 и T_2 на изоэнтропе устанавливается следующим образом. Из выражения

$$T_2(s, p_2) - T_1(s, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \mathrm{d}p \tag{7.57}$$

с учетом того, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T, \tag{7.58}$$

а также с учетом уравнений (4.45) и (4.22) получаем:

$$T_2(s, p_2) - T_1(s, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p}{c_p} \mathrm{d}p\,. \tag{7.59}$$

Для расчета T_2 по известной T_1 с помощью этого уравнения нужно располагать значениями $(\partial\upsilon/\partial T)_p$ и c_p. Дополнительные трудности при расчете создает то обстоятельство, что величина T стоит под знаком интеграла. Для того чтобы облегчить задачу отыскания различных параметров в изоэнтропном процессе, часто в диаграммах состояния помимо изобар, изотерм, изохор наносят и линии постоянной энтропии (изоэнтропы). На рис. 7.7 показаны изоэнтропы в p, υ-; p, T-; T, υ- и T, s-диаграммах.

Для изоэнтропного процесса в идеальном газе из уравнения (7.50) можно получить соотношения, связывающие между собой значения T и υ, а также T и p на изоэнтропе. В самом деле, с учетом того, что для идеального газа

$$p = \frac{RT}{\upsilon},$$

получаем из (7.50):

$$T_1 \upsilon_1^{k-1} = T_2 \upsilon_2^{k-1}, \tag{7.60}$$

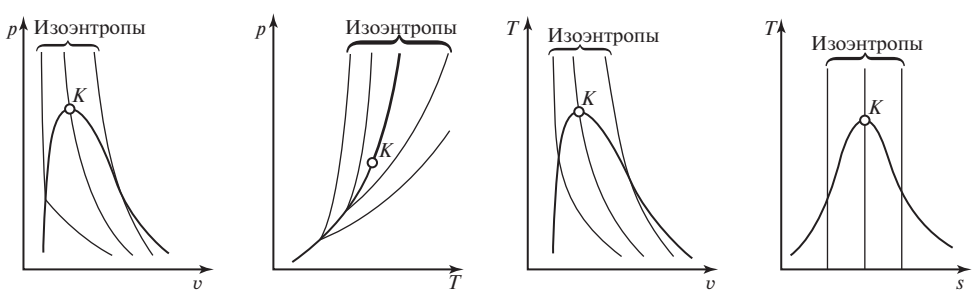


Рис. 7.7

т.е.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}; \tag{7.60a}$$

далее, подставляя в (7.50)

$$v = RT/p,$$

получаем:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}. \tag{7.61}$$

Из уравнения (7.61) следует, что уменьшение давления на изоэнтропе приводит к понижению температуры идеального газа. Что же касается реального газа, то из уравнения (7.59) очевидно, что, поскольку всегда $c_p > 0$ и в подавляющем большинстве случаев[1] $(\partial v/\partial T)_p > 0$, то интеграл, стоящий в правой части этого уравнения, положителен, следовательно, если $p_1 < p_2$, то и $T_1 < T_2$. Таким образом, при изоэнтропном (обратимом адиабатном) расширении вещество охлаждается. Как мы увидим в дальнейшем, процесс обратимого адиабатного расширения используется как эффективный способ охлаждения газа.

Работа расширения системы в изоэнтропном процессе определяется следующим образом. Из уравнения (2.36)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v$$

очевидно, что для любого адиабатного процесса ($\mathrm{d}q = 0$), в том числе и для обратимого адиабатного (т.е. изоэнтропного) процесса,

$$p\mathrm{d}v = -\mathrm{d}u, \tag{7.62}$$

и, следовательно, в соответствии с уравнением (3.1)

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p\ \mathrm{d}v \tag{3.1a}$$

получаем для работы расширения системы в адиабатном процессе:

$$l_{1\text{-}2} = u_1 - u_2. \tag{7.63}$$

Таким образом, в адиабатном процессе работа расширения системы совершается за счет убыли внутренней энергии системы. Это и понятно — ведь в адиабатном процессе к системе нет притока теплоты извне и единственный источник энергии для совершения работы — внутренняя энергия самой системы.

Уравнение (7.63) справедливо не только для изоэнтропного, т.е. обратимого адиабатного процесса, но и для необратимого адиабатного процесса. Уравнения, приводимые ниже, справедливы только для изоэнтропных процессов, так как при выводе их используется понятие показателя изоэнтропы, имеющее значение только применительно к изоэнтропным процессам.

Соотношение для расчета $l_{1\text{-}2}$ в изоэнтропном процессе может быть представлено и в другом виде. Поскольку для изоэнтропы в соответствии с (7.50)

$$p = \frac{p_1 v_1^k}{v^k}, \tag{7.64}$$

[1] Напомним, что крайне редко величина $(\partial v/\partial T)_p$ все же приобретает отрицательное значение (например, у воды в области аномалии плотности при низких температурах). В этом случае рост p на изоэнтропе ведет к снижению T, как это видно из (7.59).

подставляя это выражение для p в уравнение (3.1а)

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 \frac{p_1 v_1^k}{v^k}\,\mathrm{d}v \tag{7.65}$$

и интегрируя, получаем (учитывая при интегрировании, что $p_1 v_1^k$ — постоянная величина):

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right] \tag{7.66}$$

или с учетом (7.50)

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] . \tag{7.67}$$

Следует подчеркнуть, что уравнения (7.66) и (7.67) пригодны для расчета $l_{1\text{-}2}$ в том случае, если в интервале параметров между точками *1* и *2* показатель изоэнтропы k сохраняется постоянным. Если же k изменяется, то при расчете по уравнениям (7.66) и (7.67) следует пользоваться средним в данном интервале параметров значением $k_{\text{ср}}$.

В случае идеального газа уравнения для расчета работы расширения могут быть представлены также в иной форме. Поскольку для идеального газа

$$p_1 v_1 = RT_1,$$

уравнения (7.66) и (7.67) приобретают следующий вид:

$$l_{1\text{-}2} = \frac{RT_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right]; \tag{7.68}$$

$$l_{1\text{-}2} = \frac{RT_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \tag{7.69}$$

Так как для идеального газа в изоэнтропном процессе в соответствии с уравнением (7.60а)

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1},$$

то из (7.68) получаем:

$$l_{1\text{-}2} = \frac{R}{k-1}\,(T_1 - T_2), \tag{7.70}$$

из (7.66)

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{k-1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right), \tag{7.71}$$

а отсюда

$$l_{1\text{-}2} = \frac{1}{k-1}\,(p_1 v_1 - p_2 v_2) \tag{7.72}$$

(поскольку $\frac{p_1 v_1}{T_1}\,T_2 = RT_2 = p_2 v_2$).

Так как для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры и не зависит от объема, то в соответствии с уравнением (2.50)

$$\mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T$$

и, следовательно,

$$u_1(s, T_1) - u_2(s, T_2) = \int_{T_2}^{T_1} c_v \, \mathrm{d}T. \tag{7.73}$$

Таким образом, в соответствии с уравнением (7.63)

$$l_{1\text{-}2} = \int_{T_2}^{T_1} c_v \, \mathrm{d}T. \tag{7.74}$$

Если пренебречь зависимостью теплоемкости c_v идеального газа от температуры или воспользоваться понятием средней в данном интервале температур теплоемкости c_v, то уравнение (7.74) может быть представлено в следующем виде:

$$l_{1\text{-}2} = c_v(T_1 - T_2). \tag{7.75}$$

Подчеркнем еще раз, что уравнения (7.63), (7.66) и (7.67) применимы и для реальных веществ, и для идеальных газов, тогда как уравнения (7.68)—(7.75) справедливы только для идеальных газов.

Количество теплоты, подводимой к системе в изоэнтропном процессе, равно нулю:

$$q_{1\text{-}2} = 0; \ \mathrm{d}q = 0. \tag{7.76}$$

Изменение энтропии в изоэнтропном процессе также равно нулю. Естественно, что теплоемкость изоэнтропного процесса равна нулю:

$$c_s = \text{const} = 0. \tag{7.77}$$

Этот вывод очевиден — если в системе осуществляется адиабатный процесс, то температура в системе изменяется, хотя теплота к системе и не подводится.

7.5. Политропные процессы

Политропными называют термодинамические процессы, удовлетворяющие уравнению

$$pv^n = \text{const} \tag{7.78}$$

при произвольном, постоянном для данного политропного процесса значении n.

Величину n называют показателем политропы. Показатель политропы n для различных политропных процессов может принимать любые значения от $+\infty$ до $-\infty$.

Кривую политропного процесса в диаграмме состояния называют политропой.

Понятие о политропных процессах было введено в термодинамике по аналогии с понятием об адиабатных процессах. Уравнение политропного процесса (7.78) по внешнему виду сходно с уравнением адиабаты (7.51); однако существенная разница между этими уравнениями состоит в том, что если показатель изоэнтропы (адиабаты) k является в общем случае величиной переменной, то уже само понятие политропного процесса основано на предположении о том, что показатель политропы n является постоянной величиной. В политропном процессе к системе может подводиться (или отводиться от нее) теплота.

Понятие о политропных процессах широко используется главным образом при изучении процессов сжатия и расширения в газовых двигателях; зачастую политропные процессы оказываются удобными для аппроксимации действительных газовых процессов в двигателях. Реальные процессы сжатия в газовых двигателях и компрессорах часто не являются ни адиабатными, ни изотермическими, а занимают промежуточное положение между этими двумя видами процессов. Поэтому обычно встречаемые на практике значения показателя n политропного процесса лежат в интервале от 1[1)] до k.

Для любых точек на политропе уравнение (7.78) можно записать в виде

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n .$$

Если политропный процесс осуществляется в идеальном газе, то из уравнения (7.78) и уравнения Клапейрона нетрудно получить:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1} ; \qquad (7.79)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} . \qquad (7.80)$$

Эти уравнения, так же как и уравнение (7.78), устанавливают связь между p, v и T в любых двух точках на политропе; уравнение (7.78) справедливо и для реального, и для идеального газов, тогда как уравнения (7.79) и (7.80) — только для идеального газа.

Помимо уже отмеченной нами технической целесообразности введение понятия политропного процесса представляет большую ценность и в методическом отношении. Понятие политропного процесса обобщает все остальные известные нам термодинамические процессы; нетрудно убедиться в том, что изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы представляют собой частные случаи политропных процессов.

В самом деле, из уравнения политропного процесса (7.78) очевидно, что политропный процесс с показателем $n = 0$ представляет собой обычный изобарный процесс

$$p = \text{const}.$$

Из уравнения (7.78), переписанного в виде

$$p^{1/n} v = \text{const},$$

очевидно, что политропный процесс с показателем $n = \pm\infty$ — это изохорный процесс:

$$v = \text{const}.$$

Уравнение политропы с показателем $n = k$ превращается в уравнение адиабаты Пуассона

$$pv^k = \text{const}.$$

Наконец, уравнение политропы с показателем $n = 1$ — это уравнение идеального газа

$$pv = \text{const}$$

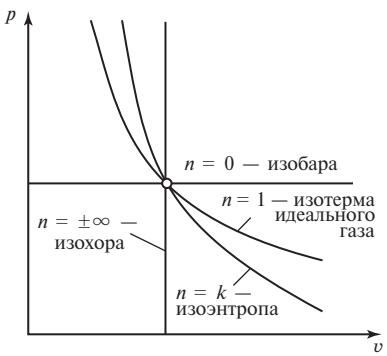


Рис. 7.8

[1)] Из уравнения (7.78) следует, что при $n = 1$ это уравнение совпадает с уравнением Бойля—Мариотта для изотермического процесса в идеальном газе ($pv = \text{const}$).

[подчеркнем, что это уравнение справедливо только для изотермического процесса в идеальном газе; получить из уравнения политропы (7.78) уравнение изотермы реального газа нельзя. Конечно, процесс $n = 1$ в реальном газе возможен, но этот процесс не является изотермическим].

На рис. 7.8 представлена p, v-диаграмма, в которой нанесены кривые различных политропных процессов.

Работа расширения системы в политропном процессе между точками *1* и *2* определяется с помощью уравнения (3.1)

$$l_{1\text{-}2} = \int_1^2 p \, \mathrm{d}v .$$

Так как для политропы в соответствии с (7.78)

$$p = \frac{p_1 v_1^n}{v^n}, \tag{7.81}$$

то, интегрируя выражение для $l_{1\text{-}2}$ (при интегрировании учтем, что $p_1 v_1^n$ — постоянная величина), получаем для работы расширения в политропном процессе:

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right], \tag{7.82}$$

или, что то же самое,

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]. \tag{7.83}$$

В случае идеального газа уравнения (7.82) и (7.83) можно преобразовать следующим образом:

$$l_{1\text{-}2} = \frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}\right]; \tag{7.84}$$

$$l_{1\text{-}2} = \frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]; \tag{7.85}$$

$$l_{1\text{-}2} = \frac{R}{n-1}\,(T_1 - T_2); \tag{7.86}$$

$$l_{1\text{-}2} = \frac{p_1 v_1}{n-1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right); \tag{7.87}$$

$$l_{1\text{-}2} = \frac{1}{n-1}\,(p_1 v_1 - p_2 v_2). \tag{7.88}$$

Уравнения (7.82) и (7.83) справедливы для политропных процессов и в реальных, и в идеальных газах, а уравнения (7.84)—(7.88) — только для процессов в идеальных газах.

Количество теплоты, подводимой к системе (или отводимой от нее) в политропном процессе, определяется следующим образом. Величину q можно определить с помощью уравнения первого закона термодинамики

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + l_{1\text{-}2},$$

вычислив работу расширения системы [с помощью уравнений (7.82) и (7.83)] и рассчитав изменение внутренней энергии системы в политропном процессе между точками *1* и *2*.

Разность внутренних энергий системы в точках *1* и *2* определяется обычным путем. Интегрируя соотношение (2.42)

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v$$

в интервале состояний на политропе от точки *1* до точки *2* и учитывая при этом, что в соответствии с (4.25) и (2.44)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v; \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p,$$

получаем:

$$u_2(T_2, v_2) - u_1(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v \,\mathrm{d}T + \int_{v_1}^{v_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]\mathrm{d}v. \qquad (7.89)$$

Для расчетов с помощью этого уравнения нужно знать параметры обеих точек на политропе: T_1 и v_1, T_2 и v_2.

Если мы имеем дело с политропным процессом в идеальном газе (следует заметить, что при расчете ряда политропных процессов в газовых двигателях и компрессорах идеально-газовое приближение оказывается вполне достаточным для технических расчетов), то уравнения для расчетов $q_{1\text{-}2}$ могут быть приведены к более простому виду. В самом деле, поскольку для идеального газа $(\partial u/\partial v)_T = 0$, то

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \,\mathrm{d}T; \qquad (7.90)$$

если температурной зависимостью c_v идеального газа можно пренебречь, то

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1). \qquad (7.91)$$

Воспользуемся теперь для подсчета $q_{1\text{-}2}$ уравнением (2.31). Подставляя в него значение $u_2 - u_1$ из уравнения (7.91) и значение $l_{1\text{-}2}$ из уравнения (7.86), получаем:

$$q_{1\text{-}2} = \left(\frac{R}{n-1} - c_v\right)(T_1 - T_2). \qquad (7.92)$$

Поскольку в соответствии с уравнением Майера

$$c_p - c_v = R,$$

из (7.92) находим:

$$q_{1\text{-}2} = c_v \frac{\frac{c_p}{c_v} - n}{n-1}(T_1 - T_2). \qquad (7.93)$$

Как показано в § 7.4, для идеального газа отношение теплоемкости c_p к c_v представляет собой показатель изоэнтропы идеального газа

$$k_{\text{ид}} = c_p / c_v. \qquad (7.55)$$

С учетом этого уравнения выражение (7.93) преобразуется к виду

$$q_{1\text{-}2} = c_v \frac{k-n}{n-1}(T_1 - T_2). \tag{7.94}$$

Это соотношение определяет количество теплоты, подводимой к идеальному газу (или отводимой от него) в политропном процессе.

Так как в соответствии с общим определением теплоемкости (1.69)

$$c_x = \frac{\mathrm{d}q_x}{\mathrm{d}T},$$

теплоемкость политропного процесса можно определить как

$$c_n = \frac{\mathrm{d}q_n}{\mathrm{d}T}, \tag{7.95}$$

очевидно, что

$$\mathrm{d}q = c_n \mathrm{d}T \tag{7.96}$$

и

$$q_{1\text{-}2} = \int_1^2 c_n \,\mathrm{d}T. \tag{7.97}$$

Если теплоемкость c_n в рассматриваемом интервале параметров между точками *1* и *2* сохраняется постоянной, то из (7.97) получаем следующее уравнение для расчета количества теплоты, подводимой к системе в политропном процессе:

$$q_{1\text{-}2} = c_n(T_2 - T_1). \tag{7.98}$$

Интересно отметить, что, поскольку для идеального газа в случае, когда его теплоемкость не меняется с температурой,

$$u_2 - u_1 = c_n(T_2 - T_1)$$

[см. уравнение (7.91)], из этого соотношения и уравнения (7.98) можно получить:

$$\frac{u_2 - u_1}{q_{1\text{-}2}} = \frac{c_v}{c_n}. \tag{7.99}$$

В рассматриваемом нами случае, когда теплоемкость идеального газа не меняется с температурой, отношение c_v/c_n в данном политропном процессе остается постоянным; следовательно, в соответствии с (7.99) в этом процессе

$$\frac{\Delta u}{q_{1\text{-}2}} = \text{const}. \tag{7.100}$$

Сравнивая уравнения (7.94) и (7.98), приходим к выводу о том, что фигурирующий в правой части уравнения (7.94) комплекс $c_v \frac{n-k}{n-1}$ представляет собой не что иное, как теплоемкость идеального газа в политропном процессе:

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}. \tag{7.101}$$

Проанализируем полученное соотношение для расчета политропной теплоемкости идеального газа.

При $n = 0$ получаем из (7.101):

$$c_n = c_v k,$$

или с учетом (7.55)

$$c_n = c_p;$$

полученный результат понятен: как показано выше, политропа с показателем $n = 0$ — это изобара.

При $n = \infty$ из уравнения (7.101), представив его в виде

$$c_n = c_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}},$$

получим:

$$c_n = c_v;$$

это тоже очевидно, ибо политропа с показателем $n = \infty$ представляет собой изохору.

При $n = 1$ в знаменателе правой части соотношения (7.101) появляется нуль и, следовательно,

$$c_n = \pm\infty;$$

напомним, что бесконечно большое значение имеет теплоемкость изотермического процесса.

Наконец, при $n = k$ получаем:

$$c_n = 0$$

— теплоемкость адиабатного процесса.

Интересно отметить, что, как видно из (7.101), при $1 < n < k$ теплоемкость c_n отрицательна. В этих процессах при расширении газ производит работу, значительно превышающую то количество теплоты, которое подводится к газу в процессе расширения. В этом случае на производство работы помимо тепла, подведенного к газу, расходуется и некоторое количество его внутренней энергии. Хотя к газу и подводится тепло, но оно целиком превращается в работу, а убыль внутренней энергии газа ведет к снижению его температуры. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с весьма своеобразным процессом: тепло к системе подводится, но температура системы уменьшается. В соответствии с общим определением теплоемкости

$$c_n = \frac{\mathrm{d}q_n}{\mathrm{d}T}$$

мы приходим к выводу, что теплоемкость такого политропного процесса отрицательна.

На рис. 7.9 изображена зависимость теплоемкости политропного процесса c_n от показателя политропы n.

Изменение энтропии системы в политропном процессе, т.е. разность энтропий, соответствующих точкам *1* и *2* на политропе, определяется из соотношения

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n \mathrm{d}T; \qquad (7.102)$$

поскольку очевидно, что

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n = \frac{c_n}{T}, \qquad (7.103)$$

уравнение (7.102) приобретает следующий вид:

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_n}{T} \mathrm{d}T. \qquad (7.104)$$

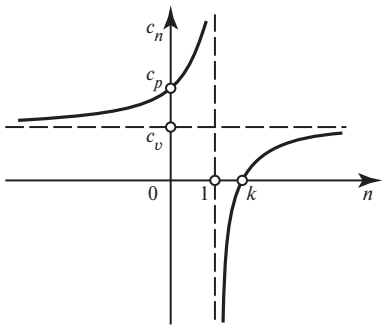


Рис. 7.9

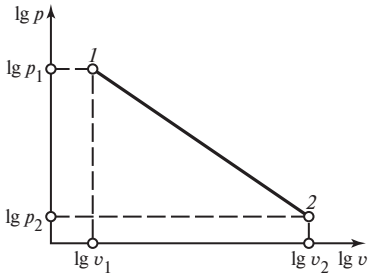


Рис. 7.10

Если теплоемкость политропного процесса c_n постоянна в данном интервале параметров состояния, то уравнение (7.104) может быть записано следующим образом:

$$s_2 - s_1 = c_n \ln \frac{T_2}{T_1}. \tag{7.105}$$

Таким образом, температурная зависимость энтропии в политропном процессе имеет логарифмический характер[1)].

Для того чтобы определить значение показателя политропы для того или иного конкретного газового процесса, надо располагать экспериментальными данными для этого процесса. Удобнее всего использовать кривую процесса в p, v-диаграмме. Логарифмируя уравнение политропы

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n,$$

получаем:

$$n = \frac{\lg p_1 - \lg p_2}{\lg v_2 - \lg v_1}. \tag{7.106}$$

Нанеся кривую процесса на логарифмическую p, v-диаграмму (рис. 7.10), где эта кривая спрямляется, легко можно найти величину n для данной кривой процесса: как видно из (7.106), n представляет собой тангенс угла наклона этой линии в логарифмической p, v-диаграмме. Если в логарифмической p, v-диаграмме кривая процесса не спрямляется полностью, а имеет некоторую кривизну, то эту линию в диаграмме lg p, lg v следует разбить на несколько прямолинейных участков, найти значение n для каждого из этих участков и затем вычислить среднее для всей линии значение n. Определив для данного реального процесса величину n, мы сможем воспользоваться полученными выше уравнениями для расчета работы расширения процесса $l_{1\text{-}2}$, теплоты процесса $q_{2\text{-}1}$, рассчитать температуру в любой точке процесса и т.д.

7.6. Дросселирование. Эффект Джоуля—Томсона

Из опыта известно, что если на пути струи газа или жидкости, протекающей по трубе или какому-либо другому каналу, встречается препятствие, приводящее к внезапному резкому сужению поперечного сечения струи, а затем сечение

[1)] Использованный способ вывода и полученное в результате уравнение (7.105) не применимы к процессу с $n = 1$ (изотермическому процессу); в этом случае в правой части уравнения (7.105) появляется неопределенность вида $\infty \cdot 0$.

струи увеличивается, то давление протекающего газа (жидкости) за препятствием всегда оказывается меньшим, чем перед ним. Такое препятствие называют местным сопротивлением.

Эффект падения давления струи рабочего тела в процессе протекания через сужения в канале называется д р о с с е л и р о в а н и е м, или мятием.

С процессом дросселирования приходится часто сталкиваться на практике, например при движении воды через неполностью открытый водопроводный кран или при движении воздуха через неполностью открытый воздушный шибер. В обоих случаях вследствие сопротивления дроссельного органа (крана или шибера) давление за ним уменьшается.

Выясним основные закономерности процесса дросселирования.

В процессе дросселирования к рабочему телу может подводиться теплота.

Физически падение давления за местным сопротивлением обусловлено диссипацией энергии потока, расходуемой на преодоление этого местного сопротивления.

Рассмотрим процесс течения газа (жидкости) через трубу, имеющую местное сопротивление, например диафрагму (рис. 7.11).

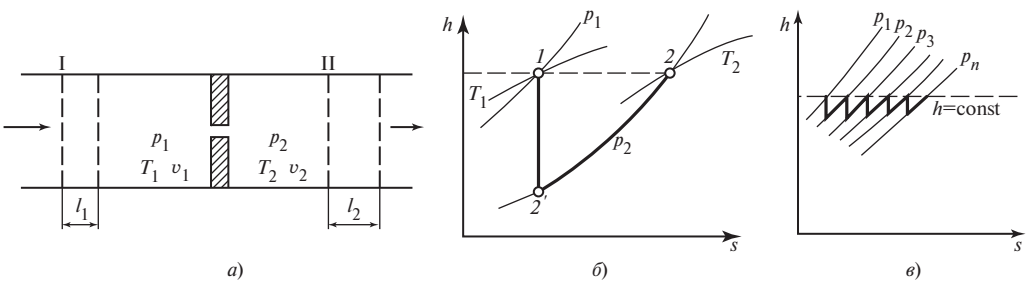
Сечение трубы до и после диафрагмы считаем одинаковым. Скорость потока до и после диафрагмы считаем пренебрежимо малой; это позволяет пренебречь значением кинетической энергии потока по сравнению с его энтальпией.

Адиабатное дросселирование. Рассмотрим в первую очередь такой процесс дросселирования, в котором к газу (жидкости) не подводится и от него не отводится теплота — так называемое адиабатное дросселирование. Считаем, что стенки трубы окружены идеальной теплоизоляцией, исключающей теплообмен с окружающей средой.

Рассмотрим массу газа, заключенного в данный момент между сечениями I (до местного сопротивления) и II (за сопротивлением) (рис. 7.11, *а*). Поскольку газ движется, то, естественно, зафиксированные нами сечения газа (или невесомые поршни) I и II перемещаются вдоль трубы. Площадь сечения трубы, т.е. площадь сечения этих условных поршней, обозначим Σ. Давление, удельный объем и температуру газа до диафрагмы обозначим p_1, υ_1 и T_1, после диафрагмы — p_2, υ_2, T_2.

За некоторый промежуток времени поршень I переместится вдоль трубы на расстояние l_1, поршень II — на расстояние l_2; поскольку давление и плотность газа за диафрагмой меньше, чем перед диафрагмой, очевидно, $l_2 > l_1$. Для того чтобы переместить поршень I на расстояние l_1, нужно совершить работу, равную:

$$L_{\text{I}} = p_1 l_1 \Sigma. \qquad (7.107)$$



а) *б*) *в*)

Рис. 7.11

Обозначим:

$$V_1 = l_1\Sigma; \tag{7.108}$$

здесь V_1 — объем газа, вытесненный поршнем I за рассматриваемый промежуток времени через диафрагму. Так как

$$V_1 = \upsilon_1 G, \tag{7.109}$$

где G — масса газа, прошедшего через дроссель, а υ_1 —удельный объем газа до дросселирования, то

$$L_{\text{I}} = p_1\upsilon_1 G. \tag{7.110}$$

Аналогичным образом подсчитывается работа, которую производит, перемещаясь, поршень II против давления p_2:

$$L_{\text{II}} = p_2\upsilon_2 G. \tag{7.111}$$

При перемещении рассматриваемой нами фиксированной массы газа за определенный промежуток времени совершается работа, равная разности работы L_{II}, которую *производит поршень* II, и работы L_{I}, которая *производится над поршнем* I:

$$L = L_{\text{II}} - L_{\text{I}}, \tag{7.112}$$

или в соответствии с (7.110) и (7.111):

$$L = (p_2\upsilon_2 - p_1\upsilon_1)G. \tag{7.113}$$

Эта работа затрачивается на преодоление местного сопротивления, превращаясь в теплоту. Напомним, что величину $(p_2\upsilon_2 - p_1\upsilon_1)$ принято называть работой проталкивания.

Мы рассматриваем адиабатное дросселирование, а в соответствии с уравнением (7.63) работа в адиабатном процессе может быть произведена только за счет уменьшения внутренней энергии системы. Следовательно,

$$L = (u_1 - u_2)G, \tag{7.114}$$

где u_1 и u_2 — внутренняя энергия единицы массы газа соответственно до диафрагмы и после нее.

Приравнивая между собой правые части уравнений (7.113) и (7.114), получаем:

$$u_1 + p_1\upsilon_1 = u_2 + p_2\upsilon_2, \tag{7.115}$$

или, что то же самое,

$$h_1 = h_2. \tag{7.116}$$

Мы получили важный вывод — уравнение (7.116) показывает, что в результате адиабатного дросселирования значения энтальпий рабочего тела до местного сопротивления и после него одинаковы.

Мы рассматриваем здесь состояния дросселируемого вещества до дросселя и за дросселем. Следует заметить, что при течении газа (жидкости) внутри дросселя энтальпия газа (жидкости) может изменяться; в самом деле, поскольку дроссель или другое местное сопротивление представляет собой сужение проходного сечения трубы, при протекании через дроссель газ (жидкость) ускоряется, его кинетическая энергия возрастает и, следовательно, энтальпия уменьшается. После того как за дросселем сечение потока газа (жидкости) снова возрастает, поток замедляется (тормозится), его кинетическая энергия уменьшается и энтальпия увеличивается до прежнего значения.

Для лучшего понимания физики процессов, происходящих в потоке при его дросселировании, следует обратиться к полученным ранее уравнениям первого закона термодинамики для потока.

Как показано в § 2.6, уравнение первого закона термодинамики для любого потока (и при отсутствии трения и при наличии его) имеет следующий вид [см. уравнение (2.81б)]:

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = \mathrm{d}h + w\mathrm{d}w + g\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}},$$

или в интегральной форме

$$q_{\text{внеш}} = (h_2 - h_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}}. \qquad (7.117)$$

Очевидно, что в случае адиабатного ($q_{\text{внеш}} = 0$) горизонтального ($z_1 = z_2$) потока, скорость которого в рассматриваемых точках относительно мала ($w_1 \approx w_2 \approx 0$), при отсутствии технической работы ($l_{\text{техн}} = 0$), а именно такой поток рассматривается нами при анализе процесса дросселирования, уравнение (7.117) приобретает следующий вид:

$$h_1 = h_2,$$

что совпадает с выводом о неизменности энтальпии в результате адиабатного дросселирования, полученным нами ранее несколько иным путем.

Отсюда следует, что постоянство энтальпии является свойством любого — и обратимого, и необратимого — горизонтального адиабатного потока малой скорости, не совершающего технической работы, и, таким образом, вовсе не является «привилегией» дросселируемого потока. Следовательно, условие постоянства энтальпии само по себе не вскрывает особенностей, характерных только для процесса дросселирования.

Обратимся теперь к полученному в § 2.6 уравнению (2.85) для горизонтального потока с трением, не совершающего технической работы:

$$w\mathrm{d}w = -v\mathrm{d}p - \mathrm{d}l_{\text{тр}}.$$

Если скорость этого потока относительно мала, $w \approx 0$ (а именно этот случай имеет место при дросселировании), получаем:

$$\mathrm{d}l_{\text{тр}} = -v\mathrm{d}p, \qquad (7.118)$$

т.е. давление вдоль потока падает ($\mathrm{d}p < 0$) вследствие затраты потоком работы на преодоление трения ($\mathrm{d}l_{\text{тр}} > 0$ — работа, производимая потоком, положительна). Если бы трение отсутствовало, то давление вдоль потока оставалось бы постоянным.

Отсюда очевидно определенное сходство между процессами дросселирования и трения, хотя первый (в отличие от второго) характеризуется увеличением кинетической энергии потока за счет убыли энтальпии с последующим торможением и обратным переходом кинетической энергии потока в потенциальную, характеризуемую возрастанием энтальпии до ее первоначального значения; указанный процесс четко иллюстрируется h, s-диаграммой (рис. 7.11, *б*). Здесь *1—2′* отражает процесс уменьшения энтальпии в дросселе при падении давления от p_1 до p_2; *2′—2* — процесс торможения потока за дросселем, в результате которого кинетическая энергия потока уменьшается, а энтальпия восстанавливается до первоначального значения. В адиабатном потоке теплота, выделяющаяся при торможении потока, целиком усваивается рабочим телом. Таким образом, в рассмотренном типично необратимом процессе $h_1 = h_2$, но $\mathrm{d}h \neq 0$. При дросселировании через пористую пробку имеет место каскад элементарных рассмотренных процессов (рис. 7.11, *в*), приближающийся к пределу $\mathrm{d}h = 0$ при увеличении числа пор.

Закономерности, которые будут сформулированы ниже для процесса дросселирования при протекании газа (жидкости) через местное сопротивление, также справедливы и для обычного течения с трением, которое в свете сказанного можно рассматривать как дросселирование, «растянутое» по длине канала.

Может возникнуть вопрос: если адиабатный поток, как показано выше, совершает работу против сил трения или на преодоление местного сопротивления, то почему же его энтальпия сохраняется постоянной? Ведь, казалось бы, она должна уменьшаться, раз энергия потока затрачивается на совершение работы. Энтальпия этого адиабатного потока сохраняется постоянной потому, что работа, совершаемая потоком

(за счет его внутренней энергии) против сил трения, $l_{тр}$ превращается, как было отмечено в § 2.6, в теплоту трения $q_{тр}$, которая усваивается потоком. Это видно из уравнения первого закона термодинамики, записанного в виде (2.57):

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p.$$

В самом деле, поскольку при течении с трением величина q, фигурирующая в этом соотношении, представляет собой сумму теплоты, подводимой к потоку извне, $q_{внеш}$ и теплоты трения $q_{тр}$

$$q = q_{внеш} + q_{тр},$$

уравнение (2.57) приобретает вид:

$$\mathrm{d}q_{внеш} + \mathrm{d}q_{тр} = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p, \tag{7.119}$$

откуда для адиабатно изолированного потока ($\mathrm{d}q_{внеш} = 0$) получаем:

$$\mathrm{d}q_{тр} = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p. \tag{7.120}$$

Поскольку теплота трения, разумеется, эквивалентна работе трения, т.е.

$$q_{тр} = l_{тр},$$

с учетом (7.118) имеем из (7.120)

$$\mathrm{d}h = 0,$$

т.е. полученное нами ранее условие неизменности энтальпии.

Выясним теперь, как изменяются в процессе адиабатного дросселирования остальные параметры газа (энтропия, температура и др.).

Как было отмечено, дросселирование представляет собой существенно необратимый процесс. В самом деле, если представить себе процесс дросселирования идущим в обратном направлении (например, в трубе, изображенной на рис. 7.11, *а*, изменить направление течения газа на обратное), то он по-прежнему будет сопровождаться падением давления при протекании газа через местное сопротивление (дроссель). Это естественно — ведь расход энергии потока на преодоление местного сопротивления будет иметь место независимо от направления течения газа. Поскольку процесс дросселирования явно необратим, энтропия газа (жидкости) в процессе дросселирования возрастает ($\mathrm{d}s > 0$). Разумеется, в различных видах процесса дросселирования, отличающихся друг от друга различными количествами теплоты, подводимой к газу в процессе дросселирования, прирост энтропии различен. Рассчитаем прирост энтропии для рассматриваемого нами частного случая дросселирования — адиабатного дросселирования.

Приступая к вычислению изменения энтропии в процессе дросселирования, следует сделать одно существенное замечание. Дифференциальные уравнения термодинамики, которые мы будем использовать для вычисления изменения энтропии, температуры и других параметров вещества при адиабатном дросселировании, применимы, как отмечалось в гл. 3 и 4, только для обратимых процессов. Поэтому для того чтобы иметь возможность воспользоваться этими уравнениями для расчета изменения состояния газа (жидкости) в необратимом процессе адиабатного дросселирования от состояния *1* до состояния *2*, мы должны предварительно подобрать схему *обратимого* процесса, переводящего рассматриваемый газ (жидкость) из того же исходного состояния *1* (перед дросселем) в то же конечное состояние *2* (за дросселем). Изменение энтропии будет подсчитано для этого обратимого процесса, но, поскольку энтропия является функцией состояния, разность энтропий газа (жидкости) в состояниях *1* и *2* будет такой же и для интересующего нас процесса дросселирования. Примером условного обратимого процесса может служить обратимый процесс расширения

газа с подводом (отводом) теплоты, осуществляемый таким образом, чтобы энтальпия газа оставалась постоянной[1)].

Изменение энтропии газа в результате осуществления этого обратимого процесса (равное изменению энтропии при дросселировании газа от состояния *1* до состояния *2*) определяется следующим соотношением:

$$s_2(h, p_2) - s_1(h, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h \mathrm{d}p\,, \tag{7.121}$$

которое с учетом уравнения (4.43) можно записать в виде

$$s_2(h, p_2) - s_1(h, p_1) = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T}\ \mathrm{d}p\,, \tag{7.122}$$

или, что то же самое,

$$s_2(h, p_2) - s_1(h, p_1) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{v}{T}\ \mathrm{d}p \tag{7.122a}$$

(такая запись является более удобной, так как $p_2 < p_1$). Из уравнения (7.122a) следует, что всегда $s_2 > s_1$.

Перейдем теперь к вопросу о том, как меняется температура газа или жидкости в процессе адиабатного дросселирования. Поскольку процесс характеризуется условием h = const, для решения этого вопроса нужно знать значение производной $(\partial T/\partial p)_h$.

Из очевидного соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = -1 \tag{7.123}$$

с учетом уравнений (2.59) и (4.31) получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,. \tag{7.124}$$

Величину $(\partial T/\partial p)_h$ называют коэффициентом адиабатного дросселирования или дифференциальным дроссель-эффектом; его обозначают

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h. \tag{7.125}$$

В общем случае величина α_h отлична от нуля. Явление изменения температуры газов и жидкостей при адиабатном дросселировании называется эффек-

[1)] В отличие от необратимого процесса адиабатного дросселирования обратимый изоэнтальпийный процесс расширения ($\mathrm{d}p < 0$) не может быть в то же самое время адиабатным: из уравнения (7.120)

$$\mathrm{d}q_{\text{тр}} = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p$$

очевидно, что при $\mathrm{d}q_{\text{тр}} = 0$ (трение в обратимом процессе отсутствует) и $\mathrm{d}p \neq 0$ энтальпия не может оставаться неизменной ($\mathrm{d}h = 0$). Если же представить себе обратимый процесс при $\mathrm{d}q = 0$ и $\mathrm{d}h = 0$, то, как видно из уравнения (7.120), в этом случае газ просто не будет расширяться ($\mathrm{d}p = 0$); иными словами, состояние газа не меняется и, следовательно, процесса как такового нет.

том Джоуля—Томсона; величину α_h часто называют коэффициентом Джоуля—Томсона. Измеряя дифференциальный дроссель-эффект (весьма малую конечную разность температур ΔT при такого же порядка разности давлений по обе стороны дросселя Δp), можно по результатам этих измерений найти величину α_h, а зная α_h, построить h, T-диаграмму исследуемого вещества, определить теплоемкость c_p, другие калорические функции, удельный объем и т.д.

Изменение температуры газа (жидкости) в процессе адиабатного дросселирования при значительном перепаде давления на дросселе называют интегральным дроссель-эффектом; он вычисляется из соотношения

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h \mathrm{d}p \,, \tag{7.126}$$

где T_1 и T_2 — температуры дросселируемого вещества соответственно перед дросселем и за ним.

Интегральный дроссель-эффект может достигать весьма большого значения. Например, при адиабатном дросселировании водяного пара от давления 29 400 кПа и температуры 450 °С до давления 98 кПа температура пара уменьшается до 180 °С (т.е. на 270 °С!).

Определение интегрального адиабатного дроссель-эффекта удобно выполнять с помощью h, T-диаграммы дросселируемого вещества (рис. 7.12). Если известно состояние газа (жидкости) перед дросселем, т.е. его давление p_1 и температура T_1, и известно давление за дросселем p_2, то, нанеся точку с параметрами p_1 и T_1 в h, T-диаграмме (точка *1*) и найдя точку пересечения изоэнтальпы $h_1 = \text{const}$ с изобарой $p_2 = \text{const}$, получим температуру за дросселем T_2.

Следует помнить, что изображенная в h, T-диаграмме на рис. 7.12 изоэнтальпа *1-2* не есть линия процесса адиабатного дросселирования; в диаграммах состояния могут изображаться только обратимые процессы. Изоэнтальпа *1-2* — это линия обратимого процесса, осуществляемого между теми же состояниями, между которыми осуществляется необратимый процесс адиабатного дросселирования.

Какой же знак имеет адиабатный дроссель-эффект? Иными словами, всегда ли уменьшается температура газа (жидкости) при адиабатном дросселировании? Для ответа на этот вопрос проанализируем соотношение (7.124). Поскольку всегда $c_p > 0$, знак коэффициента адиабатного дросселирования α_h определяется знаком стоящей в числителе правой части уравнения (7.124) величины

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \,.$$

Очевидно, что если

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < \frac{v}{T} \,, \tag{7.127}$$

то

$$\alpha_h < 0, \tag{7.128}$$

и тогда в процессе адиабатного дросселирования температура дросселируемого вещества возрастает.

Если

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > \frac{v}{T} \,, \tag{7.129}$$

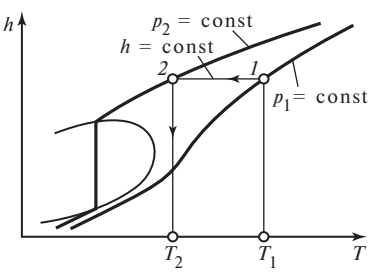


Рис. 7.12

то

$$\alpha_h > 0, \tag{7.130}$$

и тогда в процессе адиабатного дросселирования температура дросселируемого вещества уменьшается. Наконец, если

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}, \tag{7.131}$$

то

$$\alpha_h = 0, \tag{7.132}$$

т.е. в процессе адиабатного дросселирования температура вещества не изменяется.

Поскольку для идеального газа

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T},$$

то *идеальный газ дросселируется без изменения температуры*. Это один из характерных признаков идеального газа. Таким образом, эффект Джоуля—Томсона имеет место только для реальных газов и жидкостей. Как показывают расчеты, для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, эффект Джоуля—Томсона не равен нулю.

Из опыта известно, что для одного и того же вещества знак α_h оказывается различным в различных областях состояния. Состояние газа (жидкости), в котором α_h равно нулю, называют точкой инверсии эффекта Джоуля—Томсона. Геометрическое место точек инверсии на диаграмме состояния данного вещества называют кривой инверсии.

Точки на кривой инверсии удовлетворяют уравнению (7.132). Пользуясь этим условием, можно найти кривую инверсии с помощью уравнения состояния вещества.

В качестве примера на рис. 7.13 приведена кривая инверсии азота в p, T-диаграмме. Внутри области, ограниченной кривой инверсии, $\alpha_h > 0$, т.е. газ при дросселировании охлаждается. Вне этой области $\alpha_h < 0$, т.е. температура газа при дросселировании повышается. Аналогичный характер имеют кривые инверсии других веществ.

На рис. 7.14 изображена построенная в приведенных координатах π, τ обобщенная инверсионная кривая. Разумеется, как и всякая обобщенная зависимость, эта кривая имеет весьма приближенный характер — реальные инверсионные кривые различных веществ в ряде случаев заметно отклоняются от этой обобщенной зависимости; однако качественный характер кривой инверсии эта диаграмма передает верно. Как видно из этой диаграммы, в обширной области состояний величина α_h имеет положительное значение (охлаждение газа при дросселировании).

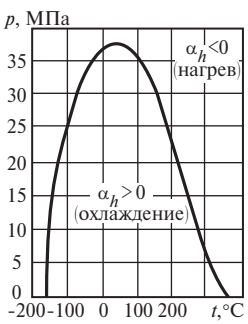


Рис. 7.13

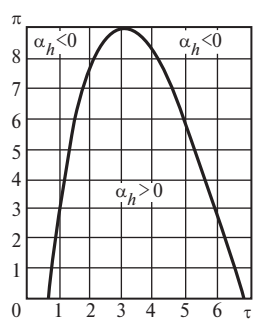


Рис. 7.14

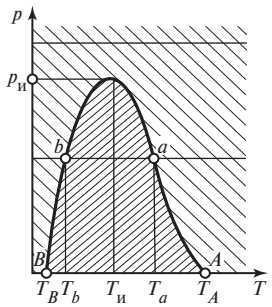


Рис. 7.15

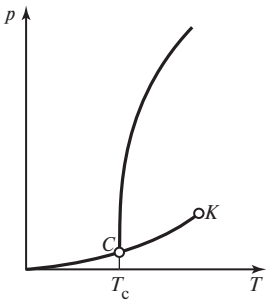


Рис. 7.16

Как видно из рассмотрения кривой инверсии (рис. 7.15), изобары $p < p_и$ дважды пересекают кривую инверсии (точки b и a): перемещаясь по изобаре в область высоких температур, мы из области $\alpha_h < 0$ (нагрев газа при дросселировании) попадаем в область $\alpha_h > 0$ (охлаждение газа при дросселировании), а затем при весьма высоких температурах, в несколько раз превышающих критическую, вновь попадаем в область $\alpha_h < 0$. При давлениях $p > p_и$ при любой температуре $\alpha_h < 0$. Точку максимума кривой инверсии называют критической точкой инверсии. Как показывают расчеты, для ван-дер-ваальсова газа параметры критической точки инверсии таковы:

$$p_и = 9p_{кр}; \quad T_и = 3T_{кр}; \quad \upsilon_и = \upsilon_{кр}. \tag{7.133}$$

Для ван-дер-ваальсова газа можно вычислить, при каких значениях температуры кривая инверсии пересекается с осью абсцисс на p, T-диаграмме (рис. 7.15). Как показывают эти расчеты,

$$T_A = 6{,}75T_{кр}; \tag{7.134}$$

$$T_B = 0{,}75T_{кр}. \tag{7.135}$$

Значение T_A для реальных газов хорошо согласуется с величиной 6,75 $T_{кр}$. Что же касается величины T_B (не путать с температурой Бойля), то ее значение для ван-дер-ваальсова газа не соответствует опытным данным.

Левая ветвь кривой инверсии не доходит до оси ординат в p, T-диаграмме, поскольку она пересекается с линией насыщения. Ход кривой инверсии вблизи линии насыщения схематически изображен на рис. 7.16. Как видно из p, T-диаграммы, в некоторой точке C кривая инверсии соприкасается с линией насыщения. Значения температур, при которых кривая инверсии подходит к линии насыщения, различны для разных веществ. Например, для воды $T_C = 235$ °C.

Так как в p, T-диаграмме изоэнтальпы, изохоры, изоэнтропы и другие кривые для влажного пара сливаются с кривой насыщения и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h^{дф} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p},$$

то

$$\alpha_h^{дф} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}, \tag{7.136}$$

т.е. для двухфазной смеси $\alpha_h^{дф} > 0$; влажный пар при адиабатном дросселировании всегда охлаждается.

Адиабатное дросселирование может быть использовано в качестве эффективного способа охлаждения газов. Разумеется, газ будет охлаждаться только в том случае, когда его состояние находится в той области состояний, в которой $\alpha_h > 0$, т.е. в области под кривой инверсии.

Поскольку в § 7.4 упоминалось о том, что эффективным способом охлаждения газов является процесс обратимого адиабатного, т.е. изоэнтропного, расширения (с отдачей внешней работы), представляет интерес сравнение этих двух способов охлаждения газов. Выясним, какой из этих двух способов обеспечивает большее понижение температуры. Иными словами, нужно сравнить между собой величины $(\partial T/\partial p)_h$ и $(\partial T/\partial p)_s$.

Производная $(\partial T/\partial p)_s$, которая может быть названа коэффициентом обратимого адиабатного (изоэнтропного) расширения и по аналогии с α_h обозначена α_s, может быть представлена в следующем виде. Из соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -1 \tag{7.137}$$

с учетом уравнения Максвелла (4.22) получаем:

$$\alpha_s = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{c_p}. \tag{7.138}$$

Коэффициент адиабатного дросселирования (т.е. необратимого адиабатного расширения) в соответствии с уравнением (7.124) равен:

$$\alpha_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}.$$

Из (7.138) и (7.124) получаем:

$$\alpha_s - \alpha_h = \frac{v}{c_p}. \tag{7.139}$$

Поскольку v и c_p всегда положительны, то

$$\alpha_s > \alpha_h. \tag{7.140}$$

Таким образом, процесс обратимого адиабатного расширения (с отдачей внешней работы) обеспечивает более эффективное с точки зрения термодинамики охлаждение газа или жидкости, чем процесс адиабатного дросселирования, т.е. необратимого адиабатного расширения.

Как отмечено выше, адиабатное дросселирование является одним из частных случаев процессов дросселирования, которые различаются количеством теплоты, подводимой к веществу в процессе дросселирования. Понятно, что если имеет место подвод или отвод теплоты через стенки трубы в процессе дросселирования, то условие изоэнтальпийности, справедливое для адиабатного дросселирования, не выполняется и энтальпия газа (жидкости) изменяется. Интересным частным случаем процесса дросселирования является изотермическое дросселирование.

Изотермическое дросселирование. Изотермическим дросселированием называют такой процесс дросселирования, в котором к дросселируемому газу (жидкости) подводится такое количество теплоты, чтобы температура газа за дросселем оставалась равной температуре перед дросселем. Изотермическое дросселирование применяется главным образом в теплофизических экспери-

ментах. Коэффициент изотермического дросселирования (изотермический дроссель-эффект), обозначенный α_T, определяется следующим образом:

$$\alpha_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T . \tag{7.141}$$

Величина α_T характеризует изменение энтальпии вещества при уменьшении давления в процессе изотермического дросселирования. В соответствии с уравнением (4.31) получаем

$$\alpha_T = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v . \tag{7.142}$$

В заключение отметим, что удельный объем вещества в процессе дросселирования всегда увеличивается; в самом деле, как известно, величина $(\partial p/\partial v)_T$ всегда отрицательна; нетрудно показать, что величина $(\partial p/\partial v)_h$ также всегда отрицательна. Отрицательные значения этих производных свидетельствуют о том, что при снижении давления вещества при дросселировании ($\mathrm{d}p < 0$) удельный объем возрастает ($\mathrm{d}v > 0$).

Эффект Джоуля—Томсона может быть использован для приведения практических температурных шкал к термодинамической шкале, подобно тому, как это было сделано в § 5.6 на основе использования уравнения Клапейрона—Клаузиуса, т.е. для установления зависимости $T = f(T^*)$, где T и T^* — температуры соответственно по термодинамической и практической шкалам.

Очевидно, что выражение (7.125) для коэффициента Джоуля—Томсона может быть представлено в виде

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \left(\frac{\partial T^*}{\partial p}\right)_h \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T^*} . \tag{7.143}$$

Это соотношение связывает истинное значение производной $(\partial T/\partial p)_h$, где T — температура по термодинамической шкале, с экспериментально измеренным дроссель-эффектом $\alpha_h^* = (\partial T^*/\partial p)_h$; понятно, что в этих экспериментах температура измеряется с помощью термометров, градуированных по практической шкале.

Вместе с тем коэффициент Джоуля—Томсона α_h может быть вычислен с помощью уравнения (7.124), которое может быть записано в следующем виде:

$$\alpha_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p} . \tag{7.144}$$

Для вычисления α_h с помощью этого уравнения надо располагать помимо T значениями $(\partial v/\partial T)_p$, $c_p = (\partial h/\partial T)_p$ и v. Значение удельного объема v почти не изменяется с переходом от практической шкалы к термодинамической; что же касается $(\partial v/\partial T)_p$ и c_p, то на их значениях различие в температурных шкалах скажется гораздо сильнее. Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T^*}\right)_p \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T} ; \tag{7.145}$$

здесь $(\partial v/\partial T^*)_p$ и $c_p^* = (\partial h/\partial T^*)_p$ — значения, полученные из эксперимента с применением термометров, градуированных по практической шкале. С учетом (7.145) уравнение (7.144) записывается следующим образом:

$$\alpha_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T} - v}{c_p^* \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T}} . \tag{7.146}$$

Приравнивая между собой правые части уравнений (7.143) и (7.146), получаем:

$$\alpha_h^* \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T^*} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T} - v}{c_p^* \frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}T}}, \tag{7.147}$$

откуда после несложных преобразований имеем:

$$\mathrm{d}\ln T = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p}{v + \alpha_h^* c_p^*}\,\mathrm{d}T^*. \tag{7.148}$$

Интегрируя это уравнение и потенцируя полученный результат, находим:

$$T_2 = T_1 \exp\left(\int_{T_1^*}^{T_2^*} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T^*}\right)_p}{v + \alpha_h^* c_p^*}\,\mathrm{d}T^*\right). \tag{7.149}$$

Если известно значение термодинамической температуры T_1 при температуре по практической шкале T_1^*, то с помощью этого соотношения можно найти значение термодинамической температуры T_2, соответствующее любой другой точке практической шкалы.

Если при какой-либо температуре принято, что $T_1 = T_1^*$ (единственная реперная точка), то уравнение (7.149) позволяет установить значение термодинамической температуры в любой точке шкалы.

7.7. Адиабатное расширение реального газа в вакуум (процесс Джоуля)

Рассмотрим еще один типичный необратимый процесс в реальном газе — адиабатное расширение газа в вакуум без отдачи внешней работы.

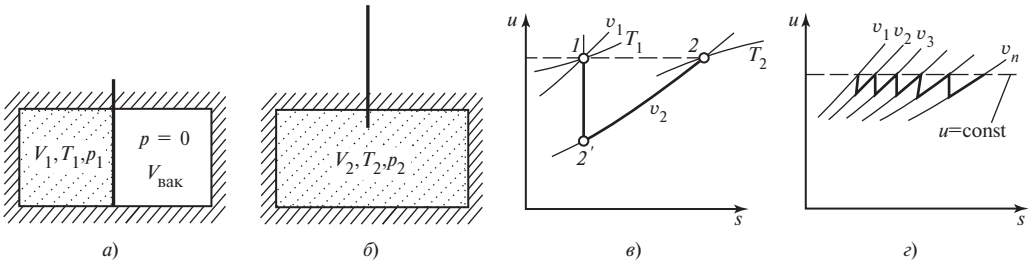
Ранее, в § 2.4, мы рассмотрели этот процесс применительно к идеальному газу. Напомним, что экспериментальное изучение процесса адиабатного расширения без отдачи внешней работы газа, близкого к идеальному, позволило Гей-Люссаку, а затем Джоулю установить, что температура идеального газа в результате этого процесса не изменяется; это в свою очередь позволило установить важное свойство идеального газа — независимость внутренней энергии от объема.

Выясним теперь закономерности процесса адиабатного расширения реального газа в вакуум.

Схема осуществления процесса остается прежней: рассматривается сосуд, разделенный выдвигающейся перегородкой на две части — одну, имеющую объем V_1 (эта часть сосуда заполнена газом, его температура T_1), и другую, имеющую объем $V_{\text{вак}}$ (в этой части сосуда создан вакуум) (рис. 7.17, *а*). Сосуд снабжен идеальной теплоизоляцией, исключающей теплообмен с внешней средой. Перегородка выдвигается, и газ расширяется в объем $V_{\text{вак}}$; в результате расширения давление газа уменьшается, а его объем становится равным всему объему сосуда: $V_2 = V_1 + V_{\text{вак}}$ (рис. 7.17, *б*).

Выясним, как изменяются в результате опыта температура газа и его энтропия.

Напомним, что, как показано в § 2.3, в случае, когда давление внутри системы (в данном случае давление газа в объеме V_1) не равно давлению окружающей среды (в данном случае в объеме $V_{\text{вак}}$), т.е. когда процесс расширения сис-



а) *б*) *в*) *г*)

Рис. 7.17

темы происходит неравновесно, дифференциал работы расширения следует записывать в виде $p_c \mathrm{d}V$, где p_c — давление окружающей среды; следовательно, уравнение первого закона термодинамики (2.40) для случая неравновесного процесса расширения может быть записано в виде

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p_c \mathrm{d}V. \tag{7.150}$$

Применительно к рассматриваемому процессу адиабатного ($\mathrm{d}Q = 0$) расширения реального газа в вакуум ($p_c = 0$ и, следовательно, $\mathrm{d}L = p_c \mathrm{d}V = 0$ — газ расширяется, не совершая работы) получаем отсюда:

$$\mathrm{d}U = 0 \tag{7.151}$$

и, следовательно,

$$U = \mathrm{const},$$

т.е. в процессе адиабатного расширения газа в вакуум внутренняя энергия газа остается неизменной (применительно к идеальному газу этот вывод уже был получен ранее, в § 2.4, при рассмотрении опыта Гей-Люссака—Джоуля).

В процессе расширения в вакуум газ вначале приобретает кинетическую энергию за счет убыли внутренней энергии. Затем в результате полного торможения потока газа по окончании его перетекания в ранее вакуумированную часть сосуда внутренняя энергия восстанавливается до начального значения. Этот процесс иллюстрируется рис. 7.17, *в*, где на участке *1-2′* происходит уменьшение внутренней энергии, в результате которого возникает кинетическая энергия перемещения рабочего тела, а на участке *2′-2* происходит восстановление внутренней энергии в результате процесса торможения. В этом процессе $u_1 = u_2$, т.е. внутренняя энергия газа по окончании процесса равна внутренней энергии до начала процесса, хотя в течение самого процесса расширения в соответствии со сказанным выше внутренняя энергия газа вначале уменьшается, а затем возрастает до прежнего значения. В связи с этим очевидна некоторая условность равенства (7.151). Однако если представить себе каскад подобных элементарных процессов, т.е. процессов заполнения рабочим телом большого количества последовательно подключаемых вакуумированных элементарных сосудов, то в пределе процесс будет стремиться к $\mathrm{d}U = 0$ (рис. 7.17, *г*).

Вновь подчеркнем важное обстоятельство, уже отмечавшееся в предыдущем параграфе. Для того чтобы иметь возможность воспользоваться для расчета изменения температуры и энтропии дифференциальными уравнениями термодинамики, которые, как известно, справедливы только для обратимых процессов, мы должны «подобрать» схему обратимого процесса, переводящего рассматриваемую систему из исходного состояния *1* в конечное состояние *2*. Поскольку эти состояния характеризуются одним и тем же значением внутренней энергии газа U, то в качестве такого процесса, переводящего газ из состояния *1* в состояние *2*, может быть использован любой обратимый процесс, в котором внутренняя энергия системы остается постоянной. [Понятно, что, поскольку обратимое расширение газа обязательно сопровождается совершением работы,

этот обратимый процесс не будет адиабатным — ведь для того чтобы сохранить внутреннюю энергию постоянной, нужно будет подводить к газу теплоту, равную работе расширения газа: из уравнения первого закона термодинамики (2.40)

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

для $\mathrm{d}U = 0$ получаем

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V.]$$

С учетом этого замечания перейдем к вычислению изменения T и s газа в рассматриваемом процессе.

Изменение температуры газа при изменении объема в процессе U = const определяется очевидным соотношением

$$T_2(U, V_2) - T_1(U, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V, \tag{7.152}$$

или, если перейти к удельным величинам,

$$T_2(u, \upsilon_2) - T_1(u, \upsilon_1) = \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} \left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_u \mathrm{d}\upsilon. \tag{7.152a}$$

Фигурирующую в этом соотношении частную производную $(\partial T/\partial \upsilon)_u$ можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_u = -\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_\upsilon \left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T. \tag{7.153}$$

С учетом (2.44) и (4.25) получаем отсюда:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_u = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\upsilon}{c_\upsilon}. \tag{7.153a}$$

Подставляя найденное значение $(\partial T/\partial \upsilon)_u$ в уравнение (7.152a), получаем:

$$T_2(u, \upsilon_2) - T_1(u, \upsilon_1) = \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\upsilon}{c_\upsilon}\, \mathrm{d}\upsilon. \tag{7.154}$$

Это соотношение показывает, что в общем случае температура газа при адиабатном расширении в вакуум уменьшается; поскольку для реального вещества всегда

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\upsilon - p > 0 \quad \text{и} \quad c_\upsilon > 0,$$

то, следовательно, в рассматриваемом процессе

$$T_2 < T_1.$$

Для идеального газа, как показано в § 2.4, адиабатное расширение в вакуум не сопровождается изменением температуры. В самом деле, поскольку для идеального газа в соответствии с уравнением (2.47)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \upsilon}\right)_T^{\text{ид}} = 0,$$

то, как видно из (7.153),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u^{\text{ид}} = 0\,.$$

Располагая значениями v_2 и T_2, нетрудно (с помощью диаграмм состояния или таблиц термодинамических свойств) найти давление газа p_2 в сосуде после расширения.

Изменение энтропии газа в рассматриваемом процессе определяется очевидным соотношением

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \mathrm{d}v\,. \tag{7.155}$$

С учетом уравнения (4.41)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}$$

получаем:

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p}{T}\,\mathrm{d}v\,. \tag{7.156}$$

Интеграл уравнения (7.156) вычисляется с помощью таблиц термодинамических свойств газов [строится зависимость $p/T = f(v)$ для u = const, которая затем интегрируется в пределах от v_1 до v_2].

Поскольку интеграл, стоящий в правой части этого равенства, всегда положителен, то, следовательно, всегда $s_2 > s_1$, т.е. энтропия в процессе Джоуля, являющемся типично необратимым процессом, возрастает.

Для идеального газа, подставляя величину p/T из уравнения Клапейрона

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v},$$

получаем из (7.156):

$$s_2(u, v_2) - s_1(u, v_1) = R \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{7.157}$$

отсюда для G кг газа имеем:

$$S_2 - S_1 = G\,R \ln \frac{V_2}{V_1}\,.$$

7.8. Процессы смешения

В различных устройствах и аппаратах часто приходится иметь дело со смешением различных газов (жидкостей) или же разных порций одного и того же газа (жидкости) при различных параметрах обоих компонентов. При рассмотрении процессов смешения задача обычно состоит в определении параметров состояния смеси по известным параметрам состояния компонентов, составляющих эту смесь. Решение этой задачи будет различным в зависимости от тех условий, при которых осуществляется этот процесс. Различные способы осуществления процесса смешения рассмотрены ниже.

Мы ограничимся здесь рассмотрением процессов смешения одного и того же газа (жидкости) при различных параметрах смешивающихся порций вещества.

Поскольку в настоящей книге мы не касаемся вопросов термодинамики растворов, не будем рассматривать процессы смешения различных газов и жидкостей.

Процесс смешения будем рассматривать происходящим без подвода теплоты к веществам или отвода от них при смешении, т.е. адиабатно. Что же касается смешения при наличии подвода теплоты, то очевидно, что его можно мысленно расчленить на два этапа — смешение без подвода теплоты и затем подвод теплоты к получаемой смеси. Таким образом, неадиабатное смешение может быть сведено к адиабатному с последующим теплообменом.

Процесс смешения в постоянном объеме. Рассмотрим процесс смешения, происходящий в некотором сосуде с постоянным объемом V. Пусть этот сосуд разделен перегородкой на два отсека, в одном из которых находится газ (жидкость) с параметрами p_1, v_1, T_1, u_1, в другом — тот же газ (жидкость) с параметрами p_2, v_2, T_2, u_2 (рис. 7.18, *а*). Массу газа в одном отсеке и объем этого отсека обозначим соответственно G_1 и V_1, а в другом отсеке — G_2 и V_2. Очевидно, что если убрать перегородку, разделяющую эти отсеки, то произойдет смешение обеих частей газа. В результате смешения давление, температура и плотность газа по всему объему сосуда выравняются (рис. 7.18, *б*). Значения параметров состояния газа после смешения обозначим p, v, T, u.

Поскольку, как мы условились, рассматриваем процесс смешения в сосуде, снабженном адиабатной оболочкой, и поскольку объем сосуда постоянен, то очевидно, что в данном случае мы имеем дело с изолированной термодинамической системой, подробно рассмотренной в гл. 5. Напомним, что в такой системе, в соответствии с (5.79)—(5.81)

$$V = V_1 + V_2 = \text{const};$$
$$U = U_1 + U_2 = \text{const}.$$

Масса газа после смешения

$$G = G_1 + G_2.$$

Из (5.81) и (5.80) следует, что

$$u_1 G_1 + u_2 G_2 = u(G_1 + G_2). \tag{7.158}$$

Внутренняя энергия газа после смешения определяется следующим образом:

$$u = \frac{u_1 G_1 + u_2 G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7.159}$$

Далее по аналогии с предыдущим из (5.79) и (5.80) следует:

$$v = \frac{v_1 G_1 + v_2 G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7.160}$$

Рассматриваемый процесс смешения является существенно необратимым. В самом деле, для того чтобы вновь разделить газ в сосуде на две части, имеющие существенно различные температуры и давления, надо было бы затратить внешнюю работу, тогда как процесс смешения (выравнивания температур и давлений) идет самопроизвольно. Как и во всяком необратимом процессе, в рассматриваемом процессе смешения энтропия возрастает. Этот вывод очевиден и из иных соображений: поскольку, как показано в гл. 3, любые процессы в изолированной термодинамической системе приводят к увеличению энтропии системы, очевидно, что и в рассматриваемом нами процессе смешения энтропия газа возрастает.

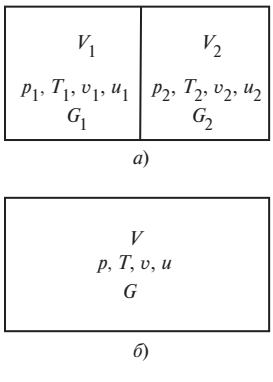


Рис. 7.18

Что касается остальных параметров газа после смешения (p, T), то для реальных газов и жидкостей они аналитически в общем виде через значения параметров первой и второй частей рассматриваемой системы (т.е. компонентов смеси) определены быть не могут. Для их определения можно воспользоваться u, v-диаграммой, на которой нанесены изобары и изотермы, или u, T-диаграммой с нанесенными на ней изохорами и изобарами; определив с помощью соотношений (7.159) и (7.160) u и v газа после смешения, из диаграмм можно найти p, T, s.

Значения T и v газа после смешения могут быть непосредственно выражены через известные значения параметров состояния смешиваемых порций газа только для идеального газа.

В этом случае температура газа после смешения T определяется следующим образом. Для идеального газа, теплоемкость которого постоянна,

$$u_1 = c_v T_1; \quad u_2 = c_v T_2 \quad \text{и} \quad u = c_v T \tag{7.161}$$

(для идеальных газов, теплоемкость которых меняется с температурой, в этих соотношениях будет фигурировать средняя теплоемкость $c_v^{\text{ср}}$)[1)].

С учетом этого обстоятельства получаем из (7.158):

$$T = \frac{G_1 T_1 + G_2 T_2}{G_1 + G_2}. \tag{7.162}$$

Давление газа после смешения p определяется по уравнению Клапейрона

$$p = \frac{(G_1 + G_2) R T}{V}, \tag{7.163}$$

где T — температура газа после смешения, определяемая соотношением (7.162); V — объем сосуда; $(G_1 + G_2)$ — суммарная масса газа; R — газовая постоянная смеси, определяемая уравнением (1.59).

Зная T и p этого идеального газа после смешения, нетрудно определить его энтропию с помощью соотношения (6.105).

Процесс смешения в потоке. Важной разновидностью процессов смешения является смешение в потоке, которое можно представить себе следующим образом (рис. 7.19). По трубопроводу A в камеру смешения поступает газ (жидкость), параметры состояния которого p_1, v_1, T_1, h_1, а по трубопроводу B — газ (жидкость) с параметрами p_2, v_2, T_2, h_2. Расход газа через трубопровод A равен G_1, через трубопровод B — G_2. На входе в камеру смешения эти газовые потоки дросселируются, с тем чтобы давление в камере смешения p было меньше, чем давления p_1 и p_2 (если бы p было больше одного из давлений, например $p > p_1$, то тогда из камеры смешения газ устремился бы в трубопровод A).

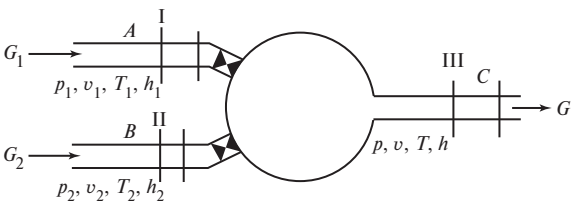


Рис. 7.19

[1)] В данном случае, как видно из (7.161), внутренняя энергия идеального газа отсчитывается от 0 К. Следует, однако, подчеркнуть, что выбор начала отсчета никак не сказывается на результатах приводимого расчета величины T.

Следует подчеркнуть, что давление p в камере смешения может быть выбрано различным в зависимости от степени раскрытия вентилей на трубопроводах A и B; этим процесс смешения в потоке существенно отличается от рассмотренного выше смешения в объеме, где давление смеси однозначно определяется исходными параметрами смешиваемых порций газа.

Из камеры смешения газ, имеющий параметры p, υ, T, отводится по трубопроводу C. Расход газа в трубопроводе C обозначим G. Очевидно, что

$$G = G_1 + G_2.$$

Как и прежде, считаем, что процесс смешения происходит адиабатно — камера смешения снабжена идеальной теплоизоляцией.

Смешение в потоке, естественно, также является необратимым процессом. При этом дополнительная необратимость возникает в том случае, когда скорости потоков первого и второго газов различны. Однако для большинства технически важных процессов скорости газовых потоков достаточно малы, так что кинетической энергией этих потоков можно пренебречь.

Для того чтобы выяснить основные закономерности процесса смешения в потоке, используем тот же способ, что и при анализе процесса дросселирования: мысленно выделим в трубопроводах A, B и C сечения потоков (I, II и III на рис. 7.19).

Поскольку газ в трубопроводах движется, то, естественно, зафиксированные нами сечения (или невесомые поршни) I, II и III перемещаются вдоль труб. Площади сечения трубопроводов A, B и C (т.е. площади сечения поршней I, II и III) обозначим соответственно Σ_1, Σ_2 и Σ_3.

За некоторый промежуток времени поршень I переместится на расстояние l_1, поршень II — на расстояние l_2, поршень III — на расстояние l_3.

Для перемещения поршня I на расстояние l_1 должна быть совершена работа

$$L_{\mathrm{I}} = p_1 l_1 \Sigma_1. \tag{7.164}$$

Обозначим:

$$V_1 = l_1 \Sigma_1, \tag{7.165}$$

при этом V_1 — объем газа, вытесненный поршнем I за рассматриваемый промежуток времени. Поскольку

$$V_1 = \upsilon_1 G_1, \tag{7.166}$$

то

$$L_1 = p_1 \upsilon_1 G_1. \tag{7.167}$$

Аналогичным образом можно показать, что работа, совершаемая для перемещения поршня II, равна

$$L_{\mathrm{II}} = p_2 \upsilon_2 G_2 \tag{7.168}$$

и работа, которую совершает, перемещаясь, поршень III, равна

$$L_{\mathrm{III}} = p\upsilon G. \tag{7.169}$$

В общем совершается работа, равная

$$L = L_{\mathrm{III}} - (L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}}).$$

С учетом (7.167), (7.168) и (7.169) получаем:

$$L = p\upsilon G - p_1 \upsilon_1 G_1 - p_2 \upsilon_2 G_2. \tag{7.170}$$

Вместе с тем известно, что работа в адиабатном процессе может быть произведена только за счет уменьшения внутренней энергии системы:

$$L = uG - (u_1 G_1 + u_2 G_2). \tag{7.171}$$

Приравнивая между собой правые части уравнений (7.170) и (7.171), получаем:

$$(u + pv)G = (u_1 + p_1v_1)G_1 + (u_2 + p_2v_2)G_2, \tag{7.172}$$

или

$$hG = h_1G_1 + h_2G_2. \tag{7.173}$$

Отсюда следует, что энтальпия смеси, полученной в результате смешения в потоке, определяется следующим образом:

$$h = \frac{h_1G_1 + h_2G_2}{G}. \tag{7.174}$$

Зная энтальпию h и давление p газа после смешения, с помощью диаграмм состояния газа h,T; h, p; h, s можно найти остальные параметры смеси (T, v, s и др.).

В случае смешения потоков идеального газа, имеющих различные параметры, величины v и T могут быть выражены аналитически, через известные значения параметров смешиваемых потоков газа.

Поскольку для идеального газа, теплоемкость которого постоянна,

$$h_1 = c_pT_1; \quad h_2 = c_pT_2 \quad \text{и} \quad h = c_pT \tag{7.175}$$

(для идеального газа, теплоемкость которого зависит от температуры, в этих соотношениях будет фигурировать средняя теплоемкость $c_p^{\text{ср}}$)[1], с учетом (7.175) получаем из (7.174):

$$T = \frac{T_1G_1 + T_2G_2}{G}. \tag{7.176}$$

Зная определенную таким образом температуру T газа и давление p газа в камере смешения, с помощью уравнения Клапейрона нетрудно определить удельный объем газа после смешения:

$$v = \frac{RT}{p}, \tag{7.177}$$

где R — газовая постоянная смеси, определяемая по уравнению (1.59).

Энтропия идеального газа однозначно определяется его температурой и давлением.

Смешение при заполнении объема. Третьей важной разновидностью процессов смешения является так называемое смешение при заполнении объема, когда в сосуд постоянного объема V_1, содержащий газ (жидкость) с параметрами p_1, v_1, T_1 (массу газа в сосуде обозначим G_1), вводится по трубопроводу некоторое определенное количество того же газа (жидкости) с параметрами p_2, v_2, T_2 (массу газа, вводимого в сосуд, обозначим G_2) (рис. 7.20). Понятно, что давление p_2 должно быть больше, чем p_1.

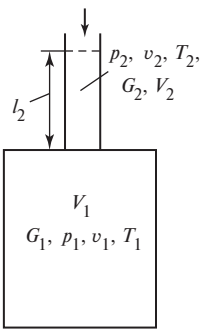


Рис. 7.20

По-прежнему рассматриваем случай адиабатного смешения. Обозначим сечение трубопровода, по которому к сосуду подводится газ, через Σ, объем, занимаемый G_2 кг газа при давлении p_2 и температуре T_2, — через V_2, а длину трубопровода, которую занимает вводимая в сосуд масса газа, — через l_2. С помощью рассуждений, аналогичных изложенным при рассмотрении предыдущего способа сме-

[1] Энтальпия здесь отсчитывается от 0 К.

шения, получим, что работа, которая должна быть совершена для того, чтобы ввести в сосуд газ, находящийся в трубопроводе, равна:

$$L_{\text{II}} = \Sigma \cdot l_2 p_2 = V_2 p_2 = \upsilon_2 p_2 G_2. \tag{7.178}$$

Поскольку объем сосуда постоянен, очевидно, что ни газ в сосуде до смешения, ни газ в сосуде после смешения, давление которого возрастает по сравнению с давлением p_1, работы не совершают.

Таким образом, в рассматриваемом процессе смешения совершается лишь работа, производимая над газом, находящимся в сосуде до смешения:

$$L = -L_{\text{II}} = -p_2 \upsilon_2 G_2. \tag{7.179}$$

Однако, как и во всяком адиабатном процессе, в рассматриваемом процессе работа может быть проведена только за счет уменьшения внутренней энергии системы:

$$L = (u_1 G_1 + u_2 G_2) - uG, \tag{7.180}$$

где u_1, u_2 и u — внутренние энергии соответственно газа в сосуде до смешения, газа в трубопроводе и газа после смешения; G — масса смеси; очевидно, что

$$G = G_1 + G_2.$$

Приравнивая правые части уравнений (7.179) и (7.180), получаем:

$$uG = u_1 G_1 + (u_2 + p_2 \upsilon_2) G_2, \tag{7.181}$$

или

$$uG = u_1 G_1 + h_2 G_2, \tag{7.182}$$

откуда

$$u = \frac{u_1 G_1 + h_2 G_2}{G_1 + G_2}. \tag{7.183}$$

Поскольку известен объем сосуда V_1 и масса смеси $(G_1 + G_2)$, нетрудно определить удельный объем смеси:

$$\upsilon = \frac{V_1}{G_1 + G_2}. \tag{7.184}$$

Зная u и υ, с помощью диаграмм состояния можно определить остальные параметры смеси (p, T, s).

Для идеальных газов методом, аналогичным примененному для других способов смешения, можно получить соотношение для расчета T и p газа после смешения по известным значениям p_1, T_1, p_2 и T_2.

Поскольку для идеального газа (теплоемкость считаем не зависящей от температуры)

$$u_1 = c_\upsilon T_1; \quad h_2 = c_p T_2; \quad u = c_\upsilon T, \tag{7.185}$$

получаем из (7.182):

$$T = \frac{T_1 G_1 + k T_2 G_2}{G_1 + G_2}, \tag{7.186}$$

где k — показатель изоэнтропы идеального газа, определяемый по уравнению (7.55).

Давление газа после смешения p определяем из уравнения Клапейрона:

$$p = (G_1 + G_2) \frac{RT}{V_1}. \tag{7.187}$$

Зная T и p, нетрудно найти энтропию этого идеального газа.

7.9. Процессы сжатия в компрессоре

Компрессором называют машину для сжатия газов. Различные типы компрессоров широко применяются в самых разнообразных областях техники.

По конструкционным признакам компрессоры подразделяют на две группы: объемные (или, как их иногда называют, компрессоры статического сжатия) и лопаточные (или компрессоры динамического сжатия).

В свою очередь объемные компрессоры делятся на два типа — поршневые и ротационные.

Поршневые и ротационные компрессоры. Индикаторная диаграмма. Принцип действия поршневого компрессора таков (рис. 7.21): в цилиндре *1* движется поршень *2*, совершающий возвратно-поступательное движение. При движении поршня слева направо происходит всасывание рабочего тела (при этом клапан *3* открыт) при практически постоянном давлении (в частности, если в компрессоре сжимается атмосферный воздух, то в течение процесса всасывания давление воздуха в цилиндре несколько ниже атмосферного). После того как поршень дойдет до правого крайнего положения, процесс всасывания закончится, клапан *3* закроется и поршень начнет двигаться в обратном направлении — справа налево. Давление газа в цилиндре повышается. Когда давление газа достигнет значения, несколько превышающего давление в резервуаре, куда подается газ, откроется клапан *4* и сжатый газ поступит в этот резервуар. Дойдя до левого крайнего положения, поршень вновь начинает двигаться слева направо, и процесс повторится.

Поршню сообщается возвратно-поступательное движение через кривошипно-шатунный механизм от внешнего источника работы (электромотора, двигателя внутреннего сгорания и т.п.).

В ротационном компрессоре роль поршня выполняет ротор. На рис. 7.22 показана схема одного из видов ротационных компрессоров — пластинчатого компрессора. В корпусе компрессора *1* вращается ротор *2*, расположенный эксцентрично относительно корпуса. В теле ротора имеются пазы, в них скользят пластинки *3*, которые под действием центробежной силы всегда прижаты к стенке корпуса. По входному патрубку *4* в корпус компрессора засасывается газ из резервуара низкого давления. Порция газа, находящегося между двумя соседними пластинками, сжимается, поскольку, как видно из рис. 7.22, объем этого газа уменьшается при вращении ротора за счет эксцентричности ротора относительно корпуса. Сжатый газ выбрасывается в выходной патрубок *5*. Как видно из этой схемы, принцип действия ротационного компрессора аналогичен принципу действия поршневого компрессора — и в том и в другом случае сжатие газа осуществляется за счет уменьшения объема, в котором заключен газ.

Качественно иной принцип действия положен в основу лопаточных компрессоров, которые подразделяются на два типа — центробежные и осевые (или аксиальные).

Принцип действия лопаточных компрессоров ясен из схемы центробежного компрессора, представленной на рис. 7.23. На валу *1* укреплен диск *2*, снабженный рабочими лопатками. Вал с диском вращается, и газ, всасываемый через входной патрубок (на рис. 7.23 слева) и поступающий в зазор между лопатками, захватывается этими лопатками и приобретает высокую скорость — вращение диска сообщает газу большую кинетическую энергию. Далее этот газ, имеющий высокую скорость, поступает в диффузор *3*, лопатки которого укреплены в неподвижном корпусе *4* компрессора. В диффузоре скорость газа уменьшается, и за счет торможения его кинетическая энергия превращается в потенциальную энергию давления. Газ высокого давления отводится через выходной патрубок.

В осевом компрессоре газ перемещается вдоль оси и сжимается в нескольких ступенях, состоящих из рабочих колес и направляющих аппаратов.

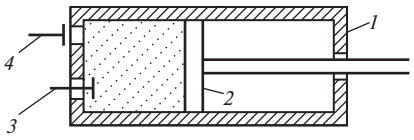


Рис. 7.21

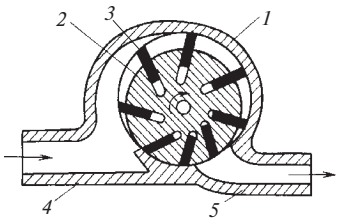


Рис. 7.22

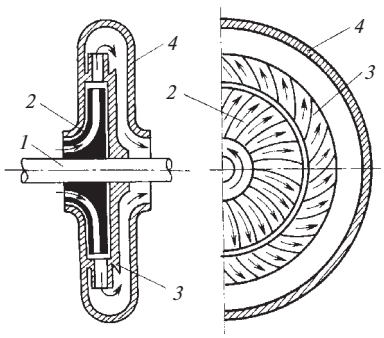


Рис. 7.23

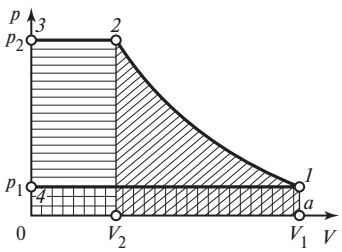


Рис. 7.24

Несмотря на большие конструкционные различия компрессоров разных типов, термодинамические принципы их действия аналогичны.

Рассмотрим вначале процесс сжатия в поршневом компрессоре.

Анализ этого процесса удобно проводить с помощью так называемой индикаторной диаграммы компрессора. Эта диаграмма показывает зависимость давления в цилиндре компрессора от переменного объема газа в цилиндре или, что то же самое, от хода поршня (рис. 7.24). Индикаторная диаграмма записывается специальным прибором — динамометрическим индикатором, присоединенным к компрессору.

Точка *1* соответствует такому положению поршня в цилиндре компрессора, когда весь компрессор заполнен газом низкого давления (поршень находится в крайнем правом положении). Объем газа при этом равен V_1. Кривая *1-2* соответствует процессу сжатия газа в компрессоре от давления p_1 до давления p_2 при закрытых всасывающем и нагнетательном клапанах. В точке *2* процесс сжатия заканчивается — газ достигает нужного давления p_2. Объем газа в конце процесса сжатия (точка *2*) обозначим V_2. Поскольку в течение процесса сжатия оба клапана (всасывающий и нагнетательный) остаются закрытыми, количество газа в процессе сжатия неизменно. Точка *2* соответствует моменту открытия нагнетательного клапана, а линия *2-3* — процессу выталкивания газа из цилиндра в резервуар высокого давления. В процессе *2-3* количество газа, находящегося в цилиндре, уменьшается. Точка *4* соответствует открытию всасывающего клапана, а линия *4-1* изображает процесс всасывания в цилиндр газа из резервуара низкого давления p_1. В процессе *4-1* количество газа в цилиндре увеличивается от нуля до значения, соответствующего заполнению цилиндра в точке *1*.

Не следует смешивать индикаторную диаграмму с p, V-диаграммой: p, V-диаграмма строится для постоянного количества вещества, а индикаторная диаграмма, как мы видим, изображает процессы в цилиндре, количество газа в котором переменно[1)].

[1)] Свойствами p, V-диаграммы обладает лишь та часть индикаторной диаграммы, которая соответствует процессу с постоянным количеством вещества, т.е. кривая *1-2*.

Техническая работа компрессора. Перейдем теперь к основной задаче термодинамического рассмотрения процесса сжатия в компрессоре — определим работу, которая затрачивается на сжатие газа. Работа, затрачиваемая на сжатие газа в процессе *1-2*, определяется соотношением

$$L_{1\text{-}2} = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V. \tag{7.188}$$

Численное значение интеграла в этом уравнении всегда отрицательно, так как работа совершается над газом ($V_1 > V_2$ и, следовательно, $L_{1\text{-}2} < 0$). На индикаторной диаграмме (см. рис. 7.24) величина $L_{1\text{-}2}$ изображается площадью под кривой *1-2* (косая штриховка).

Работа, совершаемая над сжатым газом в процессе выталкивания этого газа из цилиндра компрессора в резервуар высокого давления (процесс *2-3*), вычисляется с помощью очевидного соотношения

$$L_{2\text{-}3} = -p_2 F x, \tag{7.189}$$

где F — площадь поршня; x — ход поршня (расстояние, на которое перемещается поршень в процессе *2-3*). Ясно, что $Fx = V_2$ [1)] и, следовательно,

$$L_{2\text{-}3} = -p_2 V_2. \tag{7.190}$$

Как видим, величина $L_{2\text{-}3}$ отрицательна, так как в процессе *2-3* работа производится над газом. Величина $L_{2\text{-}3}$ соответствует на индикаторной диаграмме площади прямоугольника под процессом *2-3* (горизонтальная штриховка).

Точка *4* на индикаторной диаграмме соответствует началу процесса всасывания газа низкого давления. Поскольку изменение давления в цилиндре от p_2 (в момент закрытия клапана *4*) до p_1 (в момент открытия клапана *3*) происходит, как видно из диаграммы, без изменения объема ($V_3 = V_4 = 0$), в процессе *3-4* работа не совершается:

$$L_{3\text{-}4} = 0; \tag{7.191}$$

Наконец, по аналогии с (7.190) очевидно, что работа в процессе *4-1* всасывания газа в цилиндре компрессора равна:

$$L_{4\text{-}1} = p_1 V_1; \tag{7.192}$$

величина $L_{4\text{-}1}$ положительна, так как в этом случае расширяющийся газ совершает (отдает) работу. На индикаторной диаграмме $L_{4\text{-}1}$ изображается площадью под прямой *4-1* (вертикальная штриховка).

Суммируя значения $L_{1\text{-}2}$, $L_{2\text{-}3}$, $L_{3\text{-}4}$ и $L_{4\text{-}1}$, получаем из (7.188)—(7.192) для работы всего цикла *1-2-3-4-1*:

$$L = p_1 V_1 - p_2 V_2 + \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V. \tag{7.193}$$

Применяя для величины $p\mathrm{d}V$ преобразование

$$p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(pV) - V\mathrm{d}p, \tag{7.194}$$

[1)] Без учета так называемого «вредного пространства» между головкой цилиндра и крайним левым положением поршня (левой мертвой точкой). Как будет показано ниже, вредное пространство уменьшает количество всасываемого рабочего тела.

интеграл правой части уравнения (7.193) можно преобразовать следующим образом:

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = (p_2V_2 - p_1V_1) - \int_{p_1}^{p_2} V\,\mathrm{d}p\,. \qquad (7.195)$$

Подставляя (7.195) в уравнение (7.193), получаем для работы поршневого компрессора:

$$L = -\int_{p_1}^{p_2} V\,\mathrm{d}p\,. \qquad (7.196)$$

Как видно из индикаторной диаграммы, величина L изображается площадью *1-2-3-4-1*. Величина L отрицательна, поскольку для того, чтобы сжать газ в компрессоре, нужно затратить работу, подводимую от *внешнего источника*. Величина L носит название *технической работы* компрессора; как видим, она существенно отличается от $L_{1\text{-}2}$ — собственно работы сжатия газа в компрессоре.

Если обозначить массу газа, сжимаемого компрессором за один цикл [1)], G, то с учетом того, что $V = vG$, а величина G *в процессе сжатия* остается постоянной, получим из (7.196) для технической работы сжатия 1 кг газа:

$$l = -\int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p\,. \qquad (7.196а)$$

Следует стремиться организовать цикл компрессора таким образом, чтобы работа L, затрачиваемая в цикле на сжатие газа от давления p_1 до давления p_2, была возможно меньшей, а также чтобы температура газа после сжатия была не слишком высокой, во всяком случае заведомо ниже температуры воспламенения масла, применяемого для смазки внутренних стенок цилиндра.

Целесообразно рассмотреть три варианта процесса сжатия: по адиабате, по изотерме и по политропе, расположенной между адиабатой и изотермой.

Если процесс сжатия в компрессоре осуществляется достаточно быстро, а цилиндр компрессора снабжен теплоизоляцией, то такой процесс сжатия с хорошим приближением можно считать адиабатным.

Если же предположить, что цилиндр компрессора помещен в термостат, в котором поддерживается температура T_1 (температура газа в начале процесса сжатия — точка *1*), и обеспечен идеальный теплообмен между газом в цилиндре и термостатом, то теплота, выделяющаяся при сжатии газа, будет отводиться в термостат и процесс сжатия будет идти по изотерме $T_1 = \mathrm{const}$.

Как было показано в § 7.5, зависимость p, V для изотермы имеет более пологий характер, чем для адиабаты (см. рис. 7.8). Отсюда следует, что в индикаторной диаграмме компрессора кривая процесса изотермического сжатия *1-2a* (рис. 7.25) идет более полого, чем кривая процесса адиабатного сжатия *1-2b*. Следовательно, в соответствии с уравнением (7.196) техническая работа цикла компрессора с изотермическим сжатием меньше работы цикла с адиабатным сжатием (площадь *1-2a-3-4-1* меньше площади *1-2b-3-4-1*). Таким образом, применение изотерми-

[1)] Строго говоря, поскольку процесс сжатия газа в компрессоре разомкнутый, он не является циклом в принятом смысле этого слова. Однако с точки зрения термодинамического анализа можно считать, что рабочий процесс в компрессоре является замкнутым циклом. Нетрудно видеть, что это допущение никак не сказывается на результатах термодинамического анализа.

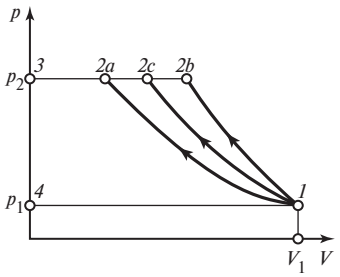


Рис. 7.25

ческого сжатия в компрессоре является энергетически более выгодным. Кроме того, изотермическое сжатие наилучшим образом удовлетворяет и второму упомянутому нами условию — возможно более низкой температуре газа в конце процесса сжатия; в случае изотермического сжатия $T_2 = T_1$.

На практике устройство, эквивалентное упомянутому нами термостату для обеспечения изотермичности, реализуется в виде водяной рубашки, окружающей стенки цилиндра компрессора. Охлаждающая вода, омывающая стенки компрессора, снижает температуру сжимаемого в компрессоре газа. Вследствие того что скорость теплообмена конечна, а процесс сжатия в компрессоре осуществляется быстро, реальный процесс сжатия в охлаждаемом цилиндре компрессора никогда не бывает изотермическим, а представляет собой политропу, располагающуюся между изотермой и адиабатой (политропа *1-2c* на рис. 7.25); очевидно, что показатель этой политропы $1 < n < k$ (строго говоря, у реальных кривых сжатия газа в компрессорах показатель политропы меняется вдоль кривой, но для удобства анализа мы можем в первом приближении считать величину n одинаковой для всей кривой сжатия).

Техническая работа цикла компрессора вычисляется, как отмечено выше, с помощью уравнения (7.196). Интеграл, стоящий в правой части уравнения (7.196), наиболее точно может быть подсчитан методом численного интегрирования реальной индикаторной диаграммы. Однако для многих технически важных случаев, когда давление газа p_2 не превышает 1000—2000 кПа, с точностью, вполне приемлемой для оценочных расчетов, можно считать сжимаемый газ идеальным, подчиняющимся уравнению Клапейрона.

Из уравнения политропы

$$p v^n = p_1 v_1^n$$

получаем:

$$v = \frac{p_1^{1/n}}{p^{1/n}}\, v_1 . \tag{7.197}$$

Подставляя это выражение для v в уравнение (7.196а) и интегрируя, имеем:

$$l = -\frac{n}{n-1}\, p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \tag{7.198}$$

Для идеального газа это уравнение с учетом (1.23) может быть записано в следующем виде:

$$l = -\frac{n}{n-1}\, R T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]. \tag{7.199}$$

Количество теплоты, отводимой от 1 кг идеального газа в процессе его сжатия, может быть подсчитано с помощью полученного нами ранее уравнения (7.94):

$$q_{1\text{-}2} = c_v \frac{k-n}{n-1} (T_1 - T_2) .$$

Поскольку $T_1 < T_2$, величина $q_{1\text{-}2}$ отрицательна; это и понятно, так как $q_{1\text{-}2}$ — теплота, *отводимая* от газа.

Давления и удельные объемы газа в начале и в конце процесса сжатия связаны между собой обычным уравнением политропы

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n, \tag{7.200}$$

а температуры газа в начале и в конце процесса сжатия — уже известным нам уравнением (7.80):

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}.$$

С учетом этого соотношения уравнение (7.94) для величины $q_{1\text{-}2}$ может быть преобразовано следующим образом:

$$q_{1\text{-}2} = -c_v T_1 \frac{k-n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \tag{7.201}$$

Для сравнительного анализа часто бывает целесообразно определить характеристики компрессора, в котором процесс сжатия производится адиабатно. Естественно, в этом случае уравнения (7.198) и (7.199), полученные выше для компрессора с политропным сжатием, сохраняют свой вид, но вместо показателя политропы n в них появляется показатель адиабаты k.

Что касается изменения энтропии газа в процессе сжатия, то разность энтропий в точках конца и начала процесса сжатия $s_2 - s_1$ определяется с помощью полученного нами уравнения (7.105) для политропного процесса:

$$s_2 - s_1 = c_n \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где c_n — теплоемкость политропного процесса (постоянная для данного процесса), которая в случае идеального газа определяется соотношением (7.101).

Поскольку в процессе политропного сжатия с показателем $1 < n < k$ всегда $T_2 > T_1$, а теплоемкость $c_n < 0$ (см. рис. 7.9), то $s_2 < s_1$ — энтропия газа в процессе сжатия уменьшается.

Процесс политропного сжатия в T, s-диаграмме (рис. 7.26) изображается линией с отрицательным наклоном *1-2c* (температура растет, а энтропия уменьшается), заключенной между изобарами p_1 и p_2.

Если бы процесс сжатия был обратимым адиабатным, то очевидно, что энтропия газа в этом процессе оставалась бы неизменной, $s_2 = s_1$ и кривая процесса была бы вертикальной [1)] (*1—2b*). Наконец, в случае изотермического сжатия кривая процесса была бы горизонтальной (*1—2a*).

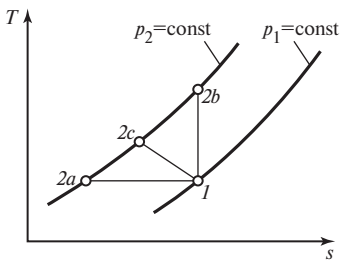


Рис. 7.26

Следует отметить, что к вопросу об определении технической работы цикла компрессора l можно подойти несколько иным путем, представляющим в ряде случаев самостоятельный интерес.

Поскольку в соответствии с первым законом термодинамики (2.57)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p,$$

[1)] В случае необратимого адиабатного сжатия за счет дополнительно выделяющейся теплоты трения энтропия газа возрастала бы и линия процесса имела бы положительный наклон.

то для адиабатного процесса ($\mathrm{d}q = 0$)

$$\upsilon \mathrm{d}p = \mathrm{d}h.$$

Подставляя это соотношение в уравнение (7.196), получаем, что в случае адиабатного сжатия

$$l_{\text{ад}} = -(h_2 - h_1), \tag{7.202}$$

где h_2 и h_1 — энтальпия газа соответственно в точках конца и начала сжатия[1)] (знак «минус» перед скобкой показывает, что работа совершается *над* газом).

Если же в процессе сжатия от газа отводится теплота, то из (2.57) и (7.196а) следует, что

$$l = -(h_2 - h_1 - q_{1\text{-}2}). \tag{7.203}$$

Отметим, что значения h_2, фигурирующие в уравнениях (7.202) и (7.203), различны: как видно из рис. 7.26, состояние газа в конце адиабатного процесса сжатия соответствует точке *2b*, а состояние в конце политропного процесса сжатия — точке *2c* и, следовательно, разность энтальпий газа в этих состояниях ($h_{2b} - h_{2c}$) равна в *T*, *s*-диаграмме площади под отрезком *2c-2b* изобары $p_2 = \text{const}$.

Сравним по абсолютной величине $l_{\text{ад}}$ и l из (7.202) и (7.203):

$$|l_{\text{ад}}| - |l| = (h_{2b} - h_{2c}) + q_{1\text{-}2}\,. \tag{7.204}$$

Из рис. 7.26 очевидно, что $q_{1\text{-}2}$ равно площади под линией *1-2c* в *T*, *s*-диаграмме (понятно, что в этом процессе $q_{1\text{-}2} < 0$), а разность ($|l_{\text{ад}}| - |l|$) изображается в этой диаграмме площадью *1-2c-2b-1*. Отсюда особенно отчетливо видно, что чем больше теплоты отводится от газа в процессе сжатия, т.е. чем ближе политропа сжатия *1-2c* к изотерме *1-2a*, тем меньшую работу надо затратить на сжатие газа (по сравнению с работой в случае адиабатного сжатия).

Следует отметить одно важное обстоятельство. Уравнения (7.198), (7.199) для l и (7.201) для $q_{1\text{-}2}$ выведены нами для обратимого процесса сжатия газа [(7.198) применимо к реальным, а (7.199) — только к идеальным газам]. Между тем реальный процесс сжатия газа в компрессоре сопровождается неизбежными, бóльшими или меньшими (в зависимости от свойств данного газа и конструкции конкретного компрессора) потерями энергии на трение, превращающейся в теплоту (обозначим ее $q_{\text{тр}}$). Отсюда следует, что в реальном компрессоре, сжимающем газ от давления p_1 до давления p_2, техническая работа цикла будет больше работы, определяемой по уравнению (7.198), на работу $l_{\text{тр}}$, необходимую для преодоления трения в компрессоре. Понятно, что вся эта работа перейдет в теплоту ($l_{\text{тр}} = q_{\text{тр}}$), которую нужно будет отвести от газа.

Для сжатия газа в реальном компрессоре (при наличии трения) уравнение (7.203) должно быть записано в следующем виде:

$$l_{\text{реальн}} = -(h_2 - h_1 - q_{1\text{-}2} - q_{\text{тр}})\,, \tag{7.205}$$

где

$$l_{\text{реальн}} = l + l_{\text{тр}} \tag{7.206}$$

— сумма технической работы цикла и работы, затрачиваемой на преодоление трения.

Многоступенчатые компрессоры. Иногда требуется получить в компрессоре высокое значение давления сжатого газа p_2 при сравнительно небольшом p_1, т.е. создать компрессор с большим значением отношения давлений p_2/p_1. Если величина p_2/p_1 достаточно велика, то даже при весьма совершенном охлаждении стенок цилиндра температура газа в конце процесса сжатия T_2 зачастую получается недопустимо большой. Для того чтобы преодолеть эту трудность, используют так называемые многоступенчатые компрессоры, в кото-

[1)] Заметим, что уравнение справедливо и для реальных, и для идеальных газов.

рых процесс сжатия осуществляется последовательно в нескольких охлаждаемых цилиндрах (рис. 7.27, I—III), причем важной особенностью этой схемы компрессора является то, что газ, выходящий из одного цилиндра, охлаждается в специальном теплообменнике (холодильнике) и только после этого поступает в следующий цилиндр. Теплообменник с развитыми поверхностями охлаждения обеспечивает несравненно более эффективный отвод теплоты, чем водяная рубашка цилиндра компрессора. Эти теплообменники-холодильники позволяют снизить температуру газа после ступени компрессора практически до температуры на входе в компрессор T_1.

Индикаторная диаграмма трехступенчатого компрессора изображена на рис. 7.28. В первой ступени компрессора газ сжимается от давления p_I до давления p_{II} (сжатие идет по политропе *1-a*). Затем, выйдя из цилиндра первой ступени, газ по изобаре p_{II} = const охлаждается в холодильнике I (см. рис. 7.27) до исходной температуры T_1 (точка *b*, так же как и точка *1*, лежит на изотерме *1-b-d-e*, соответствующей температуре T_1 = const). После этого газ поступает в цилиндр второй ступени, где по политропе *b-c* сжимается до давления p_{III}. Далее следует охлаждение по изобаре p_{III} = const в холодильнике II (см. рис. 7.27) до температуры T_1. Затем газ с параметрами p_{III} и T_1 поступает в цилиндр третьей ступени, где по политропе *d-2* сжимается до нужного давления p_2.

Из индикаторной диаграммы, приведенной на рис. 7.28, видно, что использование многоступенчатого компрессора вместо одноступенчатого для одной и той же величины p_2/p_1 обеспечивает, помимо меньшей температуры сжатого газа, существенный выигрыш в технической работе цикла; этот выигрыш в работе l равен площади *a-f-2-d-c-b-a* (на рис. 7.28 заштрихована).

При рассмотрении принципа работы многоступенчатого компрессора, естественно, возникает вопрос: каким образом распределить между отдельными ступенями компрессора общее отношение давлений p_2/p_1? При решении этой задачи исходят из следующего условия: распределение перепада давления между ступенями должно быть таким, чтобы суммарная техническая работа цикла всего компрессора была минимальной. Как показывает анализ, для компрессора с числом ступеней m этому условию отвечает отношение давлений на ступени

$$\frac{p_{\text{вых.ст}}}{p_{\text{вх.ст}}} = \sqrt[m]{\frac{p_2}{p_1}}\,, \tag{7.207}$$

одинаковое для всех ступеней компрессора.

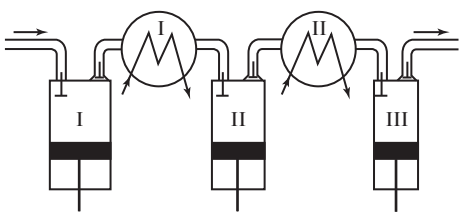


Рис. 7.27

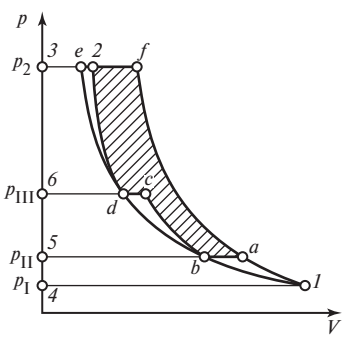


Рис. 7.28

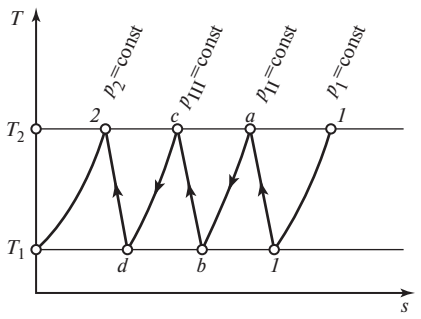


Рис. 7.29

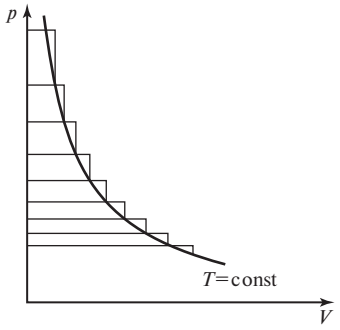


Рис. 7.30

Отсюда следует, что если температуры газа на входе в каждую ступень компрессора одинаковы и равны T_1, то в соответствии с уравнением (7.201) количества теплоты q, отводимой в каждой ступени компрессора, одинаковы; следовательно, одинаковы и количества теплоты, отводимой в холодильниках между ступенями.

Наконец, из уравнения (7.80) очевидно, что перепады температур в этом случае будут одинаковы для всех ступеней компрессора.

В T, s-диаграмме процесс сжатия в многоступенчатом компрессоре изображен на рис. 7.29.

Если число ступеней компрессора сделать весьма большим, то в индикаторной диаграмме процесс сжатия будет близок к изотермическому (рис. 7.30). Вопрос о выборе числа ступеней, обеспечивающих заданное сжатие газа, решается на основе не столько термодинамических, сколько общих технических и технико-экономических соображений.

До сих пор мы рассматривали идеализированные индикаторные диаграммы поршневого компрессора, несколько отличающиеся от реальных индикаторных диаграмм. Это отличие состоит в следующем.

По конструкционным соображениям поршень в цилиндре компрессора при выталкивании газа не подходит вплотную к левой стенке цилиндра (см. рис. 7.21). Поэтому в цилиндре существует так называемое вредное пространство; величина вредного пространства может составлять до 10 % рабочего объема цилиндра. Очевидно, что из-за наличия вредного пространства не весь газ выходит из цилиндра в процессе выталкивания — в цилиндре остается газ, заполняющий вредное пространство цилиндра при давлении p_2 (на реальной индикаторной диаграмме, которая представлена на рис. 7.31, вредное пространство соответствует объему V_3). При обратном ходе поршня давление газа во вредном пространстве будет постепенно уменьшаться (кривая *3—4* на рис. 7.31), и всасывающий клапан цилиндра откроется лишь тогда, когда давление во вредном пространстве станет несколько меньше, чем p_1. Вследствие гидравлического сопротивления всасывающий клапан откроется только тогда, когда давление в цилиндре станет меньше давления в резервуаре низкого давления, а нагнетательный клапан — когда давление в цилиндре станет больше, чем давление в резервуаре высокого давления. Наличие вредного пространства в цилиндре компрессора снижает производительность компрессора — оно приводит к уменьшению количества газа, засасываемого поршнем за один цикл.

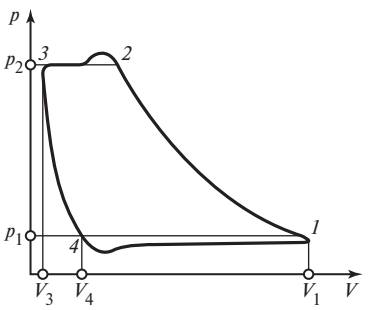


Рис. 7.31

Вместе с тем следует отметить, что техническая работа цикла, затрачиваемая на сжатие 1 кг газа, при наличии вредного пространства остается той же, что и при его отсутствии. В самом деле, как видно из индикаторной диаграммы (см. рис. 7.31), в политропном процессе *1-2* работа затрачивается на сжатие газа, занимающего в начале процесса сжатия объем V_1, от давления p_1 до давления p_2. В то же время в политропном процессе *3-4* сжатый газ, заключенный во вредном пространстве цилиндра и расширяющийся от давления p_2 до давления p_1, производит работу; в этом процессе принимает участие количество газа, занимающее при давлении p_1 объем V_4. Отсюда следует, что техническая работа цикла компрессора при наличии вредного пространства (обозначим эту работу L^*) с учетом (7.198) может быть представлена следующим образом:

$$L^* = -\frac{n}{n-1}\, p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] + \frac{n}{n-1} p_1 V_4 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right], \qquad (7.208)$$

откуда

$$L^* = -\frac{n}{n-1}\, p_1 (V_1 - V_4) \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]. \qquad (7.209)$$

Поскольку $(V_1 — V_4)$ — объем рабочего пространства цилиндра, масса засасываемого (и, следовательно, выталкиваемого в резервуар высокого давления) газа G^* равна:

$$G^* = \frac{p_1 (V_1 - V_4)}{R T_1}. \qquad (7.210)$$

Выразив отсюда величину $p_1(V_1 - V_4)$ и подставив ее в (7.209), получим:

$$L^* = -\frac{n}{n-1}\, R T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] G^*,$$

откуда для 1 кг газа следует соотношение, совпадающее с (7.199).

Как и во всякой реальной машине, в реальном компрессоре работа, затрачиваемая на сжатие газа, оказывается большей, чем техническая работа цикла компрессора, определяемая уравнением (7.198), полученным нами для идеализированного компрессора без учета многих факторов, таких как трение между поршнем и цилиндром, штоком и сальником, некоторая неплотность клапанов поршня, сальников, нагрев всасываемого газа от стенок цилиндра, нагревающихся при сжатии, уже упомянутые нами потери на дросселирование в клапанах и т.д.

Поэтому расчет реальных компрессоров ведется с использованием различных коэффициентов, учитывающих степень несовершенства различных узлов компрессора. Детальное рассмотрение расчета реальных компрессоров выходит за пределы настоящей книги.

Нетрудно понять, что описание процессов в ротационных компрессорах по существу ничем не отличается от описания процессов в поршневых компрессорах.

Несмотря на кажущиеся большие отличия принципа действия компрессоров динамического сжатия (центробежных и осевых) от принципа действия поршневых компрессоров, соответствующий анализ показывает, что процессы в компрессорах динамического сжатия характеризуются теми же термодинамическими соотношениями, что и процессы в поршневом компрессоре.

Чтобы убедиться в этом, уравнение первого закона термодинамики для потока (2.77)

$$q_{1\text{-}2} = (h_2 - h_1) + \frac{(w_2^2 - w_1^2)}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}}$$

запишем для процесса течения газа в центробежном компрессоре (без трения). Индексом 1 обозначим состояние газа во входном, индексом 2 — в выходном патрубках компрессора. Разностью $z_2 - z_1$ можно пренебречь вследствие ее малости. Далее, можно положить $w_1 \approx w_2 \approx 0$ — скорости газа на входе в рабочие лопатки диска компрессора w_1 и на выходе из диффузора w_2 действительно весьма малы. Применительно к процессу сжатия газа в компрессоре фигурирующая в (2.77) величина $l_{\text{техн}}$ представляет собой техническую работу сжатия газа в цикле компрессора, определяемую уравнением (7.196а). Обозначим ее, как и ранее, через l. С учетом этих оговорок получаем из (2.77):

$$q_{1\text{-}2} = (h_2 - h_1) + l.$$

В этом уравнении $q_{1\text{-}2}$ — теплота, отводимая от газа в процессе его сжатия. Учитывая, что $q_{1\text{-}2} < 0$ (теплота отводится), получаем $l = -(h_2 - h_1 - q_{1\text{-}2})$, что совпадает с уравнением (7.203) для поршневого компрессора. Отсюда видно, что процесс сжатия в центробежном компрессоре действительна описывается теми же уравнениями, которые применяются для описания сжатия в поршневом компрессоре.

Эжектор. В заключение следует упомянуть о так называемом *струйном компрессоре* или *эжекторе*. Эжектором называют устройство для сжатия и перемещения газов, паров, а также жидкостей. Принцип действия эжектора основан на передаче энергии одной среды, движущейся с высокой скоростью (рабочая среда), другой (подсасываемая среда). Сжатие и перемещение подсасываемой среды достигаются посредством передачи ей части кинетической энергии рабочей среды в процессе их смешения. Принципиальная схема эжектора изображена на рис. 7.32. Рабочая среда (газ или пар высокого давления) расширяется в сопле *1* и поступает в камеру смешения *2*. Сюда же поступает из всасывающей камеры *3* подлежащая сжатию подсасываемая среда (газ или пар низкого давления). Из камеры смешения смесь этих двух сред поступает в диффузор *4*, в котором кинетическая энергия струи переходит в потенциальную энергию с повышением давления.

Очевидно, что процесс смешения в эжекторе представляет собой одну из разновидностей процессов смешения, рассмотренных ранее в § 7.8, — смешение в потоке. Следует отметить необратимый характер процесса смешения в эжекторе — часть кинетической энергии рабочей струи расходуется на гидродинамические потери: эта особенность работы эжектора и определяет его низкую экономичность, которая иногда окупается чрезвычайной простотой устройства эжектора.

Принципиальное различие процессов в эжекторе и в компрессоре состоит в том, что сжатие газа или пара в эжекторе осуществляется не внешним источником механической работы, а рабочей средой, которая смешивается с подсасываемой средой.

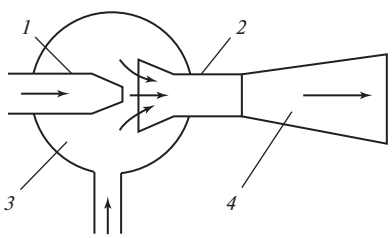


Рис. 7.32

По виду рабочей и подсасываемой сред эжекторы подразделяются на различные типы: газо-газовые, парогазовые, жидкостно-газовые, жидкостно-жидкостные, парожидкостные (парожидкостный эжектор обычно называют инжектором). Рабочая и подсасываемая среды могут быть как одним и тем же веществом, так и разными веществами.

Глава восьмая

ПРОЦЕССЫ ТЕЧЕНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

8.1. Основные уравнения процессов течения

В гл. 2 было сформулировано уравнение первого закона термодинамики для потока, имеющее следующий вид [см. формулу (2.77)]:

$$q_{1\text{-}2} = (h_2 - h_1) + \frac{(w_2^2 - w_1^2)}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}},$$

или в дифференциальной форме [см. (2.78)]

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h + w\mathrm{d}w + g\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}} + \mathrm{d}l_{\text{тр}}.$$

С учетом того, что подводимая к потоку теплота q складывается из теплоты $q_{\text{внеш}}$, поступающей извне, и теплоты трения $q_{\text{тр}}$

$$q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{тр}},$$

приведенные уравнения могут быть представлены в следующем виде:

$$q_{\text{внеш }1\text{-}2} = (h_2 - h_1) + \frac{(w_2^2 - w_1^2)}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} \qquad (8.1)$$

и (2.81б):

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = \mathrm{d}h + w\mathrm{d}w + g\mathrm{d}z + \mathrm{d}l_{\text{техн}}.$$

Эти уравнения справедливы и при наличии, и при отсутствии вязкого трения на стенках канала.

Если рассматриваемый участок потока находится на одном геометрическом уровне, то $\mathrm{d}z = 0$; если поток не производит технической работы и эта работа не подводится к нему, $\mathrm{d}l_{\text{техн}} = 0$. Именно этот частный случай движения потока мы будем рассматривать в настоящем параграфе. Очевидно, что для этого случая уравнение (2.81б) приобретает следующий вид:

$$\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = \mathrm{d}h + w\mathrm{d}w. \qquad (8.2)$$

Это уравнение показывает, что теплота $q_{\text{внеш}}$, подводимая к потоку или отводимая от него, расходуется на изменение энтальпии жидкости или газа h и на изменение скорости движения жидкости или газа w.

Для подавляющего большинства технически важных задач наибольший интерес представляет рассмотрение случая адиабатного течения, т.е. течения без подвода теплоты извне и отвода ее. Поэтому всюду ниже мы будем рассматривать в основном только адиабатное течение.

В дальнейшем мы будем изучать закономерности обратимого адиабатного потока, т.е. течения без трения (или, как говорят, *идеального течения*), а затем рассмотрим вопрос об учете необратимости потока, обусловленной трением.

Представление о течении без трения, разумеется, является идеализацией свойств жидкости, ибо все жидкости обладают большей или меньшей вязкостью. Поэтому *абсолютно невязкую жидкость принято называть идеальной*. Представление об идеальной жидкости оказывается весьма полезным при анализе процессов течения.

Для адиабатного потока ($\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = 0$) уравнение (8.2) можно записать в виде

$$\mathrm{d}h + w\mathrm{d}w = 0. \qquad (8.3)$$

Из (8.3) видно, что если адиабатный поток ускоряется ($\mathrm{d}w > 0$), то его энтальпия уменьшается ($\mathrm{d}h < 0$), и наоборот. Иными словами, ускорение адиабатного потока происходит за счет уменьшения его энтальпии.

Рассмотрим один практически важный случай обратимого (т.е. при отсутствии трения) адиабатного течения. Уравнение первого закона термодинамики для потока запишем в виде

$$q_{1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}} + l_{\text{тр}},$$

или, что то же самое, с учетом (2.79) — в виде

$$q_{\text{внеш } 1\text{-}2} = (u_2 - u_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + l_{\text{техн}}. \qquad (8.4)$$

Для адиабатного течения ($q_{\text{внеш } 1\text{-}2} = 0$) при отсутствии технической работы ($l_{\text{техн}} = 0$) получаем:

$$u_1 + p_1 v_1 + \frac{w_1^2}{2} + g z_1 = u_2 + p_2 v_2 + \frac{w_2^2}{2} + g z_2. \qquad (8.5)$$

Если жидкость несжимаема, то $v_1 = v_2 = v$ и $\mathrm{d}v = 0$.

Из общего уравнения первого закона термодинамики (2.36)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v$$

следует, что для обратимого адиабатного течения (когда не только $q_{\text{внеш}} = 0$, но и $q_{\text{тр}} = 0$ и, следовательно, $q = 0$)

$$p\mathrm{d}v = -\mathrm{d}u. \qquad (8.6)$$

Отсюда следует, что для несжимаемой жидкости $\mathrm{d}u = 0$, т.е. $u_1 = u_2$, и уравнение (8.5) приобретает вид:

$$p_1 v + \frac{w_1^2}{2} + g z_1 = p_2 v + \frac{w_2^2}{2} + g z_2. \qquad (8.7)$$

С учетом того, что $v = 1/\rho$, где ρ — плотность, получаем:

$$p_1 + \frac{\rho w_1^2}{2} + \rho g z_1 = p_2 + \frac{\rho w_2^2}{2} + \rho g z_2. \qquad (8.7а)$$

Уравнение (8.7а), представляющее собой запись первого закона термодинамики для обратимого адиабатного потока несжимаемой жидкости, носит название *уравнения Бернулли*. Это уравнение давно известно в гидродинамике, где оно выводится из законов Ньютона. Уравнение Бернулли имеет большое практическое значение, так как все жидкости при невысоких давлениях (а в некоторых случаях и газы) можно считать практически несжимаемыми.

Если $z_1 = z_2$, то уравнение (8.7а) может быть записано следующим образом:

$$p_1 + \frac{\rho w_1^2}{2} = p_2 + \frac{\rho w_2^2}{2}. \qquad (8.7б)$$

Комплекс $\frac{\rho w^2}{2}$ носит название *динамического давления (напора)* в отличие от величины p, называемой иногда *статическим* давлением. Сумму статического и динамического давлений называют *полным давлением*. Уравнение (8.7б) показывает, что в обратимом адиабатном потоке несжимаемой[1)] жидкости при h = const полное давление постоянно по длине потока. Статическое давление — это давление, которое показывает манометр, движущийся вместе с потоком. При торможении потока ($w = 0$) статическое давление становится равным полному давлению.

[1)] Если разница между p_1 и p_2 не слишком велика, так что значения v_1 и v_2 близки между собой, то уравнение (8.7б) можно с известным приближением применять и для сжимаемой среды. Тогда ρ — это средняя плотность жидкости в рассматриваемом интервале статических давлений.

Интегрируя уравнение (8.3) между двумя точками потока, получаем:

$$h_1 - h_2 = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2}, \tag{8.8}$$

откуда

$$w_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2) + w_1^2}\ . \tag{8.9}$$

Уравнение (8.9) показывает, как определить скорость адиабатного потока в точке *2* (рис. 8.1), если известна скорость в точке *1* и разность (или, как иногда говорят, перепад) энтальпий в точках *1* и *2*. Так же как и исходное уравнение (8.3), это уравнение справедливо и для обратимого адиабатного течения, и для адиабатного течения с трением.

Для нахождения перепада энтальпий $h_1 - h_2$ очень удобно пользоваться h, s-диаграммой [1]. Зная параметры состояния газа (жидкости) в точке *1* и хотя бы один параметр в точке *2* (например, давление p_2), нетрудно найти значение h_2: если рассматривается обратимый адиабатный поток, то очевидно, что точки *1* и *2* лежат на изоэнтропе s = const, которая в h, s-диаграмме изображается вертикальной прямой. Пересечение изоэнтропы s = const с изобарой p_2 = const дает точку *2* (см. рис. 8.1).

К решению задачи об определении скорости потока в точке *2* по известным значениям термических параметров состояния и скорости в точке *1* и давления в точке *2* можно подойти и другим путем.

Напомним, что, как показано в гл. 2, для течения [2] без трения при $l_{\text{техн}} = 0$ и $\mathrm{d}z = 0$ справедливо уравнение (2.86)

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p.$$

Из этого уравнения следует, что если давление по движению потока падает ($\mathrm{d}p < 0$), то скорость потока возрастает ($\mathrm{d}w > 0$), и наоборот. Интегрируя уравнение (2.86), имеем:

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = -\int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p, \tag{8.10}$$

или, что то же самое,

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p. \tag{8.10а}$$

Отсюда

$$w_2 = \sqrt{2\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p + w_1^2}\ . \tag{8.11}$$

Уравнение (8.11), так же как и уравнение (8.9), позволяет определить скорость потока в точке *2* по известной скорости в точке *1*, если известно значение

[1] h, s-диаграмма была предложена Р. Молье главным образом для упрощения расчетов перепада энтальпий при расчете паровых турбин и других аппаратов.

[2] Не только адиабатного, но и любого другого.

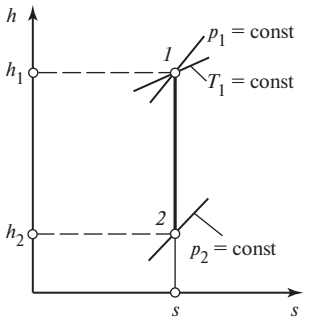


Рис. 8.1

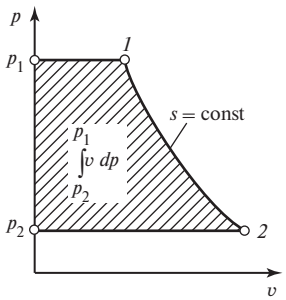


Рис. 8.2

интеграла $\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p$. Следует подчеркнуть, что уравнение (8.11) в общем виде справедливо не только для обратимого адиабатного течения, но и для любого другого течения без трения; в самом деле, это уравнение получено из соотношения (2.86), при выводе которого не делалось каких-либо предположений о характере процесса, за исключением предположения об отсутствии трения (в частности, мы не считали, что $\mathrm{d}q_{\text{внеш}} = 0$). Что же касается индивидуальных особенностей того или иного процесса течения, то они будут использоваться при вычислении интеграла $\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p$ для различных процессов, например изотермического, политропного и т.д. Характер зависимости $v(p)$ будет различным, и, следовательно, различными будут значения этого интеграла. В частности, для интересующего нас случая обратимого адиабатного течения точки *1* и *2* лежат на изоэнтропе, и этот интеграл представляет собой площадь в p, v-диаграмме, ограниченную изоэнтропой и изобарами p_1 и p_2 (рис. 8.2).

Для реальных газов и жидкостей этот интеграл вычисляется по экспериментальным p, v, T-данным численными методами, а для идеальных газов — по уравнению адиабаты.

Относительно величины $\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p$ необходимо сказать следующее. Величина работы, расходуемой на увеличение кинетической энергии потока [без трения, при $\mathrm{d}z = 0$ и $\mathrm{d}l_{\text{техн}} = 0$, см. (8.10а)],

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p,$$

представляет собой разность работы расширения потока $\int_{v_1}^{v_2} p\,\mathrm{d}v$ и работы проталкивания $(p_2v_2 - p_1v_1)$.

В самом деле, из соотношения

$$v\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}(pv) - p\,\mathrm{d}v$$

следует, что

$$\int_{p_1}^{p_2} \upsilon \mathrm{d}p = (p_2\upsilon_2 - p_1\upsilon_1) - \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} p\mathrm{d}\upsilon\,, \tag{8.12}$$

откуда

$$\int_{p_2}^{p_1} \upsilon \mathrm{d}p = \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} p\mathrm{d}\upsilon - (p_2\upsilon_2 - p_1\upsilon_1)\,. \tag{8.13}$$

Следует подчеркнуть, что для различных термодинамических процессов, протекающих в интервале давлений от p_1 до p_2, величина и знак разности $(p_2\upsilon_2 - p_1\upsilon_1)$ различны. Нетрудно показать, что для процессов с показателем политропы $n < 1$ эта разность будет положительна, для процессов с $n > 1$ (в том числе и для адиабатного процесса) — отрицательна.

Величину $\int_{p_2}^{p_1} \upsilon \mathrm{d}p$ иногда называют *располагаемой работой*. Смысл этого термина ясен — ведь, как видно из (8.10), эта величина равна приросту кинетической энергии потока, который может быть превращен в работу.

В заключение найдем соотношения, связывающие между собой перепад энтальпий $h_1 - h_2$ на участке потока между точками *1* и *2* и располагаемую работу $\int_{p_2}^{p_1} \upsilon \mathrm{d}p$.

Из уравнения первого закона термодинамики в форме (2.57)

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}h - \upsilon \mathrm{d}p$$

получаем, что для обратимого адиабатного потока ($q_{\text{внеш}} = 0$, $q_{\text{тр}} = 0$ и, таким образом, $q = q_{\text{внеш}} + q_{\text{тр}} = 0$)

$$\mathrm{d}h = \upsilon \mathrm{d}p \tag{8.14}$$

и, следовательно,

$$h_1 - h_2 = \int_{p_2}^{p_1} \upsilon \mathrm{d}p\,. \tag{8.15}$$

8.2. Скорость звука

Как известно, *скоростью звука называют скорость распространения в среде малых возмущений* (малыми называются такие возмущения среды, в которых местное изменение давления среды в точке возмущения, т.е. амплитуда давления, пренебрежимо мало по сравнению с общим давлением).

Выясним, как связана скорость звука в данной среде с термодинамическими параметрами этой среды. Для этого рассмотрим процесс распространения слабого возмущения в сжимаемой среде. Пусть в трубу, в которой находится неподвижная сжимаемая среда (газ или жидкость, имеющие давление p и плотность ρ), вводится поршень (рис. 8.3). В некоторый момент времени этот поршень начинает двигаться со скоростью $\mathrm{d}w$. Поскольку рассматриваемый газ сжимаем, он не будет сразу же перемещаться по трубе со скоростью поршня (как это было бы, если бы вместо газа поршень проталкивал, например, помещенный в трубу металлический цилиндр). В данном случае слой газа, непосредственно прилегающего к поршню, сжима-

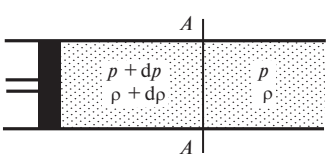


Рис. 8.3

ется и давление газа в этом слое несколько повышается до величины $p + \mathrm{d}p$; затем сжимается слой газа, прилегающий к первому слою, и т.д. Иными словами, в газе распространяется так называемая слабая волна сжатия, которую можно представить себе в виде перемещающегося вдоль газа сечения AA (см. рис. 8.3), перед которым газ неподвижен и имеет давление p и плотность ρ (невозмущенная область); позади этого сечения газ, движущийся со скоростью $\mathrm{d}w$, имеет давление $p + \mathrm{d}p$ и плотность $\rho + \mathrm{d}\rho$ (возмущенная область). Скорость перемещения этого сечения вдоль газа, т.е. скорость распространения рассматриваемого нами слабого возмущения, обозначим через a. За время $\mathrm{d}\tau$ сечение AA, отделяющее невозмущенную область от возмущенной, переместится на расстояние $a\mathrm{d}\tau$. Масса невозмущенного газа $\mathrm{d}M_{\text{н}}$, которая будет захвачена этим сечением за время $\mathrm{d}\tau$, будет, очевидно, равна:

$$\mathrm{d}M_{\text{н}} = \rho\Sigma \cdot a\mathrm{d}\tau, \tag{8.16}$$

т.е. произведению пути, пройденного сечением AA, на площадь сечения трубы Σ и на плотность невозмущенного газа ρ. Масса возмущенного газа $\mathrm{d}M_{\text{в}}$, которую сечение AA оставит за собой за это время, будет, очевидно, равна:

$$\mathrm{d}M_{\text{в}} = (\rho + \mathrm{d}\rho)\Sigma \cdot (a - \mathrm{d}w)\mathrm{d}\tau. \tag{8.17}$$

Важно подчеркнуть, что вместо скорости a из уравнения (8.16) здесь необходимо использовать величину $(a - \mathrm{d}w)$; поскольку возмущенный газ перемещается со скоростью $\mathrm{d}w$, он стремится «догнать» сечение AA, которое перемещается относительно этого возмущенного газа со скоростью, равной $(a - \mathrm{d}w)$, а не a. Из соображений неразрывности заключенной в трубе массы газа следует, что

$$\mathrm{d}M_{\text{н}} = \mathrm{d}M_{\text{в}},$$

отсюда с учетом (8.16) и (8.17) получаем:

$$\rho a = (\rho + \mathrm{d}\rho)(a - \mathrm{d}w). \tag{8.18}$$

В этом уравнении две неизвестные величины: w и a. Для того чтобы определить интересующую нас скорость распространения слабого возмущения a, это уравнение необходимо дополнить еще одним уравнением, содержащим неизвестные w и a. В качестве такого уравнения удобно использовать известное из механики уравнение импульсов, в соответствии с которым изменение количества движения тела с массой M равно импульсу, полученному этим телом под действием силы F.

За время $\mathrm{d}\tau$ захваченная сечением AA масса невозмущенного газа $\mathrm{d}M_{\text{н}}$, определяемая уравнением (8.16), изменила свою скорость от нуля до $\mathrm{d}w$. Таким образом, изменение количества движения этой массы за время $\mathrm{d}\tau$ равно $\mathrm{d}w \cdot \mathrm{d}M_{\text{н}}$. Сила, действующая на эту массу газа, равна произведению площади поперечного сечения трубы Σ на разность давлений слева и справа от рассматриваемой массы газа, т.е. на величину $\mathrm{d}p$. Следовательно, импульс силы будет равен $\Sigma \cdot \mathrm{d}p \cdot \mathrm{d}\tau$. Упомянутое выше уравнение импульсов будет с учетом (8.16) выглядеть следующим образом:

$$\Sigma \cdot \mathrm{d}p \cdot \mathrm{d}\tau = \rho\Sigma \cdot a \cdot \mathrm{d}\tau \cdot \mathrm{d}w,$$

отсюда

$$\mathrm{d}p = \rho a \cdot \mathrm{d}w. \tag{8.19}$$

Совместно решая уравнения (8.18) и (8.19) и пренебрегая при этом бесконечно малыми величинами второго порядка, получаем:

$$\mathrm{d}p = a^2\mathrm{d}\rho. \tag{8.20}$$

Отсюда следует, что скорость распространения малых возмущений (скорость звука в среде) определяется соотношением

$$a = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}}\,. \tag{8.21}$$

Для расчета скорости звука в газах это уравнение впервые было применено в 1687 г. Ньютоном. Для того чтобы воспользоваться уравнением (8.21), нужно знать, как происходит процесс распространения звуковых волн, т.е. для каких условий следует вычислять производную $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\rho$.

Ньютон считал, что процесс распространения звука в газе происходит в изотермических условиях. Воспользовавшись уравнением Бойля—Мариотта для изотермического процесса в идеальном газе

$$p\upsilon = \text{const},$$

из которого следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{p}{\rho}, \tag{8.22}$$

Ньютон вычислил скорость звука в воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре (при этих параметрах воздух с хорошим приближением можно рассматривать как идеальный газ). Однако в прямых измерениях скорости звука в воздухе было получено значение a, примерно на 20 % превосходящее скорость, найденную Ньютоном.

Причина этих расхождений была установлена П. Лапласом, который отметил, что поскольку звуковые колебания в среде распространяются очень быстро, сколько-нибудь заметного теплообмена между зонами разрежения и сжатия звуковой волны и окружающей средой не успевает произойти, и поэтому колебания среды при распространении звуковой волны можно считать адиабатными. Поэтому производную, стоящую в уравнении (8.21), следует брать при условии s = const, т.е.

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}. \tag{8.21а}$$

Уравнение (8.21а) носит название *уравнения Лапласа*. Это уравнение позволяет по известной величине $(\partial p/\partial \rho)_s$ вычислить скорость распространения звука в среде.

> Величину a, вычисленную по уравнению Лапласа, иногда называют *термодинамической скоростью звука* или скоростью звука нулевой частоты. Дело в том, что при распространении в газе или жидкости звуковых колебаний достаточно высоких частот перестает быть справедливым предположение об изоэнтропном характере звуковых колебаний; при этих частотах скорость звука уже зависит от частоты и несколько отличается от величины a, определяемой уравнением Лапласа. Однако для широкого интервала частот, представляющих практический интерес, уравнение Лапласа дает значения a, совпадающие с экспериментально измеренными в пределах сотых долей процента.

С учетом того, что $\rho = 1/\upsilon$, запишем уравнение Лапласа (8.21а) в следующем виде:

$$a = \sqrt{-\upsilon^2\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s}, \tag{8.23}$$

где $(\partial p/\partial \upsilon)_s$ — величина, обратная адиабатной сжимаемости вещества.

Поскольку величины υ и $(\partial p/\partial \upsilon)_s$ являются функциями состояния, скорость звука a, определяемая уравнением Лапласа, также является *термодинамической функцией состояния*.

Заметим, что уравнение Лапласа справедливо для любых сжимаемых однородных сред, в том числе и для твердых тел, имеющих малую по сравнению с газами и жидкостями, но тем не менее вполне конечную сжимаемость. Так, если для водяного пара при температуре 100 °С и атмосферном давлении (98 кПа = 1 кгс/см^2) адиабатная сжимаемость равна $(\partial \upsilon/\partial p)_s = -0{,}1259 \cdot 10^{-4}$ м$^4 \cdot$ с^2/кг^2, для воды при

температуре 20 °С и том же давлении $(\partial v/\partial p)_s = -0{,}4434 \cdot 10^{-12}$ м$^4 \cdot$ с^2/кг^2, то для железа при той же температуре $(\partial v/\partial p)_s \approx -6{,}14 \cdot 10^{-16}$ м$^4 \cdot$ с^2/кг^2, а скорость звука в каждой из этих сред составляет соответственно 471, 1505 и 5130 м/с. У абсолютно несжимаемой среды

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0,$$

и скорость распространения звука в такой среде равна бесконечности.

Напомним, что ранее (§ 7.4) показатель изоэнтропы был определен нами следующим образом:

$$k = -\frac{v}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s.$$

Из (8.23) и (7.44) очевидно, что

$$a = \sqrt{kpv}\ . \qquad (8.24)$$

Уравнение (8.24) позволяет определить величину a по известным значениям давления p, удельного объема среды v и показателя изоэнтропы (адиабаты) k.

С учетом уравнения Клапейрона (1.23)

$$pv = RT$$

получаем для идеального газа:

$$a = \sqrt{kRT}\ . \qquad (8.25)$$

Отсюда следует, что для идеального газа скорость звука пропорциональна $\sqrt{T}$, причем коэффициент пропорциональности различен для разных идеальных газов (различные k и R).

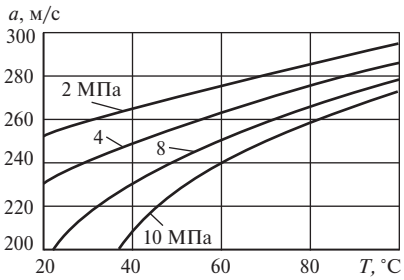


Рис. 8.4

Следует также заметить, что, поскольку [см. (1.32)]

$$R = \frac{8314}{\mu}\ \text{Дж/(кг} \cdot \text{К)},$$

где μ — относительная молекулярная масса газа, из (8.25) следует, что скорость звука в газе тем больше, чем меньше молекулярная масса этого газа.

Численные значения скорости звука в газах иллюстрируются табл. 8.1, в которой приведены подсчитанные с помощью уравнения (8.25) значения a для разных газов при температуре 20 °С.

Таблица 8.1. **Скорость звука в газах при температуре 20 °С**

Газ	μ	R, Дж/(кг · К)	k	a, м/с	Газ	μ	R, Дж/(кг · К)	k	a, м/с
Водород	2,016	4124	1,41	1305	Кислород	32,000	259,8	1,40	327
Гелий	4,003	2077	1,66	1005	Диоксид углерода	44,010	188,9	1,31	269
Водяной пар	18,016	461,4	1,33	424					
Азот	28,016	296,8	1,40	349	Фреон-12 (CCl_2F_2)	120,920	69,28	1,14	152
Воздух	28,960	287,0	1,40	343					

Подчеркнем еще раз, что уравнение (8.24) справедливо и для идеальных, и для реальных газов (в том числе и для жидкостей), и для твердых тел, тогда как уравнение (8.25) справедливо только для идеальных газов.

Как видно из уравнения (8.25), скорость звука в идеальном газе зависит для данного газа только от температуры; для реального газа скорость звука зависит не только от температуры, но и от давления. Примером такой зависимости может служить приведенный на рис. 8.4 график $a = f(p, T)$ для диоксида углерода.

8.3. Истечение из суживающихся сопл

Перейдем теперь к расчету процессов истечения газа.

Для увеличения скорости потока применяют специально спрофилированные каналы, называемые *соплами*. Сопло представляет собой канал, суживающийся в направлении движения потока [1)].

Рассмотрим процесс обратимого, т.е. без трения, адиабатного истечения газа из сопла, соединенного с газовым резервуаром большого объема (рис. 8.5). Объем резервуара предполагаем настолько большим, что истечение газа через сопло в течение рассматриваемых промежутков времени не приводит к сколько-нибудь заметному уменьшению давления газа в резервуаре. Параметры газа в резервуаре обозначим p_1, v_1 и T_1, а давление газа на выходе из сопла p_2. Будем считать, что давление газа на выходе из сопла p_2 равно давлению среды, в которую поступает газ (важность этого условия будет ясна из дальнейшего).

Скорость газа на входе в сопло обозначим w_1.

Определим скорость истечения газа из сопла w_2 по известным значениям w_1, p_1, v_1 и p_2. Эта задача может быть решена, как отмечено ранее, с помощью уравнения (8.9)

$$w_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2) + w_1^2}\ ,$$

при этом для определения перепада энтальпий $h_1 - h_2$ удобно воспользоваться h, s-диаграммой.

Можно решить эту задачу и другим способом — воспользовавшись уравнением (8.11):

$$w_2 = \sqrt{2\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p + w_1^2}\ ,$$

где интеграл $\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p$ вычисляется по экспериментальным данным по p, v-зависимости для изоэнтропы.

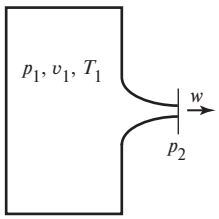


Рис. 8.5

Величина w_2 с помощью уравнения (8.11) легко может быть определена для обратимого адиабатного течения несжимаемой жидкости. Поскольку для несжимаемой жидкости $v \neq f(p)$, в уравнении (8.11) величина v может быть вынесена за знак интеграла; тогда уравнение (8.11) приобретет следующий вид:

$$w_2 = \sqrt{2v(p_1 - p_2) + w_1^2}\ . \qquad (8.26)$$

[1)] Сопла этого профиля применяются при дозвуковых скоростях течения. Форма сверхзвуковых сопл будет описана ниже.

Задача определения w_2 с помощью уравнения (8.11) легко решается также для случая истечения идеального газа. Из уравнения адиабаты (7.51) получаем:

$$v = \frac{p_1^{1/k}}{p^{1/k}}\, v_1 . \tag{8.27}$$

Подставляя это значение v в уравнение (8.11) и интегрируя его, получаем для скорости истечения газа из сопла:

$$w_2 = \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,p_1 v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] + w_1^2} . \tag{8.28}$$

Если скорость потока на входе в сопло w_1 пренебрежимо мала по сравнению с w_2, то уравнение (8.28) записывается в следующем виде:

$$w_2 = \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,p_1 v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} . \tag{8.29}$$

Как видно из этого уравнения, скорость истечения газа из сопла w тем больше, чем меньше значение отношения давлений p_2/p_1.

Расход газа через сопло G вычисляется следующим образом. Объем газа, вытекающего из сопла в единицу времени, очевидно, равен

$$V = v_2 G,$$

где v_2 — удельный объем газа в выходном сечении сопла. С другой стороны, эта же величина V может быть определена как

$$V = \Sigma \cdot w,$$

где Σ — площадь выходного сечения сопла. Отсюда следует, что

$$G = \frac{\Sigma \cdot w}{v_2} . \tag{8.30}$$

Заменяя в этом соотношении v_2 с помощью уравнения адиабаты (7.50)[1)], представляемого в виде

$$\frac{1}{v_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}} \frac{1}{v_1} , \tag{8.31}$$

получаем:

$$G = \frac{\Sigma w}{v_1}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}} . \tag{8.32}$$

Подставляя сюда значение w из уравнения (8.29), имеем:

$$G = \Sigma \cdot \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,\frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]} . \tag{8.33}$$

Полученное нами уравнение связывает между собой массовый расход идеального газа при обратимом адиабатном течении через сопло, площадь выход-

[1)] С помощью этого соотношения может быть вычислена величина v_2. Температура газа на выходе из сопла T_2 может быть вычислена из уравнения Клапейрона по известным p_2 и v_2.

ного сечения сопла Σ и величины p_1, v_1 и p_2. С помощью этого уравнения можно решить и обратную задачу — найти, какой должна быть площадь выходного сечения сопла Σ, для того чтобы обеспечить заданный расход G газа через сопло при заданных параметрах газа на входе в сопло и на выходе из него.

Анализ характера зависимости расхода G от отношения давления газа на выходе из сопла к давлению перед соплом p_2/p_1, даваемый уравнением (8.33), (обозначим эту величину ψ) показывает, что эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 8.6 (кривая *1*-*K*-0). Очевидно, что $G = 0$ при $\psi = 1$. При дальнейшем уменьшении ψ значение G начинает возрастать, достигая максимума при некотором ψ. При дальнейшем уменьшении ψ значение G в соответствии с уравнением (8.33) уменьшается, обращаясь в нуль при $\psi = 0$.

Сравнение описанной зависимости $G = f(\psi)$ с экспериментальными данными по истечению газов из сопл обнаружило любопытную картину. В интервале значений ψ от единицы до значения, соответствующего максимальному расходу, результаты расчета по уравнению (8.33) хорошо совпадают с экспериментальными данными (правая ветвь кривой на рис. 8.6). Что же касается области значений ψ между значением, соответствующим максимальному расходу, и нулем, то был обнаружен удивительный результат — уменьшение давления среды за соплом никак не влияло на расход газа через сопло; расход G оставался постоянным для всего этого интервала изменений ψ (вплоть до $\psi = 0$). Кривая зависимости $G = f(\psi)$, соответствующая реальному протеканию процесса, изображена на рис. 8.6 жирной линией. Для того чтобы объяснить это расхождение теории с экспериментом, в 1839 г. А. Сен-Венаном была выдвинута гипотеза о том, что при расширении газа в суживающемся сопле невозможно получить давление газа ниже некоторого критического давления[1)] истечения p^*, соответствующего максимальному расходу газа через сопло. Следовательно, при сколь угодно низких давлениях среды за соплом, меньших p^*, давление газа в выходном сечении суживающегося сопла остается постоянным и равным p^*. Таким образом, прямолинейная часть зависимости $G = f(\psi)$ на рис. 8.6 соответствует просто постоянному значению $p_2 = p^*$. Дальнейшие исследования показали, что эта гипотеза была правильной. Поэтому сделанное ранее заключение о том, что скорость газа на выходе из сопла w растет с уменьшением ψ, нуждается в существенном уточнении: этот рост имеет место лишь до тех пор, пока p_2 не уменьшится до p^*. Дальнейшее снижение давления за соплом не приводит к росту w.

Сказанное иллюстрируется графиком, представленным на рис. 8.7, где изображена зависимость давления в выходном сечении сопла p_2 от давления среды p_c. Как видно из графика, при $p_2 > p^*$ давление газа в выходном сечении сопла

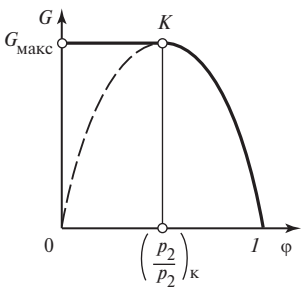


Рис. 8.6

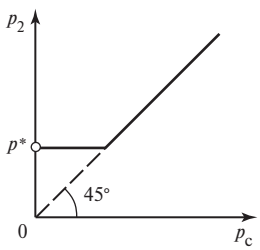


Рис. 8.7

[1)] Не смешивать с давлением в критической точке на кривой насыщения.

равно давлению среды, в которую истекает газ из сопла. При $p_c < p^*$ давление газа в выходном сечении сопла p_2 остается постоянным и равным критическому давлению p^*.

Выясним, что же происходит в сопле при снижении давления среды до p^*. С этой целью исследуем уравнение (8.33) на максимум. Величина G достигает максимума тогда, когда максимального значения достигает разность, заключенная в квадратных скобках правой части этого уравнения. Дифференцируя эту разность по ψ и приравнивая (в соответствии с правилами отыскания экстремума) полученную величину нулю, имеем:

$$\frac{2}{k}\,\psi^{\frac{2}{k}-1} - \frac{k+1}{k}\,\psi^{\frac{1}{k}} = 0\,.$$

Обозначая величину ψ для $G = G_{\text{макс}}$ (и, следовательно, для $p_2 = p^*$) через $\psi_{\text{кр}}$, получаем:

$$\psi_{\text{кр}} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \tag{8.34}$$

Это соотношение показывает, что значение критического отношения давлений $\psi_{\text{кр}} = p^*/p_1$ зависит от k, однако эта зависимость слабая: так, для $k = 1{,}4$ $\psi_{\text{кр}} = 0{,}53$, а для $k = 1{,}3$ $\psi_{\text{кр}} = 0{,}55$; таким образом, изменение ψ не слишком велико. Для разного рода оценочных расчетов можно в первом приближении пренебречь зависимостью $\psi_{\text{кр}}$ от k и считать $\psi_{\text{кр}} \approx 0{,}5$.

Несколько ранее мы получили уравнение (8.29) для расчета скорости истечения идеального газа из сопла по известным значениям p_1, v_1 и $\psi = p_2/p_1$. Для того чтобы получить из (8.29) выражение для скорости истечения газа из сопла при максимальном расходе (обозначим эту скорость w^*), нужно подставить в уравнение (8.29) полученное по уравнению (8.34) значение $\psi_{\text{кр}}$. Осуществляя эту подстановку, получаем:

$$w^* = \sqrt{2\,\frac{k}{k+1}\,p_1 v_1}\,. \tag{8.35}$$

Соответственно выражение для максимального расхода через сопло получим из (8.33) с учетом (8.34):

$$G_{\text{макс}} = \Sigma \cdot \sqrt{2\,\frac{k}{k+1}\,\frac{p_1}{v_1}\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{2}{k-1}}}\,. \tag{8.36}$$

Выразим теперь в уравнении (8.35) величины p_1 и v_1 через параметры газа в выходном сечении сопла p^* и v^*. Из уравнения адиабаты (7.51) следует, что

$$v_1 = v^*\left(\frac{p^*}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}}; \tag{8.37}$$

заменяя здесь отношение p^*/p_1 в соответствии с уравнением (8.34), получаем:

$$v_1 = v^*\left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}}. \tag{8.38}$$

Что же касается величины p_1, то она выражается через p^* с помощью того же уравнения (8.34):

$$p_1 = p^*\left(\frac{2}{k+1}\right)^{-\frac{k}{k-1}}. \tag{8.39}$$

Подставляя полученные значения v_1 и p в уравнение (8.35), имеем:

$$w^* = \sqrt{kp^*v^*}\ . \tag{8.40}$$

Как видно из сравнения полученного нами выражения для w^* с уравнением (8.24), величина w^* равна местной скорости звука[1)] в выходном сечении сопла:

$$w^* = a. \tag{8.40а}$$

Именно этим объясняются отмеченные выше «странности» в характере зависимости $G = f(\psi)$. В самом деле, как указано при выводе уравнения Лапласа для скорости звука, любое слабое возмущение, в том числе и изменение давления, распространяется в сжимаемой среде со звуковой скоростью. Если в некоторый момент времени давление газа за соплом p_2 несколько уменьшить, то волна разрежения распространится вдоль потока в направлении, противоположном направлению истечения потока; вдоль сопла установится новое распределение давлений (при том же, что и раньше, значении давления газа перед соплом p_1), и скорость истечения возрастет. При этом следует отметить, что волна разрежения будет распространяться вдоль сопла с относительной скоростью $a - w$.

Рассмотрим теперь случай, когда давление среды, в которую истекает газ, p_2 равно p^* и скорость истечения соответственно равна местной скорости звука; при дальнейшем снижении давления среды ниже p^* волна разрежения не сможет распространиться вдоль сопла, так как ее относительная скорость $a - w$ будет равна нулю вследствие того, что в этом случае $w = a$. Никакого перераспределения давления вдоль сопла не произойдет, и несмотря на то, что давление среды за соплом снизилось, скорость истечения останется прежней, равной местной скорости звука на выходе из сопла. По образному выражению О. Рейнольдса, в этом случае поток в сопле «не знает» о том, что давление за соплом снизилось. Поэтому при $0 \le \psi \le \psi_{кр}$ расход газа через сопло сохраняется постоянным, равным $G_{макс}$.

При рассмотрении течения газа через сопло, естественно, возникает вопрос: из каких соображений и как выбирается форма сопла, т.е. площади входного и выходного сечений, длина сопла, его профиль? Давления на входе в сопло p_1 и в среде за соплом p_c обычно бывают заданы заранее. Если значение расхода газа через сопло задается, то площади входного и выходного сечений подсчитывают с помощью соотношения типа (8.30):

$$G = \frac{\Sigma_{вх} w_1}{v_1} = \frac{\Sigma_{вых} w_2}{v_2}. \tag{8.41}$$

Скорость газа на выходе из сопла подсчитывается по уравнению (8.28) в общем случае и по уравнению (8.29) для $w_1 << w_2$. Из изложенного выше следует, что длина сопла никак не фигурирует в термодинамических соотношениях, определяющих закономерности обратимого адиабатного течения через

[1)] Поскольку, как видно из (8.24), скорость звука a различна для различных значений p и v, а при адиабатном течении газа его давление и, следовательно, удельный объем изменяются вдоль сопла, скорость звука в газе будет различной для различных сечений сопла. Именно поэтому для обозначения скорости звука в газе при параметрах, соответствующих данному селению сопла, применяют выражение «*местная* скорость звука».

сопло. Отсюда следует, что при обратимом адиабатном течении безразлично, какова будет длина сопла, т.е. на каком расстоянии друг от друга будут расположены строго рассчитанные входное $\Sigma_{вх}$ и выходное $\Sigma_{вых}$ сечения сопла, соединенные между собой плавным каналом. Однако сопло, предназначенное для реального процесса истечения, имеет длину, обусловленную входным и выходным сечениями и углом конусности; последний выбирается из условий минимальных потерь на трение.

Приступая к расчету истечения идеального газа из сопла при заданных значениях p_1 и p_c, следует прежде всего сравнить отношение p_c/p_1 с величиной $\psi_{кр}$, определяемой уравнением (8.34).

Если

$$\frac{p_c}{p_1} > \psi_{кр},$$

то

$$p_2 = p_c$$

и расчет истечения следует вести по уравнениям (8.29) и (8.33).

Если

$$\frac{p_c}{p_1} = \psi_{кр},$$

то

$$p_2 = p_c = p^*$$

и для расчета следует применить уравнения (8.35) и (8.36).

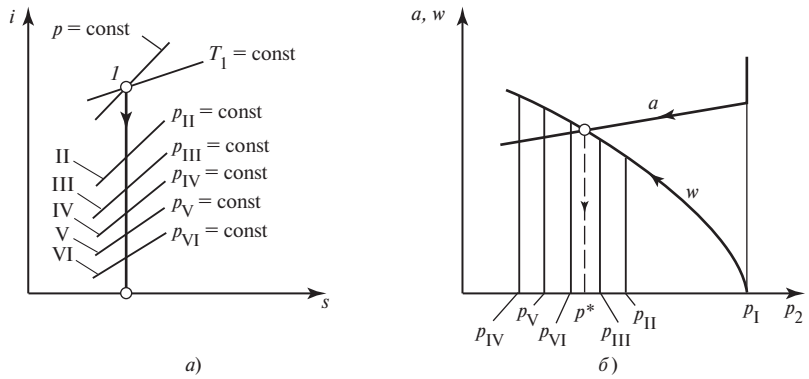
Наконец, если $p_c/p_1 < \psi_{кр}$, то $p_2 = p^* > p_c$ и расчет ведется по тем же, что и в предыдущем случае, уравнениям (8.35) и (8.36).

Расчет скорости истечения реальных газов, как уже было отмечено ранее, проводится по уравнению (8.9) или (8.11) с помощью h, s-диаграммы или p, v, T-данных, как описано выше. Площадь выходного сечения сопла подсчитывается по уравнению (8.30), которое, разумеется, справедливо для течения любых сред.

Определение p^* для обратимого адиабатного течения реального газа осуществляется следующим способом. Построим график зависимости скорости истечения из сопла w от величины p_2 при заданных параметрах газа на входе в сопло (p_1 и T_1). Напомним, что поскольку процесс течения предполагается обратимым адиабатным, то состояния реального газа, соответствующие расширению в сопле, будут располагаться в h, s-диаграмме на изоэнтропе ниже точки *1*, соответствующей параметрам газа на входе в сопло (рис. 8.8, *а*). Определяя для разных изобар $p_2 < p_1$ значения h_2 в точках пересечения этих изобар с изоэнтропой s = const с помощью уравнения (8.9), которое в случае $w_1 << w_2$ принимает вид:

$$w = \sqrt{2(h_1 - h_2)}\ , \qquad (8.42)$$

находим значения w для каждого значения p_2 (обозначим их p_{II}, p_{III}, p_{IV} и т.д.). Найденные таким образом значения w наносим на график $w = f(p_2)$, представленный на рис. 8.8, *б*; очевидно, что при $p_2 = p_1$ $w = 0$. Для состояний, соответствующих точкам пересечения каждой из изобар p_{II}, p_{III}, p_{IV} и т.д. с изоэнтропой, находим значения скорости звука a в газе. Значения a либо берутся из таблиц зависимости скорости звука от параметров состояния (такие таблицы составлены для многих веществ), либо вычисляются по уравнению Лапласа с помощью данных по адиабатной сжимаемости этого реального газа. Чем



а) *б*)

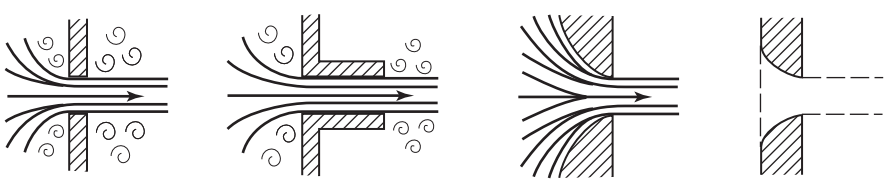
Рис. 8.8

ниже давление на изоэнтропе, тем меньше значения скорости звука в реальном газе. Наносим значения a для разных значений p_2 (p_{II}, p_{III}, p_{IV} и т.д.) на график $w = f(p_2)$. Очевидно, что точка пересечения кривых $w = f(p_2)$ и $a = \varphi(p_2)$ будет соответствовать тому давлению p_2, при котором скорость истечения реального газа из сопла (при обратимом адиабатном течении) станет равна местной скорости звука. Следовательно, давление p_2 и будет критическим давлением истечения p^*.

Такие параметры реального газа на выходе из сопла, как удельный объем, температура и др., могут быть найдены из h, s-диаграммы, поскольку положение точки *2* в диаграмме известно (см. рис. 8.1).

Может возникнуть вопрос: почему для увеличения кинетической энергии потока применяются специальные аппараты — сопла? Почему нельзя использовать истечение газа, например, просто из отверстия в стенке резервуара высокого давления или из присоединенной к этому отверстию трубы постоянного сечения, рассчитывая сечения отверстия или трубы по уравнению (8.33)? Ведь, как мы уже отмечали, в термодинамических соотношениях, описывающих процесс истечения, фигурирует только одна геометрическая характеристика канала — площадь выходного сечения канала $\Sigma_{вых}$ (для случая $w_1 << w_2$).

Конструкции реальных аппаратов, используемых для превращения энергии сжатого газа в кинетическую энергию потока, стремятся выполнить таким образом, чтобы свести к минимуму необратимые потери на трение. При истечении газа из отверстия за острыми кромками этого отверстия и перед ними образуются многочисленные завихрения газового потока, что вызывает значительную потерю энергии потока (рис. 8.9, *а*). Несколько меньшие, но все же значительные потери энергии потока имеют место при истечении не непосредственно из отверстия, а из трубы постоянного сечения, соединенной с этим отверстием (рис. 8.9, *б*). Поэтому вместо истечения из отверстия применяют истечение из сопла — канала, сечение которого



а) *б*) *в*) *г*)

Рис. 8.9

плавно изменяется по длине (рис. 8.9, *в*). Для уменьшения гидравлического сопротивления внутреннюю поверхность сопла тщательно обрабатывают.

Суживающееся сопло можно рассматривать как трубу, входной участок которой выполнен сглаженным, без острых кромок, а участок постоянного сечения сведен к минимуму (рис. 8.9, *г*) — ведь, как видно из уравнения (8.30), при адиабатном течении газа без трения и постоянном сечении трубы[1)] скорость газа остается неизменной.

8.4. Переход через скорость звука. Сопло Лаваля

Рассмотрим теперь некоторые общие закономерности течения в каналах.

При течении газа (жидкости) в канале для любого сечения канала справедливо уравнение

$$G = \frac{\Sigma \cdot w}{\upsilon}, \tag{8.43}$$

где G — постоянный массовый расход газа; Σ — площадь сечения канала; w — скорость газа и υ — удельный объем газа в данном сечении канала [ранее это уравнение было применено к выходному сечению сопла, см. (8.30)].

Из соображений неразрывности потока очевидно, что при стационарном режиме течения расход газа (жидкости) одинаков в любом сечении потока, т.е.

$$\frac{\Sigma \cdot w}{\upsilon} = \text{const}. \tag{8.44}$$

Это уравнение называют в гидродинамике уравнением неразрывности. Логарифмируя последнее уравнение, получаем:

$$\ln \Sigma + \ln w - \ln \upsilon = \text{const}; \tag{8.45}$$

дифференцируя соотношение (8.45), имеем:

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} = \frac{\mathrm{d}\upsilon}{\upsilon} - \frac{\mathrm{d}w}{w}. \tag{8.46}$$

Это — уравнение неразрывности в дифференциальной форме.

Уравнение (2.86), справедливое для течения без трения при $l_{\text{техн}} = 0$ и $\mathrm{d}z = 0$,

$$w\,\mathrm{d}w = -\upsilon\,\mathrm{d}p,$$

запишем в виде

$$\frac{\mathrm{d}w}{w} = -\frac{\upsilon}{w^3}\,\mathrm{d}p. \tag{8.47}$$

Для обратимого адиабатного (s = const) течения в соответствии с уравнением (7.44)

$$\frac{\mathrm{d}\upsilon}{\upsilon} = -\frac{\mathrm{d}p}{kp}. \tag{8.48}$$

Подставляя (8.47) и (8.48) в (8.46), получаем:

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} = \frac{kp\upsilon - w^2}{kpw^2}\,\mathrm{d}p. \tag{8.49}$$

С учетом (8.24) это уравнение преобразуется к виду

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} = \frac{a^2 - w^2}{kpw^2}\,\mathrm{d}p \tag{8.50}$$

[1)] Если трение отсутствует и $l_{\text{техн}} = 0$, то при адиабатном течении в трубе постоянного сечения давление газа и, следовательно, его удельный объем не изменяются вдоль трубы.

или, что то же самое,

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} = \frac{1}{kp}\left(\frac{1}{\mathrm{M}^2} - 1\right)\mathrm{d}p, \tag{8.50a}$$

где $\mathrm{M} = w/a$ — так называемое число Маха [1)] (отношение скорости течения к местной скорости звука). Значение $\mathrm{M} < 1$ соответствует течению с дозвуковыми скоростями ($w < a$), а $\mathrm{M} > 1$ — течению со скоростями, превышающими скорость звука ($w > a$).

Уравнение (8.50а) связывает изменение площади поперечного сечения канала (при адиабатном течении без трения и без совершения технической работы) с изменением давления в потоке и с числом Маха. Подставляя в (8.50а) выражение для $\mathrm{d}p$ из уравнения (2.86), получаем уравнение, связывающее изменение площади сечения канала с изменением скорости потока и с М:

$$(\mathrm{M}^2 - 1)\,\frac{\mathrm{d}w}{w} = \frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma}. \tag{8.51}$$

Из уравнения (8.50а) следует, что при дозвуковых скоростях течения ($\mathrm{M} < 1$) сужение канала ($\mathrm{d}\Sigma < 0$) соответствует снижению давления в потоке вдоль канала ($\mathrm{d}p < 0$), т.е. случаю обычного суживающегося сопла; уравнение (8.51) показывает, что в этом случае ($\mathrm{M} < 1$) при сужении канала, как и следовало ожидать, скорость потока увеличивается ($\mathrm{d}w > 0$).

Если же при дозвуковом течении канал расширяется ($\mathrm{d}\Sigma > 0$), то скорость потока снижается ($\mathrm{d}w < 0$), а давление в потоке вдоль канала возрастает ($\mathrm{d}p > 0$). Расширяющиеся каналы, применяемые для торможения дозвукового потока, т.е. для превращения кинетической энергии потока в потенциальную энергию сжатого газа, носят название диффузоров. Диффузоры находят широкое применение в самых различных областях техники.

Уравнения (8.50а) и (8.51) позволяют сделать важные выводы и для случая течения потока со сверхзвуковой скоростью ($\mathrm{M} > 1$).

Из этих уравнений следует, что при $\mathrm{M} > 1$ течение в расширяющемся канале ($\mathrm{d}\Sigma > 0$) происходит с уменьшением давления вдоль потока ($\mathrm{d}p < 0$) и с увеличением скорости ($\mathrm{d}w > 0$) и, наоборот, сверхзвуковой поток в суживающемся канале ($\mathrm{d}\Sigma < 0$) замедляется ($\mathrm{d}w < 0$), а его давление возрастает ($\mathrm{d}p > 0$). Таким образом, профили сопла и диффузора для сверхзвукового потока «меняются местами» — сверхзвуковое сопло представляет собой расширяющийся канал, а сверхзвуковой диффузор — суживающийся канал.

Результаты анализа уравнений (8.50а) и (8.51) систематизированы в табл. 8.2. Из этого анализа становится очевидным, как осуществить дальнейшее ускорение потока, который при $p_c \le p^*$ приобрел на выходе из суживающегося сопла звуковую скорость; для этого сопло должно быть спрофилировано таким образом, чтобы канал суживался до тех пор, пока давление в канале не станет равным критическому давлению истечения p^*; напомним, что в этом сечении скорость потока становится равной местной скорости звука. За этим сечением канал должен быть

Таблица 8.2. **Профили каналов для различных режимов течения**

Вид потока	Вид канала	
	Сопло (ускорение потока, падение давления вдоль потока)	Диффузор (торможение потока, увеличение давления вдоль потока)
Дозвуковой ($\mathrm{M} < 1$)	Суживающееся	Расширяющийся
Сверхзвуковой ($\mathrm{M} > 1$)	Расширяющееся	Суживающийся

[1)] По имени австрийского физика Э. Маха.

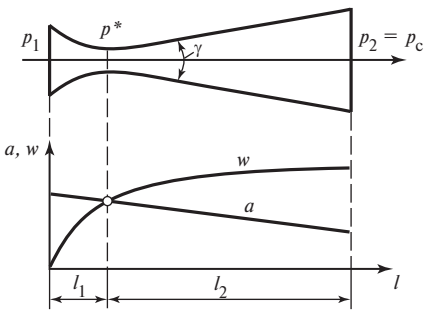


Рис. 8.10

выполнен расширяющимся. В соответствии со сказанным выше поток перейдет через скорость звука и будет продолжать ускоряться в расширяющейся части сопла. Таким образом, для ускорения потока будет использован весь перепад давления от давления на входе в сопло p_1 до давления среды $p_c < p^*$, а не только часть этого перепада от p_1 до p^*, реализуемая в суживающемся дозвуковом сопле.

Такое комбинированное сопло, состоящее из суживающейся и расширяющейся частей, впервые было применено для получения сверхзвуковых скоростей истечения газа шведским инженером К. Лавалем в 80-х годах XIX столетия, поэтому сопла такого типа называют с о п л а м и Л а в а л я .

Разрез сопла Лаваля изображен на рис. 8.10. Там же представлен график распределения скорости потока, а также местной скорости звука по длине сопла.

Расчет суживающейся части сопла Лаваля проводится так же, как и обычного суживающегося дозвукового сопла. Площадь минимального сечения сопла определяется по заданному расходу G уравнением, аналогичным уравнению (8.30):

$$\Sigma_{\text{мин}} = \frac{G v_{\text{мин}}}{a}, \tag{8.52}$$

где a — местная скорость звука.

Скорость газа на выходе из сопла Лаваля определяется приведенным ранее уравнением (8.9) или (8.42), а для идеального газа — уравнением (8.28) или (8.29).

Площадь выходного сечения сопла определяется из уравнения (8.30):

$$\Sigma_{\text{вых}} = \frac{G v_2}{w}. \tag{8.53}$$

Удельный объем газа в выходном сечении сопла v_2 для идеального газа может быть найден из уравнения адиабаты (8.27) по известным значениям p_1, v_1 и p_2:

$$v_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{k}} v_1. \tag{8.54}$$

Длина суживающейся части сопла, как и длина всякого дозвукового сопла (l_1 на рис. 8.10), по соображениям, изложенным выше, выбирается минимальной. Что же касается длины расширяющейся, сверхзвуковой части сопла, имеющей обычно коническую форму, то она выбирается такой, чтобы угол раствора сопла (γ на рис. 8.10) не превышал 11—12°; при бóльших углах раствора возникает опасность отрыва потока от стенок сопла.

Сопло Лаваля рассчитывается таким образом, чтобы давление в выходном сечении сопла p_2 было равно давлению среды p_c. Режимы работы сопла, в которых давление среды отличается от расчетного давления p_2, называются нерасчетными.

8.5. Адиабатное течение с трением

Рассмотрим процесс истечения с учетом трения газа о стенки канала. Этот случай весьма важен для практики, поскольку в реальных условиях течение газа или жидкости в каналах всегда сопровождается бóльшими или меньшими потерями энергии на преодоление трения, обусловленными вязкостью газа, шероховатостью стенок канала и т.д.

Процесс течения по-прежнему считаем происходящим адиабатно, т.е. при отсутствии теплообмена с внешней средой. Вместе с тем очевидно, что этот процесс необратим — при течении выделяется теплота трения $q_{тр}$ и энтропия потока увеличивается в соответствии с соотношением

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q_{тр}}{T}. \tag{8.55}$$

Рассмотрим, как изображается процесс истечения с трением в h, s- и T, s-диаграммах (рис. 8.11).

Если бы истечение было обратимым, без трения, то процесс изображался бы в h, s-диаграмме отрезком изоэнтропы $s_1 = s_2 = \text{const}$, заключенным между изобарами p_1 и p_2 (между точками *1* и *2*), а скорость на выходе из сопла w определялась бы значением разности энтальпий $h_1 - h_2$. Вследствие необратимых потерь при трении энтропия газа в процессе истечения возрастает и действительная адиабата отклоняется от изоэнтропы вправо (рис. 8.11, *а*)[1]. Далее, поскольку при истечении как без трения, так и с трением расширение газа в потоке происходит, естественно, до одного и того же давления p_2 на выходе из сопла, очевидно, что точка, соответствующая действительному процессу истечения с трением, будет лежать на той же изобаре, но правее точки *2* (точка *2*д относится к процессу истечения с трением), поскольку $s_{2д} > s_2$. Энтальпию газа на выходе из сопла при истечении с трением обозначим $h_{2д}$. Поскольку изобары в h, s-диаграмме имеют положительный наклон, то

$$h_{2д} > h_2, \tag{8.56}$$

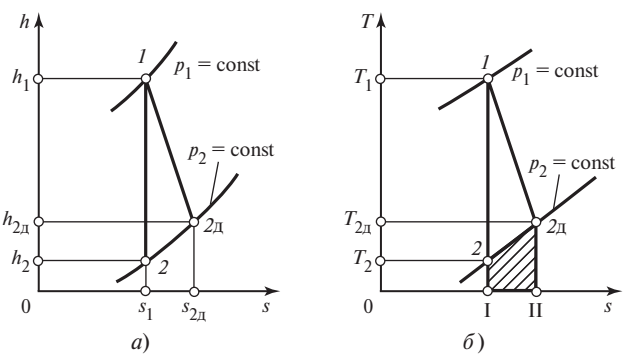
и, таким образом, в процессе истечения с трением «срабатывается» разность энтальпий $h_1 - h_{2д}$ меньшая, чем в случае обратимого течения без трения. Следовательно, и скорость газа на выходе из сопла при истечении с трением будет меньшей, чем при истечении без трения; обозначим эту скорость $w_д$. Поскольку всегда

$$w_д < w, \tag{8.57}$$

можно записать

$$w_д = \varphi w, \tag{8.58}$$

где φ — так называемый скоростной коэффициент, $\varphi < 1$. Как показывает практика, для хорошо обработанных и спрофилированных сопл, имеющих достаточно гладкую поверхность, $\varphi = 0{,}95 \div 0{,}98$.



а) *б*)

Рис. 8.11

[1] Изображение необратимой адиабаты в h, s-диаграмме является условным, поскольку, как мы уже неоднократно отмечали, в диаграммах состояния в принципе могут изображаться только кривые обратимых процессов.

Потеря энергии потока на преодоление трения (обозначим ее $\Delta E_{тр}$) может быть выражена как уменьшение кинетической энергии потока на выходе из сопла при истечении с трением по сравнению с истечением без трения:

$$\Delta E_{тр} = \frac{w^2 - w_д^2}{2}, \tag{8.59}$$

откуда с учетом (8.58) имеем:

$$\Delta E_{тр} = \frac{(1 - \varphi^2)w^2}{2}. \tag{8.60}$$

Величина $(1 - \varphi^2)$, обычно обозначаемая ξ, носит название коэффициента потери энергии:

$$\xi = 1 - \varphi^2. \tag{8.61}$$

Вводя это обозначение, записываем (8.59) в виде

$$\Delta E_{тр} = \frac{\xi w^2}{2}. \tag{8.62}$$

С другой стороны, поскольку [см. (8.42)]

$$w = \sqrt{2(h_1 - h_2)}$$

и соответственно

$$w_д = \sqrt{2(h_1 - h_{2д})}, \tag{8.63}$$

очевидно, что величина $\Delta E_{тр}$ может быть выражена следующим образом:

$$\Delta E_{тр} = h_{2д} - h_2. \tag{8.64}$$

Наконец, из (8.62) получаем с учетом (8.42):

$$\Delta E_{тр} = \xi(h_1 - h_2). \tag{8.65}$$

Приравнивая между собой правые части уравнений (8.64) и (8.65), имеем:

$$h_{2д} = h_2 + \xi(h_1 - h_2). \tag{8.66}$$

Коэффициенты φ и ξ для реальных каналов, конечно, не могут быть определены термодинамическим путем.

Процесс адиабатного истечения в T, s-диаграмме изображается следующим образом. В случае обратимого адиабатного течения состояния, соответствующие входу в сопло (точка *1*) и выходу из сопла (точка *2*), располагаются, как и в h, s-диаграмме, на изоэнтропе $s_1 = s_2 = \text{const}$ (рис. 8.11, *б*). Кривая реального адиабатного процесса истечения с трением имеет, как и в h, s-диаграмме, наклон вправо (*1-2*д). При этом очевидно, что площадь под кривой *1-2*д представляет собой не что иное, как работу на преодоление сил трения $l_{тр}$, необратимо превращающуюся в теплоту $q_{тр}$, усваиваемую газом [именно нагревом за счет теплоты трения объясняется повышение температуры газа на выходе из сопла в случае трения по сравнению со случаем обратимого течения, $T_{2д} > T_2$ (рис. 8.11, *б*)]; в самом деле, из (8.55) следует, что

$$q_{тр} = \int_{s_1}^{s_{2д}} T\mathrm{d}s; \tag{8.67}$$

этот интеграл берется по адиабате *1-2*д.

Из T, s-диаграммы видно, что площадь под отрезком изобары *2-2*д (заштрихована на рис. 8.11, *б*) представляет собой потерю кинетической энергии потока в результате трения $\Delta E_{\text{тр}}$. Действительно, поскольку точки *2* и *2*д лежат на изобаре, рассматриваемая площадь равна $\int_{s_1}^{s_{2\text{д}}} T\mathrm{d}s$; этот интеграл берется вдоль изобары $p_2 = \text{const}$.

Поскольку из уравнения

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\,\mathrm{d}p$$

следует, что в изобарном процессе ($\mathrm{d}p = 0$)

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h, \tag{8.68}$$

то, следовательно,

$$\int_{s_1}^{s_{2\text{д}}} T\mathrm{d}s = h_{2\text{д}} - h_2. \tag{8.69}$$

Из сравнения площадей I-*2*-*1*-*2*д-II-I и I-*2*-*2*д-II-I следует, что потеря кинетической энергии потока вследствие трения $\Delta E_{\text{тр}}$ представляет собой лишь часть теплоты трения. Другая часть теплоты трения, которая выражается в T, s-диаграмме площадью *1*-*2*-*2*д-*1*, усваиваясь рабочим газом, вновь превращается в работу. Таким образом, всегда

$$h_{2\text{д}} - h_2 < q_{\text{тр}}. \tag{8.70}$$

Потеря от необратимости в результате трения выражается лишь заштрихованной площадью I-*2*-*2*д-II-I. Отсюда следует, что форма кривой *1*-*2*д, условно выражающей необратимую адиабату, не имеет значения для анализа процесса истечения с трением.

Подводя итог сказанному, подчеркнем еще раз, что обратимый (т.е. при отсутствии трения) адиабатный процесс течения описывается следующими тремя основными уравнениями [соответственно (8.8), (8.10а) и (8.15)]:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = h_1 - h_2;$$

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p;$$

$$h_1 - h_2 = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p;$$

каждое из этих уравнений является следствием двух остальных.

Для адиабатного течения с трением эти уравнения преобразуются следующим образом.

Уравнение (8.8) справедливо не только для обратимого адиабатного потока, но и для адиабатного течения с трением. С учетом обозначений, принятых в этом параграфе, запишем уравнение (8.8) в следующем виде:

$$\frac{w_{2\text{д}}^2 - w_1^2}{2} = h_1 - h_{2\text{д}}. \tag{8.71}$$

Из уравнения (2.85)

$$w\,\mathrm{d}w = -v\,\mathrm{d}p - \mathrm{d}l_{\text{тр}}$$

следует, что

$$\frac{w_{2д}^2 - w_1^2}{2} = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p - l_{тр}; \tag{8.72}$$

для случая течения с трением это уравнение аналогично уравнению (8.10а), справедливому для течения без трения.

Так же как и уравнение (8.10а), уравнение (8.72) описывает процесс не только адиабатного, но и любого другого течения, поскольку исходные дифференциальные уравнения (2.86) и (2.85) получены в гл. 2 для произвольного течения. Характер течения проявляется в этих уравнениях в том, что вдоль кривой какого процесса вычисляется интеграл располагаемой работы.

Для адиабатного потока при наличии трения ($q_{внеш} = 0$, $q = q_{тр}$) имеем из (2.57):

$$\mathrm{d}h = v\,\mathrm{d}p + \mathrm{d}q_{тр}, \tag{8.73}$$

отсюда

$$h_{2д} - h_1 = \int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p + q_{тр}, \tag{8.74}$$

или, что то же самое,

$$h_1 - h_{2д} = \int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p - q_{тр}. \tag{8.74а}$$

С учетом того, что $q_{тр} = l_{тр}$, очевидно, что каждое из трех уравнений (8.71), (8.72) и (8.74а) является следствием двух остальных.

Отметим одно важное обстоятельство: значения располагаемой работы, полученные из уравнения (8.15) для адиабатного потока без трения и из уравнения (8.74а) для адиабатного потока с трением, не равны между собой. Покажем справедливость этого утверждения. Вычитая уравнение (8.74а) из уравнения (8.15), получаем:

$$h_{2д} - h_2 = \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{обр} - \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{тр} + q_{тр}. \tag{8.75}$$

С учетом неравенства (8.70) получаем из (8.75):

$$\left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{тр} > \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{обр}. \tag{8.76}$$

Таким образом, располагаемая работа при адиабатном течении с трением больше, чем при обратимом адиабатном течении. Из уравнения (8.75) с учетом (8.64) получаем для разности этих величин:

$$\left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{тр} - \left(\int_{p_2}^{p_1} v\,\mathrm{d}p\right)^{обр} = q_{тр} - \Delta E_{тр}. \tag{8.77}$$

8.6. Общие закономерности течения. Закон обращения воздействий

Следует еще раз подчеркнуть, что полученные в § 8.3—8.5 выводы справедливы для течения при отсутствии технической работы и при $\mathrm{d}z = 0$ [вместо общего соотношения (2.83) мы использовали его частные случаи: для течения без трения — уравнение (2.86), а для течения с трением — уравнение (2.85)], причем течение предполагалось адиабатным [эта оговорка «заложена» в полу-

ченных нами выводах благодаря применению при выводе уравнений (8.3), (8.14) и (8.73), справедливых только для адиабатных процессов].

Рассмотрим теперь уравнение (2.83), описывающее наиболее общий случай течения,

$$w\mathrm{d}w = -\upsilon\ \mathrm{d}p - g\ \mathrm{d}z - \mathrm{d}l_{\text{техн}} - \mathrm{d}l_{\text{тр}}.$$

Анализ этого уравнения позволяет сделать интересные заключения о возможных способах ускорения потока.

Значение $\mathrm{d}p$ в правой части уравнения в общем случае может быть выражено следующим образом:

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s \mathrm{d}\upsilon + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\upsilon \mathrm{d}s. \tag{8.78}$$

Частную производную $(\partial p/\partial s)_\upsilon$ с учетом (4.12) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\upsilon = -\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_p. \tag{8.79}$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p, \tag{8.80}$$

а, как это следует из (4.45),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p},$$

из (8.79) получаем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\upsilon = -\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p \frac{T}{c_p}. \tag{8.81}$$

С учетом этого соотношения находим из (8.78):

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s \left[\mathrm{d}\upsilon - \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p \frac{T}{c_p}\mathrm{d}s\right]. \tag{8.82}$$

Из уравнения Лапласа (8.23) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_s = -\frac{a^2}{\upsilon^2}. \tag{8.83}$$

Входящий в (8.82) дифференциал $\mathrm{d}\upsilon$ выразим из уравнения неразрывности (8.46):

$$\mathrm{d}\upsilon = \upsilon\left(\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} + \frac{\mathrm{d}w}{w}\right), \tag{8.84}$$

а дифференциал энтропии $\mathrm{d}s$ — из общего уравнения (3.115)

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q}{T}.$$

Имея в виду, что, как следует из (2.79),

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}q_{\text{внеш}} + \mathrm{d}q_{\text{тр}}, \tag{8.85}$$

где $q_{\text{внеш}}$ — теплота, подводимая к потоку извне, а $q_{\text{тр}}$ — теплота трения, эквивалентная работе трения $l_{\text{тр}}$, получаем:

$$\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}q_{\text{внеш}} + \mathrm{d}q_{\text{тр}}}{T}. \tag{8.86}$$

С учетом (8.83), (8.84) и (8.86) получаем из (8.82):

$$\upsilon\, \mathrm{d}p = -\, a^2 \left[\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} + \frac{\mathrm{d}w}{w} - \frac{1}{\upsilon} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p \frac{\mathrm{d}q_{\text{внеш}} + \mathrm{d}q_{\text{тр}}}{c_p} \right]. \tag{8.87}$$

Подставляя полученное соотношение для $\upsilon \mathrm{d}p$ в уравнение (2.83) и группируя члены, содержащие $\mathrm{d}w$, в левой части уравнения, получаем:

$$(\mathrm{M}^2 - 1) \frac{\mathrm{d}w}{w} = \frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} - \frac{1}{\upsilon c_p} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}q_{\text{внеш}} - \frac{1}{a^2}\, \mathrm{d}l_{\text{техн}} - \frac{1}{\upsilon c_p} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}q_{\text{тр}} -$$

$$- \frac{1}{a^2}\, \mathrm{d}l_{\text{тр}} - \frac{g}{a^2} \mathrm{d}z\,. \tag{8.88}$$

Учитывая, что

$$\mathrm{d}q_{\text{тр}} = \mathrm{d}l_{\text{тр}},$$

имеем:

$$(\mathrm{M}^2 - 1) \frac{\mathrm{d}w}{w} = \frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} - \frac{1}{\upsilon c_p} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}q_{\text{внеш}} - \frac{1}{a^2}\, \mathrm{d}l_{\text{техн}} -$$

$$- \left[\frac{1}{\upsilon c_p} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{a^2} \right] \mathrm{d}l_{\text{тр}} - \frac{g}{a^2}\, \mathrm{d}z\,. \tag{8.88а}$$

Проанализируем полученное соотношение. При $q_{\text{внеш}} = 0$, $l_{\text{техн}} = 0$, $l_{\text{тр}} = 0$ и $\mathrm{d}z = 0$ уравнение (8.88а) превращается, как и следовало ожидать, в уже известное нам уравнение (8.51).

Для течения в трубе постоянного сечения ($\mathrm{d}\Sigma = 0$) при отсутствии технической работы, отсутствии трения и $\mathrm{d}z = 0$, но при наличии подвода (или отвода) теплоты к потоку получаем на основании (8.88а):

$$(\mathrm{M}^2 - 1) \frac{\mathrm{d}w}{w} = -\, \frac{1}{\upsilon c_p} \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}q_{\text{внеш}}\,. \tag{8.89}$$

Поскольку всегда $c_p > 0$ и обычно $(\partial \upsilon / \partial T)_p > 0$, из уравнения (8.89) следует, что в дозвуковом потоке ($\mathrm{M} < 1$) подвод теплоты ($\mathrm{d}q_{\text{внеш}} > 0$) приводит к ускорению потока ($\mathrm{d}w > 0$), отвод теплоты — к его торможению; этого и следовало ожидать: при подводе теплоты газ в потоке расширяется и его скорость увеличивается. Любопытно отметить; что дозвуковой поток жидкости, у которой $(\partial \upsilon / \partial T)_p < 0$ (например, поток воды при $t < 4$ °С), будет замедляться при подводе теплоты к потоку.

Соответственно в сверхзвуковом потоке ($\mathrm{M} > 1$) подвод теплоты, как видно из (8.89), будет приводить к торможению потока, а отвод — к ускорению его.

На этих выводах основан принцип устройства так называемого *теплового сопла*[1]. Тепловым соплом называют трубу постоянного сечения, поток в которой ускоряется за счет подвода или отвода теплоты через стенки трубы (рис. 8.12). Очевидно, что до тех пор, пока скорость потока не достигнет скорости звука, к нему нужно подводить теплоту. После того как скорость потока станет звуковой, дальнейшее ускорение потока достигается за счет отвода теплоты.

Нужно отметить, что теплота может подводиться к потоку (или отводиться от него) не только извне, через стенки трубы, но и за счет тепла химической реакции, происходящей в потоке газа.

[1] Рассмотренные ранее сопла, в которых в соответствии с уравнением (8.51) изменение скорости потока достигается изменением площади сечения сопла, называют *геометрическими соплами*.

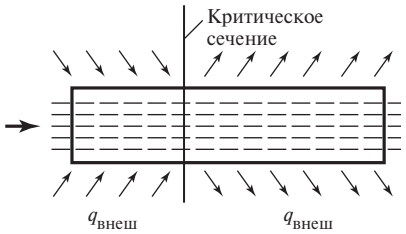


Рис. 8.12

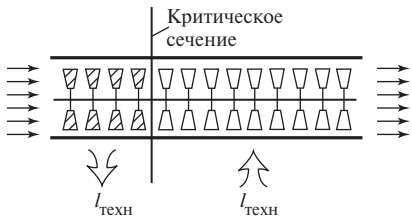


Рис. 8.13

Для течения в трубе постоянного сечения ($d\Sigma = 0$) при отсутствии внешнего теплообмена ($dq_{внеш} = 0$), отсутствии трения и $dz = 0$, но при наличии совершаемой потоком (или подводимой к потоку от внешнего источника) технической работы получаем из (8.88а):

$$(M^2 - 1)\frac{dw}{w} = -\frac{1}{a^2}\,dl_{техн}\,. \qquad (8.90)$$

Из этого соотношения следует, что в рассматриваемых условиях дозвуковой поток ($M < 1$), совершающий техническую работу (например, вращающий турбинное колесо или протекающий, если поток электропроводен, между электродами магнитогидродинамического генератора в поперечном магнитном поле), ускоряется ($dw > 0$). Соответственно подвод технической работы к потоку извне будет приводить к торможению последнего; этот вывод является несколько неожиданным. Это означает, например, что если в поток поместить крыльчатку, вращаемую от внешнего источника работы, то вращение этой крыльчатки будет приводить не к ускорению, а к замедлению потока. Подвод к сверхзвуковому ($M > 1$) потоку технической работы будет приводить к ускорению потока, а совершение потоком работы — к его замедлению.

Это обстоятельство используется в схеме так называемого механического сопла — теплоизолированной трубы постоянного сечения, в которой дозвуковой поток, движущийся без трения, ускоряется за счет отдачи работы на лопатках турбинных колес, размещенных в трубе; после того как поток достигает скорости звука, он поступает на лопатки нагнетателя, вращаемого от внешнего источника работы. Схема механического сопла представлена на рис. 8.13. Аналогичным образом для электропроводной жидкости механическое сопло в принципе можно создать, используя для ускорения дозвукового потока отдачу работы в МГД-генераторе (см. гл. 12), а после достижения звуковой скорости — подвод работы от МГД-насоса. Подчеркнем еще раз, что все эти рассуждения ведутся для трубы постоянного сечения.

Следует отметить принципиальную возможность использования для получения сверхзвуковых скоростей так называемых комбинированных сопл, у которых дозвуковая часть берется от сопла одного типа (геометрического, теплового или механического), а сверхзвуковая — от сопла другого типа. Например, в качестве дозвуковой части можно использовать суживающееся геометрическое сопло, а в качестве сверхзвуковой — трубу постоянного сечения с подводом теплоты извне.

К рассмотренным случаям течения примыкает процесс течения в негоризонтальной ($dz \neq 0$) трубе постоянного сечения при $dq_{внеш} = 0$, $dl_{техн} = 0$, $dl_{тр} = 0$. Для этого случая из (8.88а) получаем:

$$(M^2 - 1)\frac{dw}{w} = -\frac{g}{a^2}\,dz\,. \qquad (8.91)$$

Из соотношения (8.91) следует, что дозвуковой (M < 1) поток газа, движущийся вверх ($dz > 0$), ускоряется ($dw > 0$), а сверхзвуковой (M > 1) поток, движущийся вверх, замедляется ($dw < 0$).

Эти выводы представляют интерес для анализа процессов истечения природного газа из скважин (сечение которых постоянно по высоте).

В случае адиабатного потока в трубе постоянного сечения при $dl_{техн} = 0$ и $dz = 0$, но при наличии потерь энергии на трение уравнение (8.88а) преобразуется следующим образом:

$$(M^2 - 1)\frac{dw}{w} = -\left[\frac{1}{v\,c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{a^2}\right]dl_{тр}. \qquad (8.92)$$

Случай течения с трением стоит несколько особняком по сравнению с рассмотренными выше видами течений: если все остальные дифференциалы, стоящие в правой части уравнения (8.88а), — $d\Sigma$, $dq_{техн}$, $dl_{техн}$ и dz — могут быть и положительными, и отрицательными, то, поскольку работа на преодоление сил трения может быть, естественно, только положительной, величина $dl_{тр} > 0$.

Из (8.92) следует, что в рассматриваемых условиях дозвуковой (M < 1) поток с трением ускоряется ($dw > 0$). Этот вывод не является неожиданным: поскольку работа трения превращается в теплоту, этот случай эквивалентен рассмотренному выше случаю течения с трением с подводом теплоты извне; как было показано, дозвуковой поток в трубе постоянного сечения при подводе теплоты ускоряется.

Очевидно, что при адиабатном течении с трением в трубе постоянного сечения поток может ускоряться до звуковой скорости, но перейти через скорость звука он не сможет, поскольку для этого нужно было бы отводить теплоту от потока, а теплота трения всегда подводится к потоку (и при дозвуковом, и при сверхзвуковом течении). Невозможность в рассматриваемых условиях перехода через скорость звука носит название *кризиса течения*.

Следует упомянуть еще об одном типе сопла — о так называемом *расходном сопле*, принцип действия которого состоит в следующем. Если ввести представление о плотности потока в канале как о расходе газа через единицу площади поперечного сечения канала

$$j = \frac{G}{\Sigma}, \qquad (8.93)$$

то из рассмотрения обычного геометрического сопла Лаваля следует, что в дозвуковой (сужающейся) части сопла величина j растет ($d\Sigma < 0$ при G = const), достигает максимума в критическом сечении сопла и затем в сверхзвуковой (расширяющейся) части сопла уменьшается ($d\Sigma > 0$ при G = const).

В трубе постоянного сечения (Σ = const) этого же эффекта можно добиться изменением расхода газа G путем вдувания или отсоса этого газа через отверстия в боковой поверхности трубы (схему расходного сопла см. на рис. 8.14). Если увеличивать расход, вдувая газ, то плотность потока j, как видно из (8.93), будет возрастать ($dG > 0$ при Σ = const), что эквивалентно сужению геометрического сопла. Если, после того как скорость газа достигнет звуковой, осуществлять отвод части газа через боковую поверхность трубы, то j будет уменьшаться ($dG < 0$ при Σ = const) и поток будет продолжать ускоряться, ибо это эквивалентно расширению

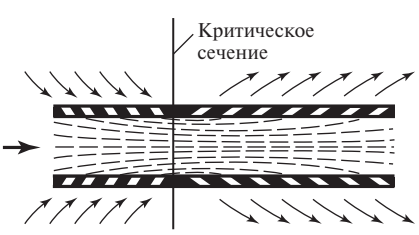


Рис. 8.14

геометрического сопла. Иными словами, изменением расхода в трубе постоянного сечения можно создать те же условия течения, что и в геометрическом сопле (сопле переменного сечения) при $G = \text{const}$.

Этот вывод нетрудно получить и аналитическим путем. Из уравнения (8.43) следует, что при переменном расходе

$$\mathrm{d}\upsilon = \upsilon\left(\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\Sigma} + \frac{\mathrm{d}w}{w} - \frac{\mathrm{d}G}{G}\right). \tag{8.94}$$

Подставляя в уравнение (8.82) это соотношение вместо соотношения (8.84), получаем из (2.83) для $q_{\text{внеш}} = 0$, $q_{\text{тр}} = 0$, $l_{\text{техн}} = 0$, $\mathrm{d}z = 0$ и $\Sigma = \text{const}$:

$$(\mathrm{M}^2 - 1)\frac{\mathrm{d}w}{w} = -\frac{\mathrm{d}G}{G}\ . \tag{8.95}$$

Отсюда следует, что при $\mathrm{M} < 1$ скорость потока растет при увеличении расхода ($\mathrm{d}w > 0$ при $\mathrm{d}G > 0$), а при $\mathrm{M} > 1$ для увеличения скорости надо уменьшать расход ($\mathrm{d}w > 0$ при $\mathrm{d}G < 0$).

Как видно из изложенного, знак воздействия, которое нужно оказать на поток для его ускорения (подвод или отвод теплоты, работы, вещества и т.д.), меняется при переходе через скорость звука в критическом сечении сопла. Так, в тепловом сопле на его дозвуковом участке $\mathrm{d}q_{\text{внеш}} > 0$ (подвод теплоты), а на сверхзвуковом участке $\mathrm{d}q_{\text{внеш}} < 0$ (отвод теплоты). Уравнение (8.88а), позволяющее установить знак воздействия в зависимости от M, носит название *закона обращения воздействий* [1].

Уравнения, аналогичные уравнению (8.88а) для скорости движения потока, могут быть получены также для давления, температуры и удельного объема в потоке газа (жидкости).

8.7. Температура адиабатного торможения

Заканчивая рассмотрение адиабатных процессов течения, остановимся на понятии *температуры адиабатного торможения*.

Напомним, что, как следует из уравнения (8.8), для двух произвольных точек обратимого адиабатного течения имеет место равенство

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}, \tag{8.96}$$

или, что то же самое, для всего потока

$$h + \frac{w^2}{2} = \text{const}. \tag{8.96а}$$

Если газ в потоке можно рассматривать как идеальный, а его теплоемкость считать постоянной, не зависящей от температуры, то, поскольку энтальпия такого газа (отсчитываемая от 0 K) равна $h = c_p T$, уравнение (8.96) может быть записано в следующем виде:

$$T + \frac{w^2}{2c_p} = \text{const}. \tag{8.97}$$

Из уравнения (8.97) видно, что если обратимый адиабатный поток идеального газа с постоянной теплоемкостью, имеющий температуру T, полностью

[1] Это уравнение и следствия из него получены Л.А. Вулисом.

заторможен ($w = 0$), то температура заторможенного потока (ее называют температурой адиабатного торможения $T_{\text{а.т}}$)

$$T_{\text{а.т}} = T + \frac{w^2}{2c_p}. \tag{8.98}$$

Из (8.98) видно, что всегда $T_{\text{а.т}} > T$. Поскольку для идеального газа [см. (7.55)] $k = c_p/c_v$ и в соответствии с уравнением Майера (2.67)

$$c_p - c_v = R,$$

то

$$c_p = \frac{Rk}{k-1} \tag{8.99}$$

и уравнение (8.98) может быть записано в виде

$$T_{\text{а.т}} = T + \frac{k-1}{2kR} w^2. \tag{8.100}$$

Наконец, с учетом того, что для идеального газа в соответствии с уравнением (8.25)

$$a = \sqrt{kRT},$$

выражение (8.100) для температуры адиабатного торможения может быть преобразовано следующим образом:

$$T_{\text{а.т}} = T\left(1 + \frac{k-1}{2} \text{M}^2\right). \tag{8.101}$$

Понятие о температуре адиабатного торможения широко используется в различных аэрогазодинамических расчетах. Всякий измерительный прибор, помещенный в поток, покажет температуру, близкую к температуре адиабатного торможения.

Глава девятая

ОБЩИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОВ ТЕПЛОВЫХ УСТАНОВОК

9.1. О методах анализа эффективности циклов

Общие принципы построения циклов тепловых двигателей и некоторые общие закономерности для этих циклов были сформулированы в гл. 3.

Располагая закономерностями различных термодинамических процессов, мы можем приступить к подробному рассмотрению циклов и принципиальных схем реальных тепловых установок. Условимся в дальнейшем тепловые установки, в которых осуществляется прямой цикл (т.е. цикл, в котором производится работа, отдаваемая внешнему потребителю), называть теплосиловыми установками, а установки, работающие по обратному циклу (т.е. циклу, для осуществления которого затрачивается работа, подводимая извне), — холодильными установками.

Циклы теплосиловых установок обычно подразделяют на три основные группы: газовые; паровые; прямого преобразования теплоты в электроэнергию.

Эти группы циклов подробно рассмотрены в гл. 10—12.

Такая классификация циклов определяется следующими причинами. Общим для всех теплосиловых газовых циклов является то, что в течение всего цикла рабочее тело находится в одном и том же агрегатном состоянии — в виде газа. При этом рабочее тело находится в состоянии, далеком от линии насыщения, и благодаря сравнительно невысоким давлениям в сочетании с весьма высокими (по сравнению с критической) температурами его можно с точностью, вполне достаточной для качественного анализа, рассматривать как идеальный газ.

Отличительной чертой второй большой группы циклов теплосиловых установок (паровых циклов) является использование таких рабочих тел, агрегатное состояние которых в цикле меняется: в одной части цикла рабочее тело находится в жидком состоянии, в другой части — в виде двухфазной смеси (влажного пара), в третьей — в виде перегретого пара. Обычно перегретый пар находится в состояниях, настолько близких к области насыщения, что к нему не применимы законы идеального газа.

Третья группа объединяет стоящие несколько особняком от первых двух групп циклы теплосиловых установок, в которых осуществляется так называемое *прямое преобразование теплоты в электроэнергию*.

Методы оценки эффективности циклов холодильных установок в принципе те же, что и теплосиловых установок. В этой главе рассматриваются методы анализа циклов теплосиловых установок; особенности оценки эффективности циклов холодильных установок анализируются в гл. 12.

Для оценки эффективности теплосиловой установки следует ответить на две основные группы вопросов:

1) Насколько велик КПД обратимого цикла теплосиловой установки, от каких факторов он зависит и что следует предпринять для его увеличения?

2) Насколько велики необратимые потери в реальном цикле установки, как распределяются эти потери по отдельным элементам цикла и, следовательно, на усовершенствование какой части цикла теплосиловой установки надо обратить внимание с целью уменьшения степени необратимости цикла (и, следовательно, увеличения КПД цикла)?

В соответствии с этим в дальнейшем анализ циклов теплосиловых и холодильных установок будет проводиться, как правило, в два этапа — вначале анализ обратимого цикла, а затем — реального цикла с учетом основных источников необратимости.

Условимся в дальнейшем термин «термический КПД» ($\eta_т$) употреблять только для обозначения КПД обратимого цикла, а КПД реального необратимого цикла будем называть внутренним КПД цикла $\eta_i^ц$.

Термин «внутренний» показывает, что речь идет о КПД собственно цикла: этот КПД характеризует степень совершенства процессов, совершаемых рабочим телом, но не отражает степени совершенства тех или иных узлов установки (они характеризуются так называемыми эффективными КПД, понятие о которых вводится в дальнейшем).

В соответствии с этим

$$\eta_т = \frac{l_ц^{обр}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2^{обр}}{q_1} = 1 - \frac{q_2^{обр}}{q_1}; \tag{9.1}$$

$$\eta_i^ц = \frac{l_ц^{действ}}{q_1} = \frac{q_1 - q_2^{действ}}{q_1} = 1 - \frac{q_2^{действ}}{q_1}, \tag{9.2}$$

где индексы «обр» и «действ» относятся соответственно к обратимому и реальному необратимому (действительному) циклам.

Степень совершенства обратимых циклов полностью характеризуется термическим КПД в сравнении с термическим КПД цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур. Некоторые наиболее употребительные методы анализа таких циклов описаны в следующем параграфе. Эффективность реальных циклов можно оценивать по значению внутреннего КПД, определяемого соотношением (9.2). Однако сама по себе величина $\eta_i^ц$ еще не говорит о том, какова степень необратимости цикла. Поэтому при анализе реальных необратимых циклов часто используется понятие об относительном КПД цикла, определяемом следующим образом. Уравнение (9.2) для внутреннего КПД $\eta_i^ц = \frac{l_ц^{действ}}{q_1}$ может быть записано в виде:

$$\eta_i^ц = \frac{l_ц^{действ}}{l_ц^{обр}} \frac{l_ц^{обр}}{q_1};$$

обозначая

$$\eta_{oi}^ц = \frac{l_ц^{действ}}{l_ц^{обр}} \tag{9.3}$$

и учитывая (9.1), получаем:

$$\eta_i^ц = \eta_{oi}^ц \eta_т. \tag{9.4}$$

Величина $\eta_{oi}^ц$ носит название внутреннего относительного КПД цикла. Она показывает, насколько действительный цикл менее совершенен, чем обратимый цикл (т.е. какую долю $\eta_т$ составляет внутренний КПД действительного цикла)[1].

[1] Для того чтобы подчеркнуть отличие η_i от η_{0i}, величину η_i иногда называют также внутренним абсолютным КПД цикла.

Помимо необратимых потерь, имеющих место в процессах, осуществляемых собственно рабочим телом в цикле (эти потери учитываются внутренним относительным КПД цикла $\eta_{\text{о}\,i}^{\text{ц}}$), работа реальной теплосиловой установки сопряжена с потерями, обусловленными необратимостью тепловых, механических и электрических процессов в отдельных элементах всей теплосиловой установки. К ним относятся потери на трение в подшипниках турбины или при движении поршня в цилиндре, потери теплоты в паропроводах, электрические потери в электрогенераторе и т.д. С учетом этого эффективность теплосиловой установки в целом характеризуется так называемым эффективным КПД $\eta_e^{\text{уст}}$, представляющим собой отношение работы, отданной теплосиловой установкой внешнему потребителю, к количеству теплоты, подведенной к установке (вследствие неизбежных потерь теплоты обычно только часть ее воспринимается рабочим телом).

Другой путь оценки эффективности теплосиловой установки использует введенное в гл. 3 понятие эксергии (работоспособности) системы. Подсчитывая потерю эксергии системы в каждом из основных элементов установки, можно оценить каждую из составных частей потери эксергии в целом для всей системы «горячий источник — теплосиловая установка — холодный источник» и на этой основе найти КПД. Эксергетический метод анализа тепловых установок подробно рассмотрен ниже.

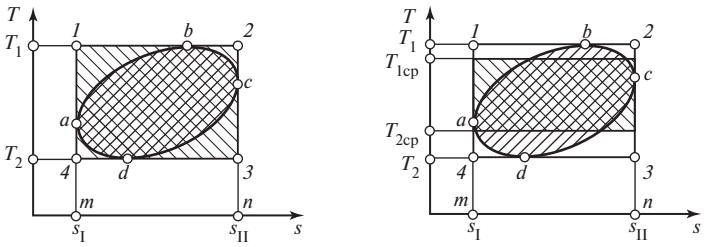
Количественно (с позиций первого закона термодинамики) результаты анализа эффективности реальных необратимых циклов не зависят от того, каким из названных способов они выполняются. Однако, как будет видно из дальнейшего, метод, основанный на подсчете потерь эксергии, позволяет провести важный качественный анализ, во многих случаях выяснить основные источники необратимости в цикле.

9.2. Методы сравнения термических КПД обратимых циклов

Как уже отмечалось выше, степень совершенства произвольного обратимого цикла определяется тем, насколько термический КПД этого цикла близок к термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого между крайними температурами рассматриваемого цикла. Сравнение величин $\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.К.}}$ (КПД обратимого цикла Карно) и $\eta_{\text{т}}^{\text{о.ц.п}}$ (КПД произвольного обратимого цикла) можно провести, вычислив значения этих КПД. Однако такой способ не всегда удобен для сравнения, ибо в ряде случаев расчет q_1 и q_2 сопряжен с громоздкими вычислениями. Поэтому для сравнительного анализа обычно применяется один из двух следующих способов.

Первый способ заключается в использовании коэффициента заполнения цикла, который представляет собой отношение площади данного цикла в T, s-диаграмме (заштрихована в клетку на рис. 9.1, *а*) к площади соответствующего (т.е. осуществляемого в том же интервале температур и энтропий) цикла Карно (площадь *1-2-3-4-1* на рис. 9.1, *а*). Из двух циклов, осуществляемых в одном и том же интервале температур, большее значение $\eta_{\text{т}}$ имеет тот, у которого выше коэффициент заполнения.

Второй способ основан на понятиях средних температур подвода и отвода теплоты в цикле.



а) *б*)

Рис. 9.1

Рассмотрим произвольный обратимый цикл, изображенный на рис. 9.1, *б*. Теплота, подводимая к рабочему телу в этом цикле (q_1), изображается площадью *mabcnm*; величина q_1 определяется соотношением

$$q_1 = \int\limits_{(abc)} T\,\mathrm{d}s\,. \tag{9.5}$$

Отводимая теплота q_2 изображается площадью *madcnm*; величина q_2 определяется соотношением

$$q_2 = \int\limits_{(adc)} T\,\mathrm{d}s\,. \tag{9.6}$$

Введем понятие о *средних температурах* подвода и отвода теплоты в цикле. Будем определять среднюю температуру подвода теплоты соотношением

$$T_{1\,\mathrm{ср}} = \int\limits_{(abc)} \frac{T\,\mathrm{d}s}{s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}}}, \tag{9.7}$$

среднюю температуру отвода теплоты — соотношением

$$T_{2\,\mathrm{ср}} = \int\limits_{(adc)} \frac{T\,\mathrm{d}s}{s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}}}\,. \tag{9.8}$$

Из этих определений очевидно, что средняя температура подвода (отвода) теплоты — это температура такого изотермического процесса, для которого подвод (отвод) теплоты q_1 (q_2) приводит к такому же изменению энтропии, что и в действительном процессе. В самом деле, из (9.5) и (9.7) следует, что

$$q_1 = T_{1\mathrm{ср}}(s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}}), \tag{9.9}$$

а из (9.6) и (9.8) — что

$$q_2 = T_{2\mathrm{ср}}(s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}}). \tag{9.10}$$

Подставляя эти выражения в (3.13), получаем следующее соотношение для термического КПД рассматриваемого произвольного обратимого цикла:

$$\eta_{\mathrm{т}} = \frac{T_{1\mathrm{ср}} - T_{2\mathrm{ср}}}{T_{1\mathrm{ср}}}\,. \tag{9.11}$$

Таким образом, термический КПД произвольного обратимого цикла, осуществляемого в интервале температур от T_1 до T_2, равен термическому КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в более узком интервале температур — от $T_{1\mathrm{ср}}$ до $T_{2\mathrm{ср}}$ (см. рис. 9.1, *б*).

Чем выше средняя температура подвода теплоты $T_{1ср}$ и чем ниже средняя температура отвода теплоты $T_{2ср}$, тем выше термический КПД цикла.

Вычисление интегралов в уравнениях (9.7) и (9.8) производится методами численного или графического интегрирования. В этой связи температуры $T_{1ср}$ и $T_{2ср}$ иногда называют среднепланиметрическими.

Повышение средней температуры подвода теплоты и понижение средней температуры отвода теплоты эквивалентны увеличению коэффициента заполнения цикла.

В дальнейшем при анализе обратимых циклов будут использованы оба эти метода.

9.3. Метод коэффициентов полезного действия в анализе необратимых циклов

Как показано в § 9.1, внутренний КПД реального необратимого цикла может быть выражен в виде $\eta_i^{ц} = \eta_{oi}^{ц}\eta_т$, где $\eta_т$ — термический КПД обратимого цикла, а η_{oi} — внутренний относительный КПД реального цикла.

Обязательным элементом каждой теплосиловой установки являются: устройство, в котором производится работа при расширении рабочего тела (в турбоустановках — турбина, в двигателях внутреннего сгорания — цилиндр с поршнем в такте расширения, в реактивных двигателях — сопло и т.д.) и устройство, в котором за счет подвода работы извне осуществляется сжатие рабочего тела (компрессор, диффузор, насос, цилиндр двигателя внутреннего сгорания в такте сжатия и т.д.).

Как отмечалось ранее, реальные процессы сжатия и расширения газа или жидкости всегда сопровождаются необратимыми потерями. Так, в гл. 8 показано, что при адиабатном течении с трением в кинетическую энергию потока (а следовательно, затем и в работу) преобразуется только часть располагаемой разности энтальпий: если располагаемая разность энтальпий равна $h_1 - h_2$, то в работу превращается $h_1 - h_{2д}$, причем $h_{2д} > h_2$. Разность же $h_{2д} - h_2$ необратимо превращается в теплоту трения. Поэтому внутренний относительный КПД двигателя равен:

$$\eta_{oi}^{расш} = l_{расш}^{действ} / l_{расш}^{теор}, \qquad (9.12)$$

где $l_{расш}^{действ}$ и $l_{расш}^{теор}$ — действительная и теоретическая работа расширения.

Аналогичным образом в устройствах, с помощью которых осуществляется сжатие рабочего тела, работа, подводимая к этому устройству (компрессор, диффузор, насос) от внешнего источника (обозначим ее $l_{сж}^{действ}$), вследствие наличия необратимых потерь всегда будет больше работы, которая была бы затрачена на сжатие при отсутствии этих потерь (эту теоретическую работу сжатия обозначим $l_{сж}^{теор}$)[1)].

[1)] Разность $l_{сж}^{действ} - l_{сж}^{теор}$ превращается в теплоту трения.

Отношение этих величин, характеризующее степень необратимости процесса в аппарате, сжимающем рабочее тело, будем называть внутренним относительным КПД этого аппарата:

$$\eta_{oi}^{сж} = \frac{l_{сж}^{теор}}{l_{сж}^{действ}}. \tag{9.13}$$

Внутренние относительные КПД машин и аппаратов определяются экспериментально.

Поскольку работа цикла $l_ц$ равна разности работы, производимой в процессе расширения, $l_{расш}$ и работы, подводимой к аппарату, в котором осуществляется сжатие рабочего тела, $l_{сж}$, работа, производимая в обратимом цикле, может быть выражена уравнением

$$l_ц^{обр} = l_{расш}^{теор} - l_{сж}^{теор}, \tag{9.14}$$

а работа, производимая в реальном необратимом цикле, — уравнением

$$l_ц^{действ} = l_{расш}^{действ} - l_{сж}^{действ}, \tag{9.15}$$

или с учетом (9.12) и (9.13)

$$l_ц^{действ} = l_{расш}^{теор}\eta_{oi}^{расш} - \frac{l_{сж}^{теор}}{\eta_{oi}^{сж}}. \tag{9.16}$$

В соответствии с (9.3) соотношение для внутреннего относительного КПД цикла запишется в виде

$$\eta_{oi}^{ц} = \frac{l_{расш}^{теор}\eta_{oi}^{расш} - \dfrac{l_{сж}^{теор}}{\eta_{oi}^{сж}}}{l_{расш}^{теор} - l_{сж}^{теор}}. \tag{9.17}$$

Если работой $l_{сж}$, затрачиваемой на привод аппарата, осуществляющего сжатие рабочего тела, можно пренебречь по сравнению с работой $l_{расш}$, производимой при расширении рабочего тела в машине (как будет показано в § 11.2, это иногда допустимо для теплосиловых паровых циклов), то из (9.17) следует:

$$\eta_{oi}^{ц} = \eta_{oi}^{расш}. \tag{9.18}$$

Внутренний КПД цикла $\eta_i^ц$ определяется уравнением (9.4), которое в сочетании с (9.17) дает следующее соотношение для $\eta_i^ц$:

$$\eta_i^{ц} = \frac{l_{расш}^{теор}\eta_{oi}^{расш} - \dfrac{l_{сж}^{теор}}{\eta_{oi}^{сж}}}{q_1}. \tag{9.19}$$

Однако, как уже отмечалось, внутренний абсолютный КПД реального цикла еще не полностью характеризует эффективность теплосиловой установки. Работа, произведенная в цикле, не равна работе, переданной внешнему потребителю; часть произведенной работы необратимо расходуется в виде механических, тепловых и электрических потерь агрегатов. Потери в каждом из этих элементов установки (механические потери в машине, электрические и механические потери в электрогенераторе, тепловые потери в камере сгорания и трубопроводах и т.д.) характеризуются так называемым эффективным КПД этого элемента η_e. Перемножив между собой все эти эффективные коэффициенты полезного дей-

ствия отдельных элементов установки и внутренний абсолютный КПД цикла, получим эффективный абсолютный КПД теплосиловой установки в целом:

$$\eta_e^{\text{уст}} = \eta_{\text{т}} \eta_{\text{о}i}^{\text{ц}} \prod_{j=1}^{n} \eta_{e(j)} ; \tag{9.20}$$

здесь $\prod_{j=1}^{n} \eta_{e(j)}$ — произведение эффективных КПД, характеризующих необратимые потери во всех n элементах установки.

Пример расчета эффективного КПД теплосиловой установки на основе $\eta_i^{\text{ц}}$ и КПД отдельных элементов установки для паротурбинной энергетической установки приведен ниже, в § 11.3.

Эффективный КПД теплосиловой установки $\eta_e^{\text{уст}}$ показывает, какая доля теплоты q_1, введенной в установку (например, выделяющейся при сгорании топлива или подведенной от какого-либо другого источника), превращена в работу, отданную внешнему потребителю:

$$l_{\text{полезн}} = \eta_e^{\text{уст}} q_1 . \tag{9.21}$$

Понятие работы, отданной внешнему потребителю, в каждом конкретном случае может иметь различный смысл; так, для теплосиловой энергетической установки — это электроэнергия, отданная в энергосистему, для поршневого автомобильного двигателя — работа, переданная на вал автомашины, и т.д. Очевидно, что величина

$$\Delta q = (1 - \eta_e^{\text{уст}}) q_1 \tag{9.22}$$

представляет собой долю теплоты q_1, не превращенную в работу. Величина Δq включает в себя как теплоту q_2, передаваемую холодному источнику, так и потери теплоты $\Delta q_{\text{пот}}$, обусловленные необратимостью процессов в отдельных элементах установки, потерями теплоты в окружающую среду и т.д. Нетрудно найти значение $\Delta q_{\text{пот}}$; очевидно, что

$$\Delta q_{\text{пот}} = l_{\text{ц}}^{\text{обр}} - l_{\text{полезн}} , \tag{9.23}$$

где $l_{\text{ц}}^{\text{обр}}$ — работа, производимая в обратимом цикле, а $l_{\text{полезн}}$ — работа, в действительности производимая реальной установкой. С учетом (9.1) и (9.21) получаем:

$$\Delta q_{\text{пот}} = (\eta_{\text{т}} - \eta_e^{\text{уст}}) q_1 . \tag{9.24}$$

С точки зрения термодинамического совершенства следует всячески стремиться к повышению абсолютного эффективного КПД установки. Нужно, однако, подчеркнуть, что это положение не всегда следует понимать слишком буквально. Дело в том, что с точки зрения экономики повышение КПД обусловлено стремлением к экономии топлива (как источника теплоты q_1, подводимой в цикле). Однако иногда (это будет показано, например, в гл. 10) осуществление мероприятий, направленных на увеличение термического КПД цикла (а следовательно, и абсолютного эффективного КПД установки), сопряжено со значительным усложнением и, значит, удорожанием установки. Таким образом, экономия средств, обусловленная экономией топлива, будет сопряжена с увеличением расходов на сооружение установки. Очевидно, что ответ на вопрос о целесообразности сооружения установки, имеющей более высокий КПД, но требующей вместе с тем больших капитальных затрат, может быть получен только в результате технико-экономического анализа, выходящего за рамки термодинамики.

9.4. Эксергетический метод анализа эффективности тепловых установок

В § 3.10 было введено понятие о максимальной полезной работе (эксергии) изолированной системы, состоящей из источника работы и окружающей среды [уравнение (3.194)]:

$$E_V = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - p_0(V_0 - V);$$

здесь U, S и V — соответственно внутренняя энергия, энтропия и объем источника работы, причем величины без индекса относятся к начальному (неравновесному) состоянию этой системы, а величины с индексом 0 — к конечному (равновесному) состоянию системы; p_0 и T_0 — давление и температура среды (они равны давлению и температуре источника работы в состоянии 0, когда источник работы приходит в термодинамическое равновесие со средой). Давление источника работы в начальном, неравновесном со средой состоянии обозначено p.

Это определение применимо для любых изолированных термодинамических систем.

Поскольку в большинстве теплосиловых и холодильных установок приходится иметь дело с непрерывным потоком рабочего тела (вода и ее пар в паротурбинных установках, воздух и продукты сгорания в газотурбинных установках и реактивных двигателях, хладагенты в холодильных установках), для удобства анализа этих установок представляется целесообразным оперировать понятием эксергии системы для случая, когда процессы в этой системе совершаются в потоке.

Итак, рассмотрим неизолированную систему, состоящую из источника работы, представляющего собой поток рабочего тела с давлением p_1 и температурой T_1, и окружающей среды (ее параметры p_0 и T_0). Подсчитаем максимальную полезную работу (т.е. работоспособность) источника работы в такой системе в расчете на единицу массы рабочего тела. При выводе мы используем путь, отличный от того, который был избран в § 3.10 при выводе уравнения (3.193) [1].

В § 3.10 было показано, что максимальная полезная работа производится системой, в которой отсутствует равновесие, в том случае, если процессы, ведущие к установлению равновесия, осуществляются обратимо. Если источник работы имеет температуру T_1 и давление p_1, а среда — T_0 и p_0 (T, s-диаграмма на рис. 9.2), то этот источник работы может быть обратимо переведен в состояние равновесия с окружающей средой, например, следующим путем. Вначале осуществляется обратимый адиабатный процесс, в результате которого температура источника работы снижается от T_1 до T_0, а давление — от p_1 до p_a; затем осуществляется изотермический процесс, в котором за счет теплообмена со средой источник работы достигает давления p_0 (этот изотермический процесс обратим, поскольку температуры источника работы и среды в этом процессе одинаковы и равны T_0 и, следовательно, процесс теплообмена происходит при бесконечно малой разности температур, т.е. обратим). Любой другой

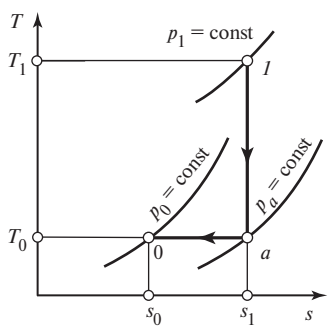


Рис. 9.2

[1] Этот метод вывода мог быть применен и для получения уравнения (3.193).

процесс (или комбинация процессов) между состояниями *1* и *0* был бы необратим. В самом деле, любой другой процесс связан с отводом теплоты от источника работы, но, поскольку исходная температура источника работы T_1 отлична от температуры окружающей среды T_0, такой отвод теплоты будет необратимым.

Работа, совершаемая потоком в обратимом адиабатном процессе *1-a*, равна:

$$l_{1\text{-}a}^{\text{обр}} = h_1 - h_a . \tag{9.25}$$

Напомним, что эта разность энтальпий превращается в кинетическую энергию потока, которая затем легко может быть превращена в различные виды работы; в соответствии с уравнением первого закона термодинамики (2.77) для потока

$$q_{1\text{-}a} = (h_a - h_1) + \frac{w_a^2 - w_1^2}{2}$$

в адиабатном процессе ($q = 0$)

$$l_{1\text{-}a}^{\text{обр}} = \frac{w_a^2 - w_1^2}{2} = h_1 - h_a . \tag{9.26}$$

Работа, совершаемая потоком в обратимом изотермическом процессе *a-0*, определяется следующим соотношением, которое вытекает из уравнения (2.77):

$$l_{a\text{-}0}^{\text{обр}} = (h_a - h_0) + q_{a\text{-}0} , \tag{9.27}$$

где $q_{a\text{-}0}$ — теплота, отводимая от источника работы (потока) в этом изотермическом процессе. В соответствии с уравнением (7.23)

$$q_{a\text{-}0} = T_0(s_0 - s_a)$$

и, следовательно,

$$l_{a\text{-}0}^{\text{обр}} = (h_a - h_0) + T_0(s_0 - s_a) . \tag{9.28}$$

Работа, совершаемая потоком в результате обратимого перехода из состояния *1* в состояние *0*, равна сумме работ в обратимых процессах 1-*a* и *a*-0:

$$l_{1\text{-}0}^{\text{обр}} = l_{1\text{-}a}^{\text{обр}} + l_{a\text{-}0}^{\text{обр}} , \tag{9.29}$$

отсюда с учетом (9.25) и (9.27), имея в виду, что $s_1 = s_a$, получаем:

$$l_{1\text{-}0}^{\text{обр}} = (h_1 - h_a) + (h_a - h_0) + T_0(s_0 - s_1) . \tag{9.30}$$

Поскольку работа процесса обратимого изменения состояния источника работы представляет собой максимальную полезную работу (работоспособность) потока, можно записать[1)]:

$$l_{\text{полезн}}^{\text{макс}} = (h_1 - h_0) + T_0(s_0 - s_1) . \tag{9.30а}$$

[1)] Если в уравнение (9.29) значения $l_{1\text{-}2}^{\text{обр}}$ и $l_{a\text{-}0}^{\text{обр}}$ подставить не из уравнений (9.25) и (9.28), справедливых только для потока, а из уравнений для полезной работы системы в общем случае (т.е. работы, совершаемой системой, за вычетом работы, расходуемой на вытеснение окружающей среды), то, поскольку для обратимого адиабатного процесса 1-*a* из первого закона термодинамики следует, что

$$l_{\text{полезн } 1\text{-}a}^{\text{обр}} = (u_1 - u_a) - p_0(V_a - V_1)$$

и соответственно для обратимого изотермического процесса *a*-0

$$l_{\text{полезн } a\text{-}0}^{\text{обр}} = (u_a - u_0) + T(s_a - s_0) - p_0(V_0 - V_a) \ ,$$

мы получим уравнение (3.193) для единицы массы.

Удельную работоспособность потока называют его эксергией. Эксергию потока (для единицы массы) обозначают e:

$$e = (h - h_0) + T_0(s_0 - s). \qquad (9.30б)$$

Из этого уравнения следует, что эксергия потока однозначно определена, если заданы параметры этого потока (p и T) и параметры среды (p_0 и T_0).

Понятие эксергии потока оказывается весьма удобным для анализа степени термодинамического совершенства того или иного теплового аппарата или установки в целом. В самом деле, рассмотрим какой-либо тепловой аппарат (например, турбину), в который входит поток рабочего тела с параметрами p_1 и T_1; из аппарата этот поток рабочего тела выходит, имея параметры p_2 и T_2; внутри аппарата этот поток произвел полезную работу $l_{\text{полезн}}$. Если процесс внутри аппарата необратим, то, следовательно, в аппарате имеет место потеря эксергии D потока. Эта потеря эксергии в расчете на единицу массы (обозначим ее d), очевидно, равна:

$$d = (e_1 - e_2) - l_{\text{полезн}}. \qquad (9.31)$$

Если эксергия потока на входе в аппарат равна e_1, а на выходе из аппарата e_2, то разность величин $e_1 - e_2$ расходуется на совершение полезной работы $l_{\text{полезн}}$ и на потери, обусловленные необратимостью. Если бы процессы в этом аппарате были обратимы, то потеря работоспособности отсутствовала бы ($d = 0$) и в этом случае поток совершил бы максимально полезную работу

$$l^{\text{макс}}_{\text{полезн 1-2}} = e_1 - e_2 \ . \qquad (9.32)$$

В самом деле, например, если в адиабатном потоке эксергия между двумя сечениями потока (индексы 1 и 2) снижается на $\Delta e = e_1 - e_2$, то отсюда с учетом (9.30б) получаем:

$$e_1 - e_2 = (h_1 - h_2) + T_0(s_2 - s_1).$$

Если этот адиабатный процесс течения обратим, то $s_1 = s_2$ и в соответствии с уравнением (9.25)

$$e_1 - e_2 = l^{\text{обр}}_{1\text{-}2} \ ,$$

т.е.

$$e_1 - e_2 = l^{\text{макс}}_{\text{полезн}} ;$$

если же процесс идет с увеличением энтропии, то обусловленная необратимостью потеря работоспособности потока

$$d = T_0(s_2 - s_1)$$

будет, очевидно, равна:

$$d = (e_1 - e_2) - l_{\text{полезн}} .$$

В этом и состоит основная идея эксергетического метода: рабочее тело входит в аппарат с эксергией e_1 и, совершив полезную работу $l_{\text{полезн}}$, выходит из аппарата с эксергией e_2; при этом потеря работоспособности вследствие необратимости процессов внутри аппарата определяется по уравнению (9.31).

Важно подчеркнуть, что этот метод позволяет судить о степени необратимости процессов *внутри* аппарата по *внешней* характеристике — разности эксергий на входе в аппарат и на выходе из него.

Из определения эксергии [уравнение (9.30б)] следует, что эксергия потока однозначно определяется параметрами состояния потока p и T и параметрами

состояния среды p_0 и T_0. Следовательно, эксергию можно рассматривать как своеобразную функцию состояния неравновесной системы, состоящей из окружающей среды и источника работы в виде потока [1)].

Эксергия потока легко определяется с помощью h, s-диаграммы.

В h, s-диаграмме, представленной на рис. 9.3, точка *1* изображает состояние вещества при давлении p и температуре T, а точка *0* — состояние этого же вещества при параметрах среды (т.е. в равновесии со средой) — давлении p_0 и температуре T_0. Следовательно, отрезок *1-B* равен разности энтальпий $h_1 - h_0$.

Из точки *0* под углом α проведена прямая. Поскольку в соответствии с (4.42)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \tag{9.33}$$

то в h, s-диаграмме $\operatorname{tg}\alpha = T$. Угол α определяется из условия $\alpha = \operatorname{arctg} T_0$. Прямая, проведенная через точку 0 под этим углом, носит название прямой окружающей среды (или просто прямой среды). Из уравнения (9.33) следует, что прямая среды представляет собой касательную к изобаре $p_0 = \text{const}$ в точке, соответствующей состоянию среды. Из рис. 9.3 видно, что длина отрезка 0-*B* равна разности энтропий $(s_1 - s_0)$, а длина отрезка *A-B* равна $(s_1 - s_0)\operatorname{tg}\alpha$, т.е. $T_0(s_1 - s_0)$. Следовательно, длина отрезка *1-A*, представляющая собой разность длин отрезков *1-B* и *A-B*, равна $[(h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0)]$, т.е. эксергии.

Таким образом, эксергия потока с параметрами p и T относительно среды с параметрами p_0 и T_0 равна в h, s-диаграмме расстоянию по вертикали между точкой, изображающей состояние этого потока, и прямой среды.

Для разных температур окружающей среды будут различными и прямые среды — они будут иметь различный наклон и будут исходить из разных точек, так как координаты нулевой точки в h, s-диаграмме, h_0 и s_0, определяются значениями p_0 и T_0.

Наряду с описанным способом определения эксергии используется и специальная e, s-диаграмма, принцип построения которой ясен из описанного способа определения эксергии с помощью h, s-диаграммы; e, s-диаграмма изображена на рис. 9.4. Эта диаграмма представляет собой просто косоугольную h, s-диаграмму, в которой ось энтальпии расположена под углом $90° + \alpha$ к оси энтропии

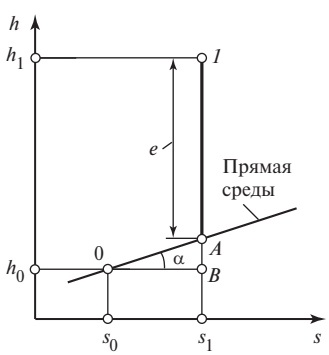


Рис. 9.3

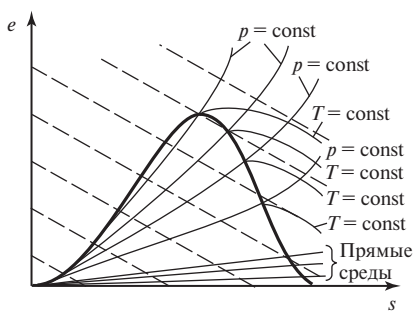


Рис. 9.4

[1)] Напомним, что понятие эксергии применимо не только к потоку. Ранее, § 3.10, было введено понятие эксергии замкнутого объема E_v.

(здесь $\alpha = \operatorname{arctg} T_0$). Следовательно, изоэнтальпы в e, s-диаграмме идут под углом $90° + \alpha$ к оси абсцисс (штриховые линии на рис. 9.4). Ясно, что e, s-диаграмма строится для одного конкретного значения температуры среды T_0. Для того чтобы иметь возможность определить с помощью e, s-диаграммы значение эксергии при других температурах среды, в диаграмме наносят прямые среды для этих температур; с этой точки зрения использование e, s-диаграммы вряд ли дает какие-либо существенные преимущества по сравнению с использованием h, s-диаграммы.

Обычно при анализе паросилового цикла давление окружающей среды выбирается равным $p_0 = 98$ кПа, а температура окружающей среды $T_0 = 0 \div 30$ °С. Поскольку для разных значений T_0 значения h_0 и s_0 воды будут различными, следовательно, прямые среды для разных температур будут исходить из разных точек 0. Практически эти точки располагаются в области воды так близко от пограничной кривой, что их можно считать лежащими на левой пограничной кривой. В e, s-диаграмме воды низшее значение T_0 (при котором прямая среды совпадает с осью абсцисс) принимается равным 0 °С.

Так определяется эксергия потока рабочего тела.

По аналогии с эксергией потока рабочего тела вводится, как уже указывалось в § 3.10, понятие об эксергии теплоты. Эксергия потока теплоты q, отдаваемой телом с температурой T, определяется в соответствии с (3.196) следующим образом:

$$e_q = q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \tag{9.34}$$

где T_0 — температура окружающей среды.

Если в тепловой аппарат, производящий полезную работу $l_{\text{полезн}}$, входит поток рабочего тела с параметрами p_1, T_1 и подводится поток теплоты q_1 от теплового источника, имеющего температуру $T_т$, а из аппарата выходит тот же поток рабочего тела с параметрами p_2, T_2, то в соответствии со сказанным выше потеря эксергии потоков рабочего тела и теплоты составляет:

$$d = [(e_{\text{вх}} + e_{q\,\text{вх}}) - e_{\text{вых}}] - l_{\text{полезн}}. \tag{9.35}$$

В том случае, если в тепловом аппарате полезная работа не производится, потеря эксергии, очевидно, составит:

$$d = (e_{\text{вх}} + e_{q\text{вх}}) - e_{\text{вых}}. \tag{9.36}$$

В величину d входят потери эксергии, обусловленные как трением, так и теплообменом при конечной разности температур; в величине d учтены и потери теплоты аппаратом, обусловленные теплообменом с окружающей средой.

Для количественной оценки степени термодинамического совершенства того или иного аппарата используется понятие так называемого эксергетического КПД, определяемого как

$$\eta_{\text{экс}} = \frac{l_{\text{полезн}}}{e_{\text{вх}} - e_{\text{вых}}}. \tag{9.37}$$

Если процессы в аппарате обратимы, то $l_{\text{полезн}} = l^{\text{макс}}_{\text{полезн}}$ и с учетом (9.32) $\eta_{\text{экс}} = 1$.

На основе сказанного выше нетрудно установить, что для тепловой машины (например, турбины) эксергетический КПД равен внутреннему относительному КПД машины, а для установки в целом —эффективному КПД установки.

Для тепловых аппаратов, не производящих полезной работы, определение эксергетического КПД по уравнению (9.37) лишено смысла. Для таких аппаратов логично определять эксергетический КПД следующим образом:

$$\eta_{\text{экс}} = \frac{e_{\text{вых}}}{e_{\text{вх}}}. \qquad (9.38)$$

Эта величина служит мерой необратимости процессов, протекающих внутри аппарата; если бы эти процессы были обратимыми, то $e_{\text{вх}} = e_{\text{вых}}$ и $\eta_{\text{экс}} = 1$.

В уравнениях (9.37) и (9.38) под $e_{\text{вх}}$ подразумевается сумма эксергий потока рабочего тела и потока теплоты.

Уравнения (9.35)—(9.38) позволяют определить потери эксергии d и эксергетический КПД $\eta_{\text{экс}}$ как тепловой установки в целом, так и отдельных ее частей. Для этого нужно располагать значениями эксергии всех входящих и выходящих потоков рабочего тела и потоков теплоты в рассматриваемом элементе установки.

> В некоторых случаях оказывается удобным потери эксергии подсчитывать по энтропии входящих и выходящих потоков с помощью формулы Гюи—Стодолы (3.205). Естественно, получающееся в результате этого расчета значение d будет тем же, что и при подсчете по уравнениям (9.35) и (9.36).

Вычислив потери эксергии в каждом из j элементов установки, мы получим важный для анализа эффективности работы установки материал. Найденные значения d_j покажут, в каких элементах установки необратимые процессы вносят основной вклад в величину $d_{\text{уст}}$; следовательно, процессы в этих элементах установки требуют усовершенствования в первую очередь.

В дальнейшем (в гл. 11) будет рассмотрен пример применения эксергетического метода к анализу конкретной теплосиловой установки.

В реальных циклах[1)] теплосиловых установок имеет место необратимость двух типов — вызванная наличием трения при течении рабочего тела в элементах установки и обусловленная наличием конечной разности температур в процессах передачи теплоты между рабочим телом и источниками теплоты. Будем называть цикл внутренне обратимым, если в нем отсутствуют потери на трение при течении рабочего тела, и полностью обратимым, если наряду с этим отсутствуют необратимые потери, связанные с внешним теплообменом (обменом теплоты с горячим и холодным источниками). С учетом сказанного цикл, в котором отсутствуют потери на трение при течении рабочего тела, но который осуществляется в интервале температур более узком, чем интервал температур между горячим и холодным источниками, будет обратимым внутренне, но необратимым внешне. Между тем максимальная работа была бы произведена рассматриваемой системой (горячий источник — рабочее тело — холодный источник) в том случае, если бы температура рабочего тела в процессах подвода и отвода теплоты была равна температурам источников теплоты. Наличие конечной разности температур приводит к потерям работоспособности (эксергии) системы, поэтому при анализе энергетических потерь установки мы должны будем учесть и эти потери.

Из предыдущего параграфа следует, что метод коэффициентов полезного действия учитывает потери, обусловленные лишь внутренней необратимостью цикла, но никак не учитывает потерь, обусловленных конечной разностью температур источника тепла и рабочего тела. Тем не менее метод коэффициентов полезного действия широко распространен в практике теплотехнических расче-

[1)] В данном случае речь идет только о собственно цикле теплосиловой установки и не рассматриваются механические и электрические потери в отдельных элементах установки.

тов. Объясняется это тем, что внешняя необратимость не влияет на количественные результаты анализа — если внутренняя необратимость цикла приводит к тому, что часть теплоты, сообщенной рабочему телу, уходит из цикла в виде потерь, то внешняя необратимость не приводит к потерям теплоты; одно и то же количество теплоты будет передано от горячего источника к рабочему телу вне зависимости от того, какова разность температур между ними. Внешняя необратимость приводит к потере работоспособности (т.е. недоиспользованию температурного потенциала теплоты, который в случае термодинамически более совершенной организации процесса подвода теплоты позволил бы получить бóльшую работу).

В этой связи рассмотрим, например, теплообмен в топке парового котла. В современных крупных котлах топки работают весьма эффективно, их теплопотери минимальны и КПД превышает 95 %. С позиций первого закона термодинамики это весьма совершенное устройство. Рассмотрим его с позиций второго закона термодинамики.

В топке имеет место ярко выраженная необратимость процесса передачи теплоты от горячего источника (горячие продукты сгорания), например имеющего температуру около 2200 К, к тепловоспринимающим экранным трубам, по которым циркулирует пароводяная эмульсия, имеющая, например, при давлении 9800 кПа температуру насыщения 583 К. Потерю эксергии d указанной системы, в которой имеет место необратимый переход теплоты q, подсчитываем по уравнению Гюи—Стодолы (3.205). В данном случае T_0 = 10 °С = 283 К — температура холодного источника (окружающей среды), а

$$\Delta S = 29\,300\left(\frac{1}{583} - \frac{1}{2200}\right) = 36{,}8 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)},$$

если q = 29 300 кДж/кг — теплота сгорания 1 кг условного топлива. В соответствии с уравнением (3.205)

$$q = 283 \cdot 36{,}8 = 10\,410 \text{ кДж/кг}$$

топлива, или 2,9 кВт · ч/кг топлива, т.е. потеря эксергии системы, отнесенная к 1 кг условного топлива (т. е. топлива, имеющего указанную выше теплоту сгорания), составляет 2,9 кВт · ч.

Таким образом, тепловое устройство, весьма эффективное с позиций первого закона термодинамики, оказывается весьма несовершенным с позиций второго закона, и это несовершенство вскрывается эксергетическим анализом теплосиловой установки.

Следовательно, как уже отмечалось, в отличие от метода коэффициентов полезного действия эксергетический метод дает возможность найти источники необратимости в элементах теплосиловой установки.

Глава десятая

ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ЦИКЛЫ

10.1. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

Как видно из самого названия, двигатель внутреннего сгорания представляет собой такую тепловую машину, в которой подвод теплоты к рабочему телу осуществляется за счет сжигания топлива внутри самого двигателя. Рабочим телом в таких двигателях является на первом этапе воздух или смесь воздуха с легко воспламеняющимся топливом, а на втором этапе — продукты сгорания этого жидкого или газообразного топлива (бензин, керосин, соляровое масло и др.). В газовых двигателях давления рабочего тела не слишком высоки и температуры его намного превышают критические, что позволяет с хорошим приближением рассматривать рабочее тело как идеальный газ; это существенно упрощает термодинамический анализ цикла.

Двигатели внутреннего сгорания обладают двумя существенными преимуществами по сравнению с другими типами тепловых двигателей. Во-первых, благодаря тому что у двигателя внутреннего сгорания горячий источник теплоты находится как бы внутри самого двигателя, отпадает необходимость в больших теплообменных поверхностях, через которые осуществляется подвод теплоты от горячего источника к рабочему телу. Это приводит к большей компактности двигателей внутреннего сгорания, например, по сравнению с паросиловыми установками. Второе преимущество двигателей внутреннего сгорания состоит в следующем. В тех тепловых двигателях, в которых подвод теплоты к рабочему телу осуществляется от внешнего горячего источника, верхний предел температуры рабочего тела в цикле ограничивается температурой, допустимой для конструкционных материалов (так, повышение температуры водяного пара в паротурбинных установках лимитируется свойствами сталей, из которых изготовляются элементы парового котла и паровой турбины; с ростом температуры, как известно, снижается предел прочности материала). В двигателях же внутреннего сгорания предельное значение непрерывно меняющейся температуры рабочего тела, получающего теплоту не через стенки двигателя, а за счет тепловыделения в объеме самого рабочего тела, может существенно превосходить этот предел. При этом надо еще иметь в виду, что стенки цилиндра и головки блока цилиндров имеют принудительное охлаждение, что позволяет расширить температурные границы цикла и тем самым увеличить его термический КПД.

Двигатели внутреннего сгорания (поршневого типа) широко используются в технике (в автомашинах, тракторах, самолетах старых типов и т.д.).

Основным элементом любого поршневого двигателя является цилиндр с поршнем, соединенным посредством кривошипно-шатунного механизма с внешним потребителем работы. Цилиндр снабжен двумя отверстиями с клапанами, через одно из которых осуществляется всасывание рабочего тела (воздуха или горючей смеси), а через другое — выброс рабочего тела по завершении цикла.

Различают три основных вида циклов поршневых двигателей внутреннего сгорания:

цикл Отто (сгорание при $V = \text{const}$);

цикл Дизеля (сгорание при $p = \text{const}$);

цикл Тринклера (сгорание при $V = \text{const}$ и затем при $p = \text{const}$).

Цикл Отто. Рассмотрим цикл Отто (названный так по имени немецкого конструктора Н.А. Отто, осуществившего этот цикл в 1876 г.). Схема двигателя,

работающего по циклу Отто, и индикаторная диаграмма этого двигателя представлены на рис. 10.1.

Поршень I совершает возвратно-поступательное движение в цилиндре II, снабженном всасывающим III и выхлопным IV клапанами. В процессе *a—1* поршень движется слева направо, в цилиндре создается разрежение, открывается всасывающий клапан III и в цилиндр подается горючая смесь, приготовленная в специальном устройстве — карбюраторе. Горючей смесью в цикле Отто является воздух, смешанный с некоторым количеством паров бензина (или другого горючего). После того как поршень дойдет до крайнего правого положения, процесс заполнения цилиндра горючей смесью заканчивается и всасывающий клапан закрывается, поршень начинает двигаться в обратном направлении — справа налево. При этом горючая смесь в цилиндре сжимается и ее давление возрастает (процесс *1-2*). После того как давление смеси в цилиндре достигает определенного значения, соответствующего точке *2* на индикаторной диаграмме, с помощью электрической свечи *V* производится поджигание горючей смеси. Процесс сгорания смеси происходит практически мгновенно, поршень не успевает переместиться, и поэтому процесс сгорания можно считать изохорным. В процессе сгорания выделяется теплота, за счет которой рабочее тело, находящееся в цилиндре, нагревается и его давление повышается до значения, соответствующего точке *3* на индикаторной диаграмме. Под действием этого давления поршень вновь перемещается вправо, совершая при этом работу расширения, отдаваемую внешнему потребителю. После того как поршень дойдет до правой мертвой точки, с помощью специального устройства открывается выхлопной клапан *IV* и давление в цилиндре снижается до значения, несколько превышающего атмосферное (процесс *4-5*); при этом часть газа выходит из цилиндра. Затем поршень вновь движется влево, выталкивая из цилиндра в атмосферу оставшуюся часть отработавших газов [1].

После этого начинается новый цикл — всасывание следующей порции горючей смеси и т.д.

Таким образом, поршень в цилиндре двигателя, работающего по циклу Отто, в течение одного цикла совершает четыре хода (такта) — всасывание, сжатие, расширение после сгорания смеси, выталкивание продуктов сгорания в атмосферу.

Термодинамический анализ цикла Отто удобно проводить, рассматривая идеализированный цикл, соответствующий рассмотренной индикаторной диа-

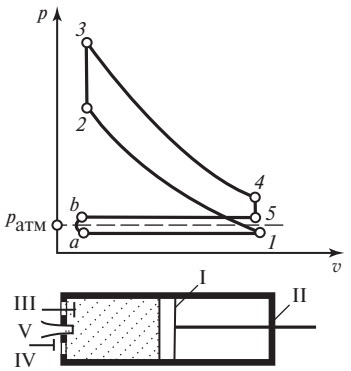


Рис. 10.1

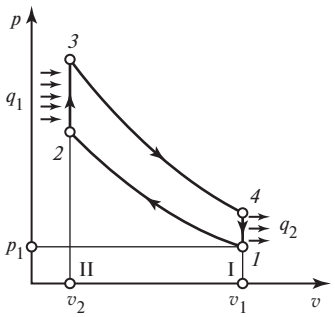


Рис. 10.2

[1] Как видно из индикаторной диаграммы, давление в цилиндре в процессе всасывания несколько меньше, а в процессе выхлопа — несколько больше атмосферного в результате аэродинамического сопротивления обоих клапанов и соответствующих подводящих патрубков.

грамме. Такой идеализированный цикл Отто представлен в p, v-диаграмме на рис. 10.2, построенной для единицы массы рабочего тела.

Реальный цикл двигателя внутреннего сгорания — это разомкнутый цикл, рабочее тело засасывается извне и по окончании цикла выбрасывается в атмосферу; таким образом, в каждом цикле участвует новая порция рабочего тела. Поскольку в горючей смеси, подаваемой в цилиндр двигателя (воздух + топливо), количество топлива относительно невелико по сравнению с количеством воздуха, для удобства анализа можно считать, что цикл двигателя внутреннего сгорания является замкнутым, рабочим телом цикла является воздух, количество которого в двигателе остается неизменным, а подвод теплоты q_1 к рабочему телу осуществляется от внешнего горячего источника через стенку цилиндра в изохорном процессе *2-3* и соответственно отвод теплоты q_2 от рабочего тела к холодному источнику — в изохорном процессе *4-1*. Что касается термодинамического анализа такой замкнутый цикл не отличается от разомкнутого цикла Отто.

Поскольку процессы сжатия (*1-2*) и расширения (*3-4)* в этом цикле происходят за весьма короткие промежутки времени, в течение которых не успевает произойти заметного теплообмена с окружающей средой, с хорошим приближением эти процессы можно считать адиабатными.

Таким образом, идеализированный замкнутый цикл, термодинамически эквивалентный циклу Отто, состоит из двух адиабат (адиабата сжатия *1-2* и адиабата расширения *3-4*) и двух изохор (изохора подвода теплоты *2-3* и изохора отвода теплоты *4-1*). Работа, производимая двигателем за один цикл, изображается площадью *2-3-4-1-2*.

Определим термический КПД цикла Отто.

Количество теплоты, подводимой к рабочему телу в изохорном процессе *2-3*, определяется уравнением (7.6):

$$q_1 = c_v(T_3 - T_2), \tag{10.1}$$

где T_2 и T_3 — температуры рабочего тела соответственно до подвода теплоты и после него, а c_v — средняя теплоемкость рабочего тела в рассматриваемом интервале температур (если считать рабочее тело идеальным газом с постоянной теплоемкостью, то тогда c_v — постоянная теплоемкость такого газа).

Количество теплоты, отводимой от рабочего тела в изохорном процессе *4-1*, составляет:

$$q_2 = c_v(T_4 - T_1), \tag{10.2}$$

где T_4 и T_1 — температуры рабочего тела до отвода теплоты и после него.

Отсюда следует, что в соответствии с общим определением

$$\eta_т = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

термический КПД цикла Отто может быть выражен уравнением

$$\eta_т = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)}. \tag{10.3}$$

При условии $c_v = \text{const}$ это выражение может быть приведено к следующему виду:

$$\eta_т = 1 - \frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1}\ \frac{T_1}{T_2}. \tag{10.4}$$

Для идеального газа отношение T_1 / T_2 в адиабатном процессе определяется соотношением (7.60а):

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1}.$$

Обозначим через ε отношение удельных объемов рабочего тела до сжатия и после него:

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}. \tag{10.5}$$

Величина ε носит название степени сжатия.

С учетом (10.5) уравнение (7.60а) может быть записано следующим образом:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \tag{10.6}$$

Для адиабат *1-2* и *3-4* можно написать уравнения Пуассона:

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k; \tag{10.7}$$

$$p_4 v_4^k = p_3 v_3^k. \tag{10.8}$$

Деля почленно (10.8) на (10.7) и учитывая при этом, что $v_2 = v_3$ и $v_4 = v_1$, получаем:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} \tag{10.9}$$

или

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}. \tag{10.10}$$

С учетом (10.10) и (10.6) уравнение (10.4) для термического КПД цикла Отто принимает вид:

$$\eta_т = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \tag{10.11}$$

Зависимость $\eta_т$ цикла Отто от ε для $k = 1{,}40$ представлена на рис. 10.3.

По уравнению (10.11) термический КПД цикла Отто зависит только от степени сжатия рабочего тела в адиабатном процессе *1-2*, причем чем больше степень сжатия ε, тем выше термический КПД цикла.

Вывод о том, что благодаря применению предварительного сжатия рабочего газа возрастает термический КПД двигателя, весьма важен; в дальнейшем будет показано, что этот вывод справедлив для любых двигателей внутреннего сгорания.

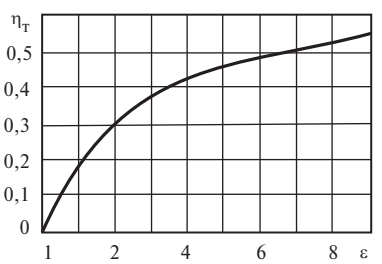


Рис. 10.3

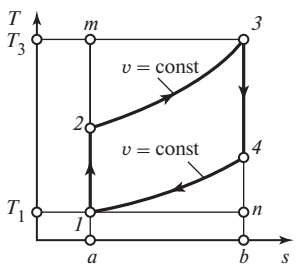


Рис. 10.4

Говоря о циклах двигателей внутреннего сгорания, следует в этой связи упомянуть о двигателе, созданном в 1859 г. французским изобретателем Э. Ленуаром. В этом цикле сжигание топлива (светильного газа) в камере сгорания осуществлялось при атмосферном давлении. Термический КПД этого двигателя был весьма мал (3—4 %).

Вывод о том, что применение предварительного сжатия воздуха позволит резко увеличить термический КПД двигателя, был огромным шагом вперед в развитии теории двигателей внутреннего сгорания. Интересно отметить, что впервые мысль о целесообразности предварительного сжатия воздуха перед подачей его в камеру сгорания была высказана С. Карно еще в 1824 г. Впервые схема двигателя со сжатием воздуха и сгоранием при постоянном объеме была предложена в 1862 г. Бо де Роше; впоследствии Отто построил двигатель, в котором был осуществлен этот цикл.

Итак, для увеличения $\eta_т$ выгодно всячески увеличивать степень сжатия. Однако практически осуществить сжатие до слишком высоких значений ε, сопровождающееся значительным повышением температуры и давления, не удается по той причине, что по достижении определенного значения ε часто еще до прихода поршня в левое крайнее положение происходит самовоспламенение горючей смеси; как правило, этот процесс носит детонационный характер и разрушает элементы двигателя. Поэтому степень сжатия в обычных карбюраторных двигателях не превышает 7÷12. Степень сжатия зависит от качества топлива, повышаясь с улучшением его антидетонационных свойств, характеризуемых октановым числом.

Теплота q_1, подводимая к рабочему телу в цикле Отто (T, s-диаграмма на рис. 10.4), изображается в T, s-диаграмме площадью *a-2-3-b-a*, теплота q_2, отводимая от рабочего тела, — площадью *a-1-4-b-a*, а работа цикла — площадью *1-2-3-4-1* [1)].

Карбюраторные двигатели, работающие по циклу Отто, широко распространены в технике: они применяются в легковых и многих грузовых автомашинах, на самолетах (с поршневыми двигателями).

Цикл Дизеля. Степень сжатия ε в цикле может быть повышена, если сжимать не горючую смесь, а чистый воздух, и затем после окончания процесса сжатия вводить в цилиндр горючее. Именно на этом принципе основан цикл Дизеля (названный по имени немецкого инженера Р. Дизеля, построившего в 1897 г. двигатель, работавший по этому циклу). Схема двигателя, работающего по циклу Дизеля, и индикаторная диаграмма этого двигателя представлены на рис. 10.5. В процессе *a-1* в цилиндр двигателя засасывается чистый атмосферный воздух; в процессе *1-2* осуществляется адиабатное сжатие этого воздуха до давления p_2 (степень сжатия в двигателях с циклом Дизеля обычно достигает $\varepsilon = 15÷16$). Затем начинается процесс расширения воздуха и одновременно через специальную форсунку впрыскивается топливо (керосин, соляровое масло). За счет высокой температуры сжатого воздуха топливо воспламеняется и сгорает при постоянном давлении, что обеспечивается расширением газа от v_2 к v_3 при p = const. Поэтому цикл Дизеля называют циклом со сгоранием при постоянном давлении.

[1)] Для идеального газа любые две изохоры, так же как и любые две изобары, в T, s-диаграмме эквидистантны; в самом деле, поскольку тангенс угла наклона изохоры в T, s-диаграмме есть $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$, $c_v \neq f(v)$, то при данной температуре все изохоры идеального газа имеют одинаковый наклон (аналогично и изобары).

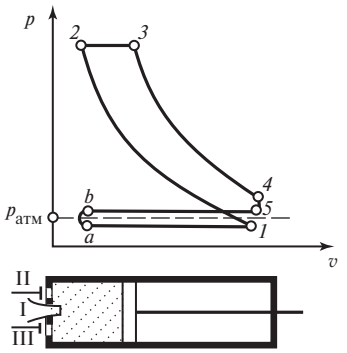


Рис. 10.5

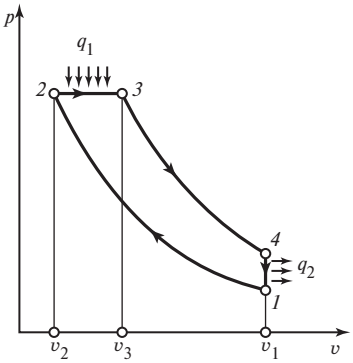


Рис. 10.6

После того как процесс ввода топлива в цилиндр заканчивается (точка *3*), дальнейшее расширение рабочего тела происходит по адиабате *3-4*. В состоянии, соответствующем точке *4*, открывается выхлопной клапан цилиндра, давление в цилиндре снижается до атмосферного (по изохоре *4-5*) и газ выталкивается из цилиндра в атмосферу (линия *5-b*); таким образом, цикл Дизеля — это четырехтактный цикл.

Для удобства анализа заменяем рассмотренный цикл Дизеля термодинамически эквивалентным ему идеализированным замкнутым циклом, осуществляемым с чистым воздухом; *p*, *υ*-диаграмма этого цикла представлена на рис. 10.6. Как видно из этой диаграммы, идеализированный цикл Дизеля состоит из двух адиабат (адиабаты сжатия *1-2* и адиабаты расширения *3-4*), изобары *2-3*, по которой осуществляется подвод теплоты q_1 от горячего источника, и изохоры *4-1*, по которой осуществляется отвод теплоты q_2 к холодному источнику.

Вычислим термический КПД этого цикла (по-прежнему считая воздух, используемый в качестве рабочего тела этого цикла, идеальным газом с постоянной теплоемкостью).

Введем еще одно обозначение — степень предварительного расширения ρ:

$$\rho = \frac{v_3}{v_2}. \tag{10.12}$$

Из общего выражения для термического КПД любого цикла

$$\eta_т = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

с учетом того, что в изохорном процессе *4-1* [см. (10.2)]

$$q_2 = c_v(T_4 - T_1),$$

а в изобарном процессе *2-3*

$$q_1 = c_p(T_3 - T_2), \tag{10.13}$$

получаем:

$$\eta_т = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} \tag{10.14}$$

или с учетом (7.55)

$$\eta_т = 1 - \frac{1}{k}\,\frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1}\,\frac{T_1}{T_2}. \tag{10.15}$$

В изобарном процессе идеального газа

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} = \rho\,. \tag{10.16}$$

Из уравнений адиабаты для процессов *1-2* и *3-4* имеем:

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k;$$

$$p_4 v_4^k = p_3 v_3^k;$$

с учетом того, что $v_4 = v_1$ и $p_2 = p_3$, получаем, почленно деля (10.8) на (10.7):

$$\frac{p_4}{p_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^k. \tag{10.17}$$

Заменяя в этом соотношении p_1 и p_4 на изохоре $v_4 = v_1$ по уравнению Клапейрона, получаем с учетом (10.12):

$$\frac{T_4}{T_1} = \rho^k. \tag{10.18}$$

Подставляя (10.18) и (10.16) в (10.15), получаем следующее выражение для термического КПД цикла Дизеля:

$$\eta_т = 1 - \frac{1}{k}\,\frac{\rho^k - 1}{\rho - 1}\,\frac{1}{\varepsilon^{k-1}}\,. \tag{10.19}$$

Это соотношение показывает, что термический КПД цикла Дизеля тем выше, чем больше степень сжатия ε (как и в цикле Отто) и чем меньше величина ρ.

Зависимость $\eta_т$ цикла Дизеля от ε для разных значений ρ при k = 1,40 представлена на рис. 10.7.

Цикл Дизеля в *T*, *s*-диаграмме представлен на рис. 10.8. Величина q_1 изображается площадью *a-2-3-b-a*, величина q_2 — площадью *a-1-4-b-a*, работа цикла $l_ц$ — площадью *1-2-3-4-1*.

Сравним между собой значения термических КПД циклов Отто и Дизеля, принимая в обоих циклах одинаковой либо степень сжатия ε, либо наивысшую температуру рабочего тела в цикле T_3; разумеется, исходные параметры рабочего тела в начальной точке цикла (p_1, v_1, T_1) считают одинаковыми для обоих циклов.

Если принять, что степень сжатия в обоих циклах одна и та же, то из (10.11) и (10.19) очевидно, что термический КПД цикла Отто выше термического КПД цикла Дизеля. Однако сравнение КПД этих циклов при условии одинаковых значений ε вряд ли правомерно, так как преимуществом цикла Дизеля по срав-

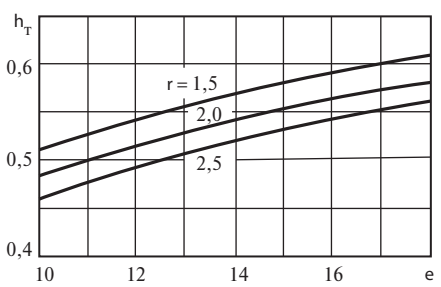


Рис. 10.7

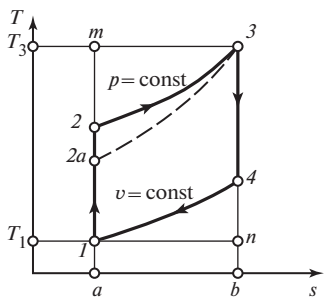


Рис. 10.8

нению с циклом Отто является, как отмечалось выше, именно возможность достижения более высоких степеней сжатия.

Сравнение значений $\eta_т$ циклов Отто и Дизеля при условии одинаковой наивысшей температуры цикла T_3 показывает, что в этом случае термический КПД цикла Дизеля будет выше, чем термический КПД цикла Отто. В частности, это видно и из T, s-диаграммы на рис. 10.8; поскольку $c_p > c_v$, т.е. $T\,(\partial s/\partial T)_p > T\,(\partial s/\partial T)_v$, то следовательно, в T, s-диаграмме изохора идет более круто, чем изобара (на рис. 10.8 штриховой линией нанесена изохора цикла Отто *2a-3*), и, значит, степень заполнения цикла Дизеля выше, чем цикла Отто.

При сравнении обоих циклов при равных работах цикла $l_ц = q_1 - q_2$ и максимальном давлении легко заметить, что теплота q_2 в цикле Отто больше, чем в цикле Дизеля, а термический КПД меньше. Подобное сравнение наиболее оправдано и дает основание считать цикл Дизеля более экономичным, чем цикл Отто.

Надо при этом отметить, что двигатель Дизеля, не нуждающийся в карбюрировании топлива, может работать на более низкосортном топливе.

Основными недостатками двигателя Дизеля по сравнению с двигателем Отто являются необходимость затраты работы на привод устройства для распыления топлива и относительная тихоходность, обусловленная более медленным сгоранием топлива.

Цикл Тринклера. Своего рода «гибридом» циклов Отто и Дизеля является цикл со смешанным сгоранием, или цикл Тринклера [1)] (иногда называемый также циклом Сабатэ). Двигатели, работающие по этому типу (рис. 10.9), имеют так называемую форкамеру, соединенную с рабочим цилиндром узким каналом. На рис. 10.10 показан цикл такого двигателя в p, v-диаграмме. В рабочем цилиндре воздух адиабатически сжимается за счет инерции маховика, сидящего на валу двигателя, нагреваясь при этом до температуры, обеспечивающей воспламенение жидкого топлива, подаваемого в форкамеру (процесс *1-2*). Форма и расположение последней способствуют наилучшему смешению топлива с воздухом, в результате чего происходит быстрое сгорание части топлива в небольшом объеме форкамеры (процесс *2-5*).

Благодаря возрастанию давления в форкамере образовавшаяся в ней смесь несгоревшего топлива, воздуха и продуктов сгорания проталкивается в рабочий цилиндр, где происходит догорание оставшегося топлива, сопровождающееся перемещением поршня слева направо при приблизительно постоянном давле-

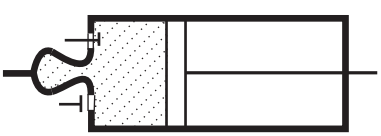


Рис. 10.9

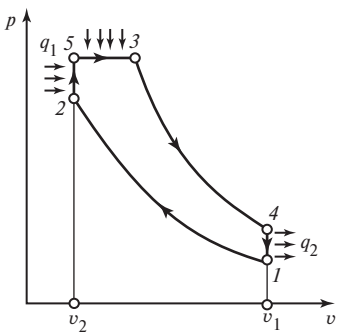


Рис. 10.10

[1)] По имени русского инженера Г.В. Тринклера, впервые предложившего этот цикл в 1904 г.

нии (процесс *5-3*). По окончании сгорания топлива дальнейшее расширение продуктов сгорания (рабочий ход) происходит адиабатически (процесс *3-4*), после чего отработавшие газы удаляются из цилиндра (процесс *4-1*).

Таким образом, в цикле со смешанным сгоранием подвод теплоты q_1 осуществляется вначале по изохоре (q_1'), а затем по изобаре (q_1'').

Особенность двигателя со смешанным сгоранием состоит в том, что в отличие от двигателя Дизеля он не нуждается в компрессоре высокого давления для распыления жидкого топлива. Жидкое топливо, введенное в форкамеру при сравнительно невысоком давлении, распыляется струей сжатого воздуха, поступающего из основного цилиндра. Вместе с тем цикл со смешанным сгоранием частично сохраняет преимущества цикла Дизеля перед циклом Отто — часть процесса сгорания осуществляется при постоянном давлении.

Определим термический КПД цикла со смешанным сгоранием.

В общем соотношении

$$\eta_т = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

величина q_2 (теплота, отводимая по изохоре *4-1*) по-прежнему определяется соотношением (10.2):

$$q_2 = c_v(T_4 - T_1),$$

тогда как величина q_1 складывается из теплоты q_1', подводимой в изохорном процессе *2-5*, и теплоты q_1'', подводимой в изобарном процессе *5-3*:

$$q_1 = q_1' + q_1''. \tag{10.20}$$

Очевидно, что

$$q_1' = c_v(T_5 - T_2); \tag{10.21}$$

$$q_1'' = c_p(T_3 - T_5). \tag{10.22}$$

Отсюда для термического КПД цикла со смешанным сгоранием получаем:

$$\eta_т = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_5 - T_2) + c_p(T_3 - T_5)}, \tag{10.23}$$

или

$$\eta_т = 1 - \frac{\dfrac{T_4}{T_1} - 1}{\left(\dfrac{T_5}{T_2} - 1\right) + k\,\dfrac{T_5}{T_2}\left(\dfrac{T_3}{T_5} - 1\right)}\,\frac{T_1}{T_2}. \tag{10.24}$$

Для изохоры *4-1* имеем из уравнения Клапейрона:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}. \tag{10.25}$$

Уравнения для адиабат *1-2* и *3-4* можно записать в виде [см. (10.7); (10.8)]

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k; \quad \text{и} \quad p_4 v_4^k = p_3 v_3^k.$$

Почленно деля (10.8) на (10.7) и учитывая, что $v_1 = v_4$, получаем:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2}\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^k . \tag{10.26}$$

Поскольку $p_3 = p_5$ (изобара *5-3*), *а* $v_2 = v_5$ (изохора *2-5*), это соотношение можно преобразовать к виду

$$\frac{p_4}{p_1} = \lambda\rho^k, \tag{10.27}$$

где $\lambda = p_5/p_2$ — степень повышения давления в изохорном процессе сгорания, а $\rho = v_3/v_5$ — степень предварительного расширения в изобарном процессе сгорания. С учетом этого соотношения получаем из (10.26):

$$\frac{T_4}{T_1} = \lambda\rho^k. \tag{10.28}$$

Для изохоры *2-5* имеем:

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{p_5}{p_2} = \lambda , \tag{10.29}$$

а для изобары *5-3*

$$\frac{v_3}{v_5} = \frac{T_3}{T_5} = \rho . \tag{10.30}$$

Наконец, в соответствии с (10.6)

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} .$$

С учетом (10.28)—(10.30) и (10.6) получаем из (10.24):

$$\eta_т = 1 - \frac{\lambda\rho^k - 1}{(\lambda - 1) + k\lambda(\rho - 1)} \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} . \tag{10.31}$$

При $\rho = 1$ (это соответствует отсутствию изобарного процесса) уравнение (10.31) превращается в уравнение (10.11) для термического КПД цикла Отто, а при $\lambda = 1$ (отсутствие изохорного процесса) уравнение (10.41) превращается в уравнение (10.19) для $\eta_т$ цикла Дизели.

Сопоставление КПД основных циклов поршневых двигателей. Сравнение значения $\eta_т$ для цикла со смешанным сгоранием со значениями $\eta_т$ цикла Отто и цикла Дизеля показывает, что при одинаковых степенях сжатия ε

$$\eta_т^{\text{Дизеля}} < \eta_т^{\text{смеш.сгор}} < \eta_т^{\text{Отто}} , \tag{10.32}$$

а при одинаковых наивысших температурах цикла (T_3)

$$\eta_т^{\text{Дизеля}} > \eta_т^{\text{смеш.сгор}} > \eta_т^{\text{Отто}} . \tag{10.33}$$

Указанные неравенства наглядно иллюстрируются *T*, *s*-диаграммой (рис. 10.11); в частности, соотношение (10.33) вытекает из равенства для всех трех циклов теплоты q_2, равной площади *a-1-4-b-a* при наибольшем значении работы цикла в цикле Дизеля (площадь *1-2b-3-4-1*), среднем значении работы цикла в смешанном цикле (площадью *1-2-5-3-4-1*) и наименьшем значении работы цикла в цикле Отто (площадь *1-2a-3-4-1*).

Попутно отметим, что в четырехтактных двигателях в течение тактов всасывания и выталкивания продуктов сгорания, протекающих при давлении, близком к атмосферному, двигатель выполняет несвойственную ему работу, поэтому современные быстроходные поршневые двигатели, например мотоциклетные, работают в два такта, а такты всасывания и выталкивания заменяются поступлением рабочего тела и удалением его из цилиндра через специальные окна, заменяющие всасывающий и выхлопной клапаны и не закрываемые движущимся поршнем. Двухтактные двигатели имеют такие же циклы, как и четырехтактные.

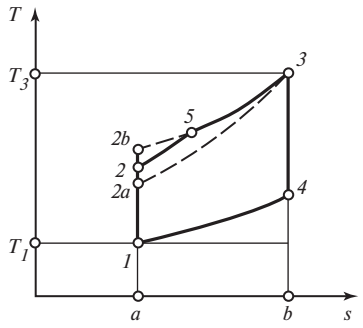


Рис. 10.11

Результаты приведенного в этом параграфе анализа эффективности циклов двигателей внутреннего сгорания справедливы лишь для идеализированных циклов без учета необратимости и других факторов. В реальных циклах рабочее тело (в первых двух тактах — это воздух в цикле Дизеля и в цикле со смешанным сгоранием или горючая смесь в цикле Отто, в последующих тактах — это воздух и продукты сгорания) по своим свойствам отличается от идеального газа с постоянной теплоемкостью; вследствие неизбежного трения процессы адиабатного сжатия и расширения происходят не по изоэнтропе, а с ростом энтропии; принудительное охлаждение стенок цилиндра еще больше увеличивает отклонение этих процессов от изоэнтропных; сгорание происходит за малые, но все же конечные промежутки времени, в течение которых поршень успевает несколько переместиться, так что условие изохорности процесса сгорания выполняется не совсем строго; имеют место механические потери в механизме и т.д.

Это же относится к процессу выхлопа при открывании выхлопного клапана.

Поэтому для перехода от идеальных термодинамических циклов, исследованных выше, к реальным циклам необходимо вводить внутренний относительный КПД двигателя, численное значение которого определяется экспериментально при испытании последнего.

10.2. Циклы газотурбинных установок

Одним из основных недостатков, присущих поршневым двигателям внутреннего сгорания, является неизбежная неравномерность работы двигателя во времени — в течение цикла температуры и давления в цилиндре резко меняются; для преобразования возвратно-поступательного движения поршня во вращательное неизбежно применение кривошипно-шатунного механизма. Средняя скорость рабочего тела в двигателе невелика. Все эти обстоятельства не позволяют при создании двигателей внутреннего сгорания сосредоточить большую мощность в одном агрегате.

От этих недостатков свободен двигатель внутреннего сгорания другого типа — газотурбинная установка (ГТУ). В отличие от поршневого двигателя внутреннего сгорания, в котором процессы происходят последовательно, один за другим, в *одном и том же* элементе двигателя — цилиндре, в ГТУ процессы происходят в *различных* элементах этой установки, и, таким образом, в ней нет такой неравномерности условий работы элементов двигателя, как в поршневом двигателе. В ГТУ средняя скорость рабочего тела значительно выше, чем в поршневых двигателях. Все это позволяет сосредоточить в сравнительно небольших по размеру ГТУ большие мощности.

В настоящее время ГТУ широко применяются в качестве транспортных установок (в авиации, на колесных и гусеничных машинах, на железнодорожном транспорте, на флоте) и для привода нагнетателей газоперекачивающих станций магистральных газопроводов. Газотурбинные установки применяются на электростанциях для производства электрической энергии как в качестве самостоятельных энергоблоков, так и в составе комбинированных парогазовых установок (см. § 11.7).

В теории термодинамических циклов газотурбинные установки классифицируются по тому же признаку, что и поршневые двигатели внутреннего сгорания, — по способу сжигания топлива: со сгоранием топлива при постоянном давлении и со сгоранием при постоянном объеме. Мы рассмотрим здесь только ГТУ с подводом теплоты при постоянном давлении, так как ГТУ с подводом теплоты при постоянном объеме в связи с техническими сложностями создания специальных камер сгорания сколько-нибудь широкого распространения не получили.

Цикл простой ГТУ. Принципиальная схема простой ГТУ представлена на рис. 10.12. Воздух из окружающей среды (состояние *1*) поступает в компрессор *К*, где адиабатно сжимается до давления p_2, обычно не превышающего 3 МПа. В камере сгорания *КС* происходит сгорание жидкого или газообразного топлива. Образовавшиеся в *КС* газы (смесь продуктов сгорания и воздуха, не участвующего в процессе окисления топлива) в состоянии *3* при температуре 1000—1800 К поступают в газовую турбину *Т*, где адиабатно расширяются до первоначального давления p_1, после чего выбрасываются в окружающую среду.

Компрессор *К*, газовая турбина *Т* и электрогенератор *Г* жестко соединены между собой, и поэтому часть работы, производимой турбиной, расходуется на привод компрессора, остальная часть (за вычетом потерь на трение в подшипниках и расхода энергии на привод топливного насоса) и есть работа ГТУ

$$l_{\text{ГТУ}} = l_{\text{т}} - l_{\text{к}}, \tag{10.34}$$

которая передается потребителю. На рис. 10.12 в качестве потребителя работы показан электрический генератор *Г*, в котором механическая энергия преобразуется в электроэнергию.

На рис. 10.13 в *Т*, *s*-диаграмме показан *обратимый термодинамический цикл 1-2-3-4-1*, осуществляемый рабочим телом ГТУ. Цикл простой ГТУ называют также циклом Брайтона. В обратимых циклах все процессы обратимы, поэтому адиабатные процессы сжатия в компрессоре *1-2* и расширения в турбине *3-4* обратимы, т.е. осуществляются без трения, и поэтому изоэнтропны. Кроме того, будем считать состав рабочего тела по тракту ГТУ неизменным и обладающим свойствами воздуха. Это допущение только на первый взгляд может показаться странным — ведь в компрессоре сжимается воздух, а в турбине расширяются

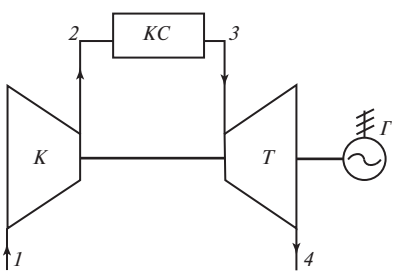


Рис. 10.12

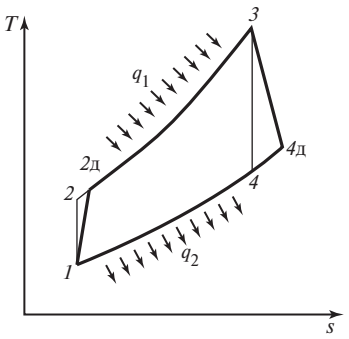


Рис. 10.13

газы, представляющие собой смесь воздуха и продуктов сгорания, по своим свойствам не существенно отличающуюся от свойств воздуха. Далее, при термодинамическом анализе обычно пренебрегают потерей давления в *КС* и небольшим отличием давления p_1 от давления p_4. Поэтому процесс *2-3* в камере сгорания представляется как изобарный подвод теплоты q_1 к рабочему телу — воздуху, а процесс охлаждения уходящих газов в окружающей среде — это изобарный процесс *4-1*. Таким образом, хотя схема простой ГТУ является разомкнутой, но цикл этой установки в *T*, *s*-диаграмме изображается как замкнутый. В связи с этим иногда такие установки называют газотурбинными установками, работающими по *разомкнутому циклу*.

Для определения удельной работы турбины $l_т$ и компрессора $l_к$, а также подведенной и отведенной теплоты (q_1 и q_2) применяют уравнение первого закона термодинамики для потока вещества (2.77), в котором пренебрегают изменением кинетической и потенциальной энергии потока. Тогда, учитывая, что в адиабатных процессах сжатия и расширения $q = 0$, получим:

$$l_т = h_3 - h_4 \tag{10.35}$$

и

$$l_к = h_2 - h_1, \tag{10.36}$$

а поскольку в процессах подвода и отвода теплоты $l_{техн} = 0$, то

$$q_1 = h_3 - h_2 \tag{10.37}$$

и

$$q_2 = h_4 - h_1. \tag{10.38}$$

Понятно, что работа процесса сжатия *1-2* и теплота процесса *4-1* имеют отрицательный знак и равны, соответственно, $l_{1\text{-}2} = h_1 - h_2$ и $q_{4\text{-}1} = h_1 - h_4$. Но при анализе термодинамических циклов под работой компрессора, а также под отведенной теплотой обычно понимают их абсолютные значения, определяемые соотношениями (10.36) и (10.38). Поэтому величина работы ГТУ в соотношении (10.34) записывается как разность, а не сумма работ турбины и компрессора.

Мощности турбины, компрессора и всей ГТУ легко определить, если известны величины их удельных работ $l_т$, $l_к$, $l_{ГТУ}$ и массовый расход рабочего тела *m*:

$$N_т = ml_т; \tag{10.39}$$

$$N_к = ml_к; \tag{10.40}$$

$$N_{ГТУ} = ml_{ГТУ} = N_т - N_к. \tag{10.41}$$

Термический КПД обратимого цикла ГТУ *1-2-3-4-1* определяется как отношение работы цикла (10.34) к подведенной теплоте (10.37)

$$\eta_т = \frac{l_{ГТУ}}{q_1} = \frac{l_т - l_к}{q_1} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2}. \tag{10.42}$$

Соотношения (10.34)—(10.42) позволяют рассчитать величины удельных работ и мощностей турбины, компрессора и всей установки, а также термический КПД обратимого цикла ГТУ. Значения энтальпий при этом берутся из таблиц или определяются по соответствующим уравнениям состояния. Как следует из формул (10.34)—(10.36) и (10.42), удельная работа и внутренний КПД обратимого цикла ГТУ определяются энтальпиями h_1, h_2, h_3 и h_4, для нахождения которых достаточно знать давление p_1 и температуру T_1 окружающего воздуха, температуру газа перед турбиной T_3 и давление газа p_2 в камере сгорания (или степень повышения давления $\beta = p_2/p_1$ в компрессоре). Рассмотрим влияние

этих факторов на удельную работу и внутренний КПД обратимого цикла ГТУ. Так как давление p_1 и температура T_1 — это параметры окружающего воздуха, которые изменять по нашему усмотрению невозможно, то исследуем влияние температуры газов T_3 и давления $p_2 = p_3$ на удельную работу $l_{\text{ГТУ}}$ и термический КПД $\eta_т$ обратимого цикла ГТУ.

Эти зависимости могут быть получены аналитически, если ввести некоторые упрощающие расчет допущения. Для этого заменим в (10.35)—(10.37) и (10.42) разности энтальпий произведением изобарной теплоемкости c_p на соответствующие разности температур; при этом теплоемкость c_p будем считать величиной постоянной и не зависящей от температуры:

$$l_{\text{ГТУ}} = l_т - l_к = c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1) = \\ = c_p T_3 \frac{\tau - 1}{\tau} - c_p T_1(\tau - 1) = c_p T_1 \frac{(\tau - 1)(\theta - \tau)}{\tau}; \qquad (10.43)$$

$$q_1 = h_3 - h_2 = c_p(T_3 - T_1) - c_p(T_2 - T_1) = \\ = c_p T_1(\theta - 1) - c_p T_1(\tau - 1) = c_p T_1(\theta - \tau), \qquad (10.44)$$

$$\eta_t = \frac{l_{\text{ГТУ}}}{q_1} = 1 - \frac{1}{\tau} = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}, \qquad (10.45)$$

где

$$\tau = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}} \qquad (10.46)$$

— степень повышения температуры при обратимом сжатии в компрессоре; отношение максимальной температуры в цикле к минимальной температуре $\theta = T_3 / T_1$.

Использование в соотношениях (10.43)—(10.45) степени повышения температуры τ вместо давления p_2 (или β) упрощает математические преобразования. Зависимость τ от p_2 определяется формулой (10.46) и иллюстрируется табл. 10.1, где в качестве примера приведены рассчитанные значения β и τ для различных давлений p_2 и неизменных $p_1 = 1$ бар и $k = 1{,}35$.

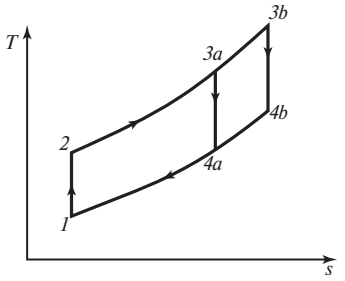


Рис. 10.14

Удельная работа цикла, как это следует из (10.43), тем больше, чем больше температура газов T_3 (или $\theta = T_3 / T_1$). Объяснение такой закономерности следует из сравнения двух циклов ГТУ, имеющих одинаковые давления p_2, но разные температуры T_3 (T_{3a} и T_{3b} на рис. 10.14). Так как работа обратимого цикла равна его площади в T, s-диаграмме, то у цикла *1-2-3b-4b-1* с большей температурой T_3 и работа больше.

Таблица 10.1. **Зависимость $\tau(p_2)$ в камере сгорания**

p_2, бар	1	2	5	10	30	100
$\beta = p_2/p_1$	1	2	5	10	30	100
$\tau = T_2/T_1$	1	1,21	1,52	1,82	2,41	3,30

Зависимость удельной работы $l_{\text{ГТУ}}$ от давления p_2 (или τ) более сложная. Как видно из (10.43), удельная работа обратимого цикла ГТУ при $\tau = 1$ равна нулю, затем она увеличивается с ростом τ, проходит через максимум и при $\tau = \theta$ снова становится равной нулю, как это показано на рис. 10.15 для различных значений температуры газа перед турбиной T_3 и неизменных T_1 и c_p. Здесь же для сравнения представлена шкала β, позволяющая в соответствии с табл. 10.1 оценить давление в камере сгорания (при расчете β принималось $k = 1{,}35$). Такой характер зависимости можно объяснить, сравнивая в T, s-диаграмме (рис. 10.16) обратимые циклы ГТУ, различающиеся давлениями p_2 (а следовательно, и τ), но при неизменных p_1, T_1 и T_3. Так как работа обратимого цикла равна его площади в T, s-диаграмме, то на рис. 10.16 видно, как при увеличении p_2 площадь цикла сначала растет (от *1-2a-3a-4a* до *1-2c-3c-4c*), а потом уменьшается (от *1-2c-3c-4c* до *1-2e-3e-4e)*.

Положение максимума работы $l_{\text{ГТУ}}$ можно найти, приравняв нулю первую производную от (10.43) по τ:

$$\frac{\mathrm{d}l_{\text{ГТУ}}}{\mathrm{d}\tau} = 0$$

или

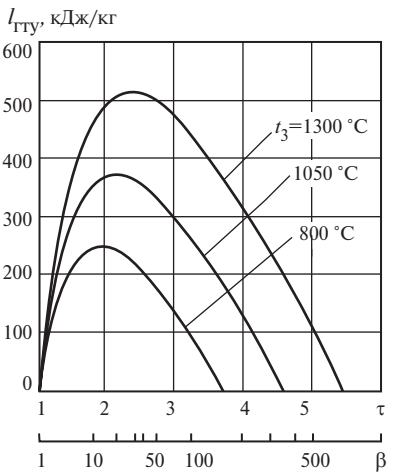
$$c_p T_1 \left(\frac{\theta}{\tau^2} - 1 \right) = 0 .$$

Решая полученное уравнение, находим оптимальное значение τ_{o}, при котором работа обратимого цикла ГТУ максимальна,

$$\tau_{\text{o}} = \sqrt{\theta} = \sqrt{\frac{T_3}{T_1}} \qquad (10.47)$$

и оптимальную степень повышения давления β_{o}, определяемую из (10.46) и (10.47):

$$\beta_{\text{o}} = \tau_{\text{o}}^{\frac{k}{k-1}} = \theta^{\frac{k}{2(k-1)}} = \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}} . \qquad (10.48)$$



←
Рис. 10.15

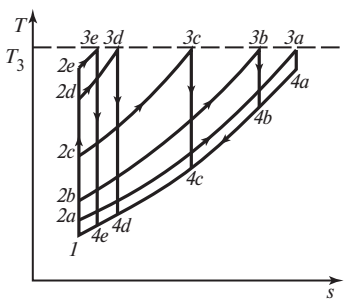


Рис. 10.16

Максимальное значение работы обратимого цикла ГТУ найдем, подставив (10.47) в (10.43):

$$l_{\text{ГТУ}}^{\text{макс}} = c_p T_1 (\sqrt{\theta} - 1)^2. \qquad (10.49)$$

Интересно отметить, что если в обратимом цикле ГТУ давление в камере сгорания p_2 выбрано в соответствии с (10.47) и (10.48), то температура уходящих газов T_4 равна температуре воздуха перед камерой сгорания T_2, т.е. $T_4 = T_2$. Действительно,

$$T_2 = T_1 \tau_o = T_1 \sqrt{\theta} = \sqrt{T_1 T_3},$$

$$T_4 = \frac{T_3}{\tau_o} = \frac{T_3}{\sqrt{\theta}} = \sqrt{T_1 T_3}.$$

При этом, как следует из (10.43), отношение работы турбины к работе компрессора оказывается равным $\sqrt{\theta}$. Если принять t_1 = 15 °С; t_3 = 1000 °С, то $\sqrt{\theta} = \sqrt{1273/288} = 2{,}1$. То есть работа турбины должна быть примерно в 2 раза больше работы компрессора или, что то же самое, половина работы, производимой турбиной, должна расходоваться на привод компрессора, а вторая половина (всего лишь половина!) преобразовываться в электроэнергию.

Термический КПД обратимого цикла ГТУ, как это следует из (10.45), зависит только от степени повышения температуры в компрессоре τ или, что-то же самое, от степени повышения давления в компрессоре β и не зависит от температуры T_3 (рис. 10.17). Факт независимости термического КПД от температуры T_3 можно объяснить, сравнивая два обратимых цикла ГТУ при различных температурах газа перед турбиной T_3, но одинаковых значениях p_1, T_1 и p_2 (см. рис. 10.14). При увеличении T_3 повышаются средняя температура подвода теплоты $T_{1\text{ср}}$ и средняя температура отвода теплоты $T_{2\text{ср}}$, но при этом их отношение, а следовательно, и термический КПД (10.45) не изменяются. Сравнивая обратимые циклы, имеющие различные давления в камере сгорания p_2, но одинаковые значения p_1, T_1 и T_3 (см. рис. 10.16), видим, что повышение давления p_2 приводит к возрастанию средней температуры подвода теплоты $T_{1\text{ср}}$, уменьшению средней температуры отвода теплоты $T_{2\text{ср}}$ и, как следствие этого, к увеличению термического КПД $\eta_т$ цикла ГТУ.

Наибольшего значения, равного величине КПД обратимого цикла Карно, термический КПД достигает при $\tau = \theta = \frac{T_3}{T_1}$:

$$\eta_т = 1 - \frac{T_1}{T_3}.$$

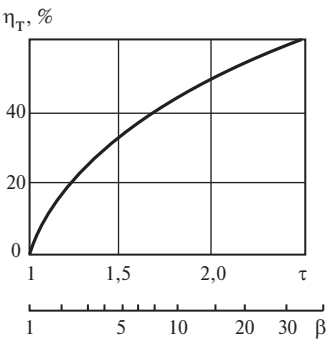


Рис. 10.17

При этом значении τ работа ГТУ (см. рис. 10.15) равна нулю. Когда же работа максимальна ($\tau_o = \sqrt{\theta}$), КПД цикла заметно меньше, чем КПД цикла Карно. Например, при t_3 = 800 °С (θ = 3,724) максимальное значение КПД (73,1 %) цикла ГТУ достигается при $\tau = \theta = T_3/T_1 = 3{,}724$, а при $\tau_o = \sqrt{\theta} = 1{,}93$, когда удельная работа цикла максимальна, термический КПД цикла ГТУ заметно

меньше — 48,2 %. Такие высокие значения КПД получены для обратимого цикла ГТУ, в котором не учитывалась необратимость реальных процессов.

Реальный (необратимый) цикл ГТУ отличается от идеального (обратимого) прежде всего выделением теплоты трения в процессах сжатия и расширения рабочего тела. В обратимых адиабатных процессах сжатия и расширения энтропия не изменяется, а в необратимых она возрастает. Поэтому на *T*, *s*-диаграмме (см. рис. 10.13) действительный процесс сжатия в компрессоре изобразится линией *1-2*д, а процесс расширения газа в турбине линией *3—4*д. Таким образом, необратимый цикл ГТУ, учитывающий потери на трение в турбине и компрессоре, это цикл *1-2*д-*3-4*д-*1*.

Необратимость процессов в турбине и компрессоре учитывается внутренним относительным (или адиабатным) КПД η_{oi}, который для турбины равен отношению реальной (действительной) работы в процессе *3—4*д к работе обратимого процесса *3-4*:

$$\eta_{oi}^{т} = \frac{l_{т}^{д}}{l_{т}} = \frac{h_3 - h_{4д}}{h_3 - h_4}, \tag{10.50}$$

а для компрессора — отношению работы обратимого процесса *1-2* к реальной (действительной) работе компрессора с учетом трения в процессе *1-2*д

$$\eta_{oi}^{к} = \frac{l_{к}}{l_{к}^{д}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2д} - h_1}. \tag{10.51}$$

Величины $\eta_{oi}^{т}$ и $\eta_{oi}^{к}$ всегда меньше единицы. Для современных ГТУ они равны 0,85—0,9. Соотношения, определяющие величины удельных работ турбины и компрессора, могут быть получены из (10.50) и (10.51)

$$l_{т}^{д} = h_3 - h_{4д} = (h_3 - h_4)\,\eta_{oi}^{т}, \tag{10.52}$$

$$l_{к}^{д} = h_{2д} - h_1 = (h_2 - h_1)/\eta_{oi}^{к}, \tag{10.53}$$

а работа всей ГТУ — по соотношению, аналогичному (10.34):

$$l_{ГТУ}^{д} = l_{т}^{д} - l_{к}^{д} = (h_3 - h_4)\,\eta_{oi}^{т} - (h_2 - h_1)/\eta_{oi}^{к}. \tag{10.54}$$

В реальном цикле *1-2*д-*3-4*д (см. рис. 10.13) теплота $q_1^{д}$ подводится к рабочему телу в процессе *2*д-*3*:

$$q_1^{д} = h_3 - h_{2д}. \tag{10.55}$$

Мощность турбины, компрессора и всей ГТУ рассчитывается по соотношениям, аналогичным (10.39)—(10.41):

$$N_{т}^{д} = m l_{т}^{д} = m(h_3 - h_4)\,\eta_{oi}^{т};$$

$$N_{к}^{д} = m l_{к}^{д} = \frac{m(h_2 - h_1)}{\eta_{oi}^{к}};$$

$$N_{ГТУ}^{д} = m l_{ГТУ}^{д} = N_{т}^{д} - N_{к}^{д}.$$

Внутренний КПД необратимого цикла ГТУ определяется как отношение работы цикла (10.54) к подведенной теплоте (10.55)

$$\eta_i = \frac{l_{ГТУ}^{д}}{q_1^{д}} = \frac{(h_3 - h_4)\eta_{oi}^{т} - (h_2 - h_1)/\eta_{oi}^{к}}{h_3 - h_{2д}}. \tag{10.56}$$

Энтальпия $h_{2д}$ при этом вычисляется из (10.53)

$$h_{2д} = h_1 + \frac{h_2 - h_1}{\eta^{к}_{oi}}. \tag{10.57}$$

Уравнения (10.52)—(10.57) позволяют вычислить удельную работу и КПД необратимого цикла ГТУ по найденным значениям энтальпии. Чтобы выявить влияние температуры и давления рабочего тела на эти характеристики цикла, необходимо так же, как и для обратимого цикла, ввести некоторые упрощающие расчет допущения, заменив в (10.54), (10.56) и (10.57) разности энтальпий произведением изобарной теплоемкости c_p на соответствующие разности температур, считая при этом теплоемкость c_p величиной постоянной и не зависящей от температуры:

$$l^{д}_{т} = c_p(T_3 - T_4)\eta^{т}_{oi} = c_p T_3 \eta^{т}_{oi}\left(1 - \frac{1}{\tau}\right), \tag{10.58}$$

$$l^{д}_{к} = \frac{c_p(T_2 - T_1)}{\eta^{к}_{oi}} = \frac{c_p T_1(\tau - 1)}{\eta^{к}_{oi}}, \tag{10.59}$$

$$l^{д}_{ГТУ} = l^{д}_{т} - l^{д}_{к} = \frac{c_p T_1}{\eta^{к}_{oi}}\left[\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) - (\tau - 1)\right], \tag{10.60}$$

$$q^{д}_{1} = h_3 - h_{2д} = h_3 - \left[h_1 + \frac{h_2 - h_1}{\eta^{к}_{oi}}\right] =$$

$$= \frac{c_p T_1}{\eta^{к}_{oi}}\left[(\theta - 1)\eta^{к}_{oi} - (\tau - 1)\right], \tag{10.61}$$

$$\eta_i = \frac{l^{д}_{ГТУ}}{q^{д}_{1}} = \frac{\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) - (\tau - 1)}{(\theta - 1)\eta^{к}_{oi} - (\tau - 1)}, \tag{10.62}$$

где

$$\tau = T_2/T_1 = T_3/T_4 = \beta^{(k-1)/k}$$

— степень повышения температуры при обратимом сжатии в компрессоре или степень понижения температуры при обратимом расширении газа в турбине; $\beta = p_2/p_1$ — степень повышения давления в компрессоре; $\theta = T_3/T_1$ — отношение максимальной температуры в цикле к минимальной температуре.

Как следует из (10.60) и (10.62), удельная работа и внутренний КПД цикла ГТУ в значительной степени зависят от величины произведения $\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi} = \frac{T_3}{T_1}\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}$. Характеристики ГТУ ($l^{д}_{ГТУ}$, η_i) улучшаются, если T_3, $\eta^{т}_{oi}$ и $\eta^{к}_{oi}$ увеличиваются, а T_1 уменьшается. Влияние внутренних относительных КПД турбины $\eta^{т}_{oi}$ и компрессора $\eta^{к}_{oi}$ достаточно очевидно: чем они больше, тем меньше необратимость процессов сжатия и расширения и тем больше удельная работа $l^{д}_{ГТУ}$ и внутренний КПД η_i необратимого цикла ГТУ. Также можно пока-

зать, что увеличение температуры газа перед турбиной T_3 и уменьшение температуры воздуха T_1 приводит к росту удельной работы (10.60) и внутреннего КПД (10.62) цикла.

Влияние давления p_2 в камере сгорания или, что то же самое, степени повышения температуры в компрессоре τ на удельную работу $l^{д}_{ГТУ}$ и внутренний КПД цикла η_i более сложно. Сначала с ростом τ работа ГТУ и внутренний КПД цикла увеличиваются, затем, пройдя через максимум, уменьшаются и становятся равными нулю при $\tau = \theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}$. На рис. 10.18 показаны рассчитанные по соотношениям (10.60) и (10.62) зависимости удельной работы $l^{д}_{ГТУ}$ и внутреннего КПД η_i необратимого цикла ГТУ от τ и β при различных температурах газа T_3: 800, 1050 и 1300 °С; в расчетах принимались $t_1 = 20$ °С, $c_p = 1$ кДж/(кг · К), $\eta^{т}_{oi} = \eta^{т}_{oi} = 0{,}85$.

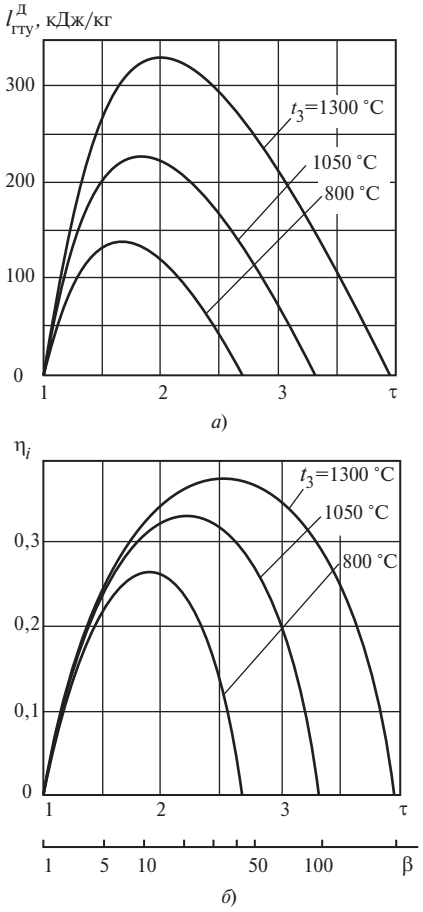


Рис. 10.18

Положение максимума удельной работы $l^{д}_{ГТУ}$ можно определить, приравняв нулю первую производную от (10.60) по τ:

$$d l^{д}_{ГТУ} / d\tau = 0$$

следующим образом

$$\left(\frac{c_p T_1}{\eta^{к}_{oi}}\right)\left(\frac{\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}}{\tau^2} - 1\right) = 0 .$$

Решая это уравнение, определяем оптимальное значение τ_o, соответствующее максимуму удельной работы $l^{д}_{ГТУ}$:

$$\tau_o = \sqrt{\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}} . \qquad (10.63)$$

Максимальное значение работы ГТУ получим, подставив (10.63) в (10.60):

$$l_{макс} = \frac{c_p T_1}{\eta^{к}_{oi}} \left(\sqrt{\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}} - 1\right)^2 . \qquad (10.64)$$

Из уравнения (10.64) следует, что ГТУ может производить полезную работу только в том случае, если $\theta\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi} > 1$, или, что то же самое, $\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi} > \frac{T_1}{T_3}$. То есть произведение $\eta^{т}_{oi}\eta^{к}_{oi}$ не должно быть меньше некоторой величины, равной отношению температур T_1 / T_3; только при этом условии ГТУ работоспособна.

Из рис. 10.18 видно, что, во-первых, максимум внутреннего КПД лежит при более высоких, чем для максимума работы, значениях τ и, во-вторых, при больших значениях T_3 максимум удельной работы и внутреннего КПД сдвигается в область больших давлений в камере сгорания p_2 (и больших значений τ).

При расчетах удельной работы и внутреннего КПД величина потерь на трение в процессах сжатия и расширения составляла примерно 15 % величины работы этих процессов (принималось $\eta_{oi}^{т} = \eta_{oi}^{к} = 0{,}85$). Как видно из графиков (см. рис. 10.15, 10.17 и 10.18), уменьшение работы и КПД цикла из-за трения заметно больше. Поэтому игнорирование трения в турбине и компрессоре при расчете простой ГТУ может привести не только к ошибочным количественным результатам, но и качественно другим характеристикам: сравните характер зависимости $\eta_т$ и η_i от τ (или β) на рис. 10.17 и 10.18, *б*.

Как уже отмечалось выше, удельная работа $l_{ГТУ}^{д}$ и внутренний КПД η_i необратимого цикла ГТУ в значительной степени зависят от величины комплекса $\theta\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к} = \dfrac{T_1}{T_3}\,\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к}$. Поэтому влияние $\eta_{oi}^{к}$, $\eta_{oi}^{т}$ и T_1 на $l_{ГТУ}^{д}$ и η_i аналогично влиянию T_3 на рис. 10.18. Основными способами улучшения характеристик ГТУ являются совершенствование проточной части турбины и компрессора (увеличение $\eta_{oi}^{к}$ и $\eta_{oi}^{т}$) и повышение температуры газа перед турбиной T_3, что достигается использованием жаростойких сталей и теплозащитных покрытий, позволяющих использовать в ГТУ газы с температурой $T_3 = 850 \div 900$ °С. Для достижения более высоких температур газа (до 1500 °С) используется охлаждение внутренних элементов газовой турбины сжатым воздухом от компрессора (см. рис. 10.13) и, реже, водяным паром.

Кроме того, рост КПД ГТУ возможен за счет усложнения схемы установки. Целью такого усложнения схемы являются повышение средней температуры подвода теплоты и уменьшение средней температуры отвода теплоты, следствием чего будет повышение КПД цикла. К таким способам повышения КПД относят регенерацию, а также многоступенчатое сжатие воздуха в компрессоре и многоступенчатое расширение газа в турбине.

Цикл ГТУ с регенерацией. Невысокие значения КПД простых ГТУ в значительной степени объясняются чересчур высокими температурами газа, покидающего газовую турбину и выбрасываемого в окружающую среду (состояние *4*д на рис. 10.13). Эта температура в современных ГТУ может составлять 500 °С и более. Если при этом выполняется неравенство $T_{4д} > T_{2д}$, то, очевидно, можно организовать подвод теплоты таким образом, чтобы сначала воздух нагревался за счет теплоты уходящих газов, а затем в камере сгорания за счет сжигания топлива. Подобное использование теплоты уходящих газов в ГТУ называется регенерацией теплоты или просто регенерацией.

На рис. 10.19 представлены принципиальная схема (*а*) и цикл ГТУ (*б*) с регенерацией теплоты. Из сравнения этой схемы со схемой ГТУ без регенерации (см. рис. 10.12) видно, что в ней добавлен только регенеративный теплообменник *Р*, в котором уходящие газы охлаждаются в процессе *4*д—*6*д, нагревая при этом воздух, поступающий в камеру сгорания (процесс *2*д—*5*д).

Очевидно, что при такой схеме в регенеративном теплообменнике невозможно нагреть воздух до температур более высоких, чем $T_5 = T_{4д}$, и охладить газ до температур, меньших, чем $T_6 = T_{2д}$. Вариант, когда газ охлаждается в регенеративном теплообменнике до температуры $T_6 = T_{2д}$, а воздух нагрева-

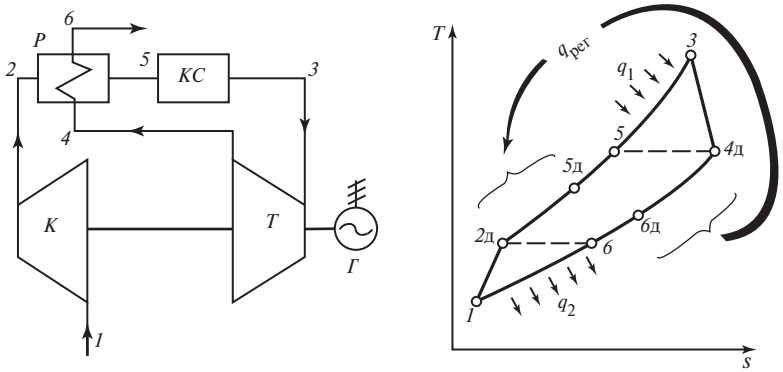


Рис. 10.19

ется до $T_5 = T_{4д}$, называется предельной регенерацией. При этом в теплообменнике от газа к воздуху передается максимальная теплота регенерации

$$q_{рег}^{пред} = h_{4д} - h_6 = h_5 - h_{2д} = h_{4д} - h_{2д} \ . \qquad (10.65)$$

Предельную регенерацию осуществить практически невозможно, так как при этом теплообмен между газом и воздухом должен происходить при бесконечно малой разности температур, для чего необходимы были бы бесконечно большие поверхности теплообмена. Понятно, что предельная регенерация (с теплообменом при бесконечно малой разности температур) — это термодинамически идеальный (обратимый) процесс.

В действительности воздух в регенеративном теплообменнике нагревается до температуры $T_{5д}$, меньшей, чем T_5, а газ охлаждается до температуры $T_{6д}$, большей, чем T_6. Такой реальный процесс теплообмена с конечной разностью температур является дополнительной (кроме выделения теплоты трения в компрессоре и турбине) причиной необратимости. В этом случае теплота регенерации, передаваемая от газа к воздуху в регенеративном подогревателе, равна

$$q_{рег} = h_{4д} - h_{6д} = h_{5д} - h_{2д}. \qquad (10.66)$$

Как видно из рис. 10.19, *б*

$$q_{рег} < q_{рег}^{пред},$$

а их отношение называется степенью регенерации

$$\sigma = \frac{q_{рег}}{q_{рег}^{пред}} = \frac{h_{4д} - h_{6д}}{h_{4д} - h_{2д}} = \frac{h_{5д} - h_{2д}}{h_{4д} - h_{2д}}. \qquad (10.67)$$

Степень регенерации σ, как видно из (10.67), всегда меньше единицы. Предельной регенерации соответствует $\sigma = 1$. Схему простой ГТУ, изображенную на рис. 10.12, можно рассматривать как частный случай регенеративной схемы, в которой $\sigma = 0$.

Так же, как и раньше, будем считать, что потери давления в регенеративном теплообменнике и камере сгорания отсутствуют, а цикл (рис. 10.19, *б*) состоит из двух необратимых адиабат *1-2*д; *3-4*д и двух изобар *2*д-*3*; *4*д-*1*. Поэтому выражения для величин удельной работы турбины, компрессора и всей ГТУ с регенерацией останутся теми же, что и в схеме без регенерации: (10.50)—(10.54), (10.58)—(10.60). Такой же, как на рис. 10.18, *а*, останется зависимость

удельной работы ГТУ с регенерацией от степени повышения температуры τ, показанная на рис. 10.20, *а*, где $\overline{l} = l^{\text{д}}_{\text{ГТУ}} / l^{\text{д.макс}}_{\text{ГТУ}}$. В рассматриваемых ГТУ (из-за принятых допущениях об отсутствии гидравлических потерь) регенерация не влияет на удельную работу ГТУ, которая определяется формулой (10.60) или (10.64) и не зависит от степени регенерации σ.

Сравнение двух циклов: *1-2*д-*3-4*д — цикла простой ГТУ без регенерации и такого же цикла ГТУ, но с регенерацией (см. рис. 10.19, *б*) показывает, что введение регенерации повышает внутренний КПД цикла, так как введение регенерации не изменяет величину удельной работы цикла, но уменьшает величину подведенной теплоты q_1:

$$q_1 = h_3 - h_{5\,\text{д}}. \tag{10.68}$$

Чем выше степень регенерации σ (10.67), тем больше $h_{5\text{д}}$, меньше q_1 (10.68) и больше внутренней КПД цикла

$$\eta_i = \frac{l^{\text{д}}_{\text{т}} - l^{\text{д}}_{\text{к}}}{q^{\text{д}}_1} = \frac{(h_3 - h_4)\eta^{\text{т}}_{\text{o}i} - (h_2 - h_1)/\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}}{h_3 - h_{5\,\text{д}}}. \tag{10.69}$$

Степень регенерации σ можно рассматривать как величину, характеризующую необратимость процесса теплообмена в регенеративном теплообменнике: чем больше σ, тем меньше необратимость и при прочих равных условиях больше внутренний КПД цикла ГТУ.

Одновременно с ростом КПД увеличение степени регенерации σ сопровождается увеличением размеров регенеративного теплообменника; при σ = 1 поверхность теплообмена должна быть бесконечно большой. Увеличение поверхности теплообмена приводит к возрастанию гидравлических потерь в регенеративном теплообменнике и, как следствие этого, к падению давления газа перед турбиной p_3 и к росту давления газа за турбиной p_4, что должно привести к уменьшению работы турбины, работы ГТУ и внутреннего КПД цикла. Поэтому выбор оптимальной степени регенерации σ осуществляется технико-экономическим расчетом.

Для оценки влияния давления в камере сгорания p_2 на величину КПД ГТУ прежде всего установим область давлений p_2, при которых можно осуществить регенерацию. Очевидно, что при небольших значениях давления p_2 регенерация возможна, т.к. $T_{4\text{д}} > T_{2\text{д}}$ (см. рис. 10.19, *б* или цикл *1-2а-3а-4а* на рис. 10.16). При повышении давления p_2 температуры $T_{4\text{д}}$ и $T_{2\text{д}}$ сближаются и при некотором давлении p^* становятся одинаковыми: $T_{4\text{д}} = T_{2\text{д}}$. При более высоких давлениях ($p_2 > p^*$), как это видно из рис. 10.16, $T_{4\text{д}} < T_{2\text{д}}$ и регенерация невозможна. На рис. 10.20, *б* приведены графики зависимости внутреннего КПД цикла ГТУ от давления в камере сгорания для различных значений степени регенерации σ, рассчитанные по (10.69) для $t_1 = 20$ °С; $T_3 = 850$ °С; $\eta^{\text{т}}_{\text{o}i} = \eta^{\text{к}}_{\text{o}i} = 0{,}85$.

Кривая σ = 0 на рис. 10.20, *б* соответствует циклу ГТУ без регенерации и повторяет кривую зависимости $\eta_i(\tau)$ на рис. 10.18, *б* для простой ГТУ. Линия σ = 1 относится к циклу ГТУ с предельной регенерацией. Для такой ГТУ характер зависимости $\eta_i(\tau)$ может быть получен, если в выражении (10.69) при-

нять $q_1 = l_т^д$, так как при предельной регенерации $h_5 = h_{4д}$ (см. рис. 10.19, *б*), и использовать соотношения (10.58) и (10.59):

$$\eta_i = \frac{l_т^д - l_к^д}{q_1} = 1 - \frac{l_к^д}{l_т^д} = 1 - \frac{\tau}{\theta \eta_{oi}^т \eta_{oi}^к}.$$

Таким образом, внутренний КПД цикла ГТУ с предельной регенерацией линейно уменьшается при увеличении τ, как это показано на рис. 10.20, *б*.

Точка *а* на рис. 10.20 соответствует циклу, в котором $T_{4д} = T_{2д}$, а $p_2 = p^*$, при меньших значениях τ (или β) регенерация возможна ($T_{4д} > T_{2д}$), при бóльших — невозможна, так как $T_{4д} < T_{2д}$. Все линии с разными значениями степени регенерации σ сходятся в точке *а*, так как в этом случае регенерация становится невозможной ($T_{4д} = T_{2д}$). Величины КПД таких циклов должны быть одинаковыми и равняться величине КПД цикла без регенерации (σ = 0). Из сопоставления кривых на рис. 10.20, *б* видно, что регенерация теплоты не дает существенного выигрыша в КПД при низких степенях регенерации, и лишь при σ > 0,7 прирост КПД ощутим.

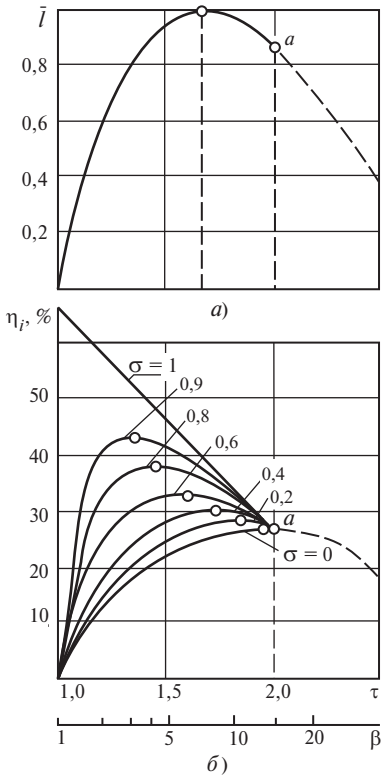


Рис. 10.20

Необходимо заметить, что ГТУ с регенерацией обладают и некоторыми недостатками. Так, регенерация с высокими значениями σ требует создания громоздких регенеративных теплообменников, которые сводят на нет основные достоинства простых ГТУ — простоту и компактность. Кроме того, при больших σ увеличиваются гидравлические потери в процессах подвода и отвода теплоты и уменьшаются (по сравнению с графиками на рис. 10.20) величины удельной работы и внутреннего КПД ГТУ. Хотя регенерация теплоты уходящих газов может улучшить КПД ГТУ, указанные недостатки сдерживают развитие установок, созданных по таким схемам; их в настоящее время существенно меньше, чем простых ГТУ.

ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела. В схеме ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела воздух сжимается в многоступенчатом компрессоре. Многоступенчатым компрессором будем называть такой компрессор (см. § 7.9), в котором процессы сжатия воздуха в ступенях чередуются с процессами его охлаждения. Аналогично, под многоступенчатой турбиной будем понимать такую турбину, в которой процессы расширения газа в ступенях чередуются с процессами подвода теплоты в дополнительных камерах сгорания. Поскольку в первую камеру сгорания подается воздух в количестве, примерно в 3 раза превышающем минимально необходимое для осуществления химической реакции окисления топлива, то в последующие камеры сгорания поступает газ, содержащий достаточное количество воздуха для сжигания топлива.

В ГТУ такого типа может быть несколько ступеней сжатия и расширения; в настоящее время их число не превышает трех. При двухступенчатом сжатии эти

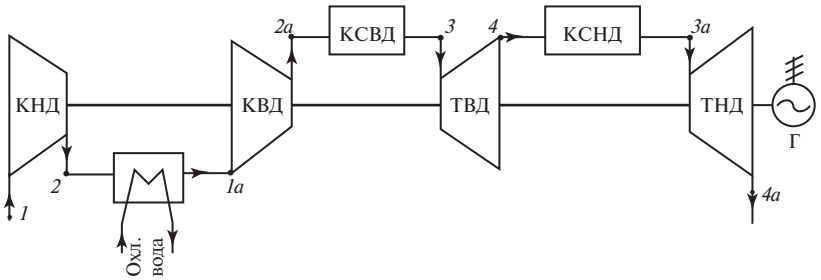


Рис. 10.21

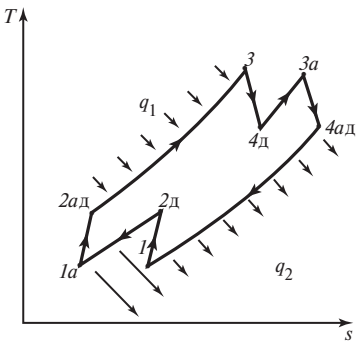


Рис. 10.22

ступени обычно называют компрессорами низкого и высокого давлений (КНД и КВД), при трехступенчатом сжатии — компрессорами низкого, среднего и высокого давлений (КНД, КСД и КВД). Аналогично ступени турбины при двухступенчатом расширении называют турбинами высокого и низкого давлений (ТВД и ТНД), а при трехступенчатом — турбинами высокого, среднего и низкого давлений (ТВД, ТСД и ТНД). На рис. 10.21 представлена принципиальная схема ГТУ с двухступенчатым сжатием и двухступенчатым расширением, а на рис. 10.22 — цикл, совершаемый рабочим телом этой установки.

Воздух из окружающей среды (состояние *1*) поступает в КНД, где его давление адиабатно повышается от p_1 до p_2 аналогично процессу *1-2*д на рис. 10.13. В промежуточном охладителе воздух охлаждается в изобарном процессе *2*д-*1a* до температуры T_{1a}, близкой к T_1. В дальнейшем будем считать, что температуры воздуха после промежуточных охладителей одинаковы и равны температуре окружающей среды T_1. В компрессоре высокого давления КВД воздух сжимается адиабатно в процессе *1a-2a*д и поступает в камеру сгорания высокого давления (КСВД), где так же, как и в простой ГТУ, в результате сгорания топлива температура рабочего тела повышается до T_3. После адиабатного расширения газа в ТВД (процесс *3-4*д) в камере сгорания низкого давления (КСНД) температура газов повышается до температуры $T_{3a} = T_3$. В ТНД газы адиабатно расширяются до первоначального давления p_1 (процесс *3a-4a*д). Газы в состоянии *4a*д покидают ГТУ.

Выражения для удельной работы, подведенной и отведенной теплоты, внутреннего КПД такой ГТУ (см. рис. 10.21 и 10.22) имеют вид:

$$l^{\text{д}}_{\text{ГТУ}} = l^{\text{д}}_{\text{т}} - l^{\text{д}}_{\text{к}} = (l_{\text{т}1} + l_{\text{т}2}) - (l_{\text{к}1} + l_{\text{к}2}); \qquad (10.70)$$

$$q_1 = (h_3 - h_{2a\text{д}}) + (h_{3a} - h_{4\text{д}}); \qquad (10.71)$$

$$q_2 = (h_{4a\text{д}} - h_1) + (h_{2\text{д}} - h_{1a}); \qquad (10.72)$$

$$\eta_i = \frac{l^{\text{д}}_{\text{ГТУ}}}{q_1} = \frac{[(h_3 - h_{4\text{д}}) + (h_{3a} - h_{4a\text{д}})] - [(h_{2\text{д}} - h_1) + (h_{2a\text{д}} - h_{1a})]}{(h_3 - h_{2a\text{д}}) + (h_{3a} - h_{4\text{д}})}, \qquad (10.73)$$

где $l_{\text{т}1} = h_3 - h_{4\text{д}}$, $l_{\text{т}2} = h_{3a} - h_{4a\text{д}}$, $l_{\text{к}1} = h_{2\text{д}} - h_1$, $l_{\text{к}2} = h_{2a\text{д}} - h_{1a}$ — удельные работы ТВД, ТНД, КНД и КВД соответственно.

Рассмотрим выражение (10.70) с точки зрения получения максимальной удельной работы цикла для произвольного количества ступеней турбины и компрессора. Очевидно, что величина работы ГТУ будет максимальной, когда величина суммарной работы всех турбин максимальна, а величина суммарной работы всех компрессоров минимальна. Для обеспечения минимума удельной работы многоступенчатого компрессора необходимо, чтобы степени повышения давления всех ступеней компрессора были одинаковыми (7.207):

$$\beta_{1к} = \beta_{2к} = \ldots = \beta_{mк} = \sqrt[m]{\beta}\,, \tag{10.74}$$

где $\beta_{1к} = p_2/p_1$, $\beta_{2к} = p_{2a}/p_{1a}$, …, $\beta = p_{\max}/p_{\min}$; m — количество ступеней компрессора.

Условие (10.74) в соответствии с (10.46) означает, что степени повышения температуры при обратимом сжатии во всех ступенях компрессора также одинаковы

$$\tau_{1к} = \tau_{2к} = \ldots = \tau_{mк} = \sqrt[m]{\tau}\,. \tag{10.75}$$

Можно получить аналогичные соотношения, определяющие максимум величины работы многоступенчатой турбины:

$$\beta_{1т} = \beta_{2т} = \ldots = \beta_{nт} = \sqrt[n]{\beta}\;; \tag{10.76}$$

$$\tau_{1т} = \tau_{2т} = \ldots = \tau_{nт} = \sqrt[n]{\tau}\;, \tag{10.77}$$

где $\beta_{1т} = p_3/p_4$, $\beta_{2т} = p_{3a}/p_{4a}$, …, n — количество ступеней турбины.

Таким образом, для достижения максимальной величины работы необходимо, чтобы степени повышения давления во всех ступенях компрессора были бы одинаковыми, равно как и степени повышения давления во всех ступенях турбины.

Очевидно, что условия (10.74)—(10.77), а также равенство внутренних относительных КПД всех ступеней компрессора и внутренних относительных КПД всех ступеней турбины означают равенство температур воздуха после каждой ступени компрессора и равенство температур газа после каждой ступени турбины (как на рис. 10.22), а также равенство величин удельных работ всех ступеней турбины и всех ступеней компрессора

$$l_{1т} = l_{2т} = \ldots = l_{nт},$$
$$l_{1к} = l_{2к} = \ldots = l_{mк}.$$

Выражение для величины удельной работы ГТУ в этом случае имеет вид

$$l^{д}_{ГТУ} = n l_{1т} - m l_{1к}\,,$$

а с учетом (10.58) и (10.59)

$$l^{д}_{ГТУ} = \frac{c_p T_1}{\eta^{к}_{oi}}\left[\theta \eta^{к}_{oi}\eta^{т}_{oi} n\left(1 - \frac{1}{\sqrt[n]{\tau}}\right) - m(\sqrt[m]{\tau} - 1)\right]. \tag{10.78}$$

Увеличение τ (возрастание максимального давления в цикле, на рис. 10.22 это p_3) приводит вначале к росту работы, а потом к ее уменьшению до нуля. Оптимальное значение τ_o, соответствующее максимальной работе, определим, решив уравнение

$$\frac{\mathrm{d}l_{ГТУ}}{\mathrm{d}\tau} = 0\,.$$

Дифференцируя (10.78), получаем

$$\theta\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к}\tau^{\left(1-\frac{1}{n}\right)}+\tau^{\left(\frac{1}{m}-1\right)}=0,$$

откуда

$$\tau_{o}=(\theta\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к})^{\frac{nm}{m+n}}. \qquad (10.79)$$

Подставив (10.79) в (10.78), получим выражение для максимальной работы

$$l_{ГТУ}^{макс}=\frac{c_pT_1}{\eta_{oi}^{к}}\left[n\theta\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к}+m-(n+m)(\theta\eta_{oi}^{т}\eta_{oi}^{к})^{\frac{n}{m+n}}\right],$$

которое в случае равенства числа ступеней турбины числу ступеней компрессора ($n = m$) упрощается:

$$l_{ГТУ}^{макс}=\frac{c_pT_1}{\eta_{oi}^{к}}\,n\,(\sqrt{\theta\eta_{oi}^{к}\eta_{oi}^{т}}-1)^2. \qquad (10.80)$$

Соотношение (10.64), полученное ранее для простой ГТУ, является частным случаем ($n = m = 1$) более общего соотношения (10.80), из которого следует, что увеличение числа ступеней турбины и компрессора пропорционально повышает (по крайней мере для случая $n = m$) величину удельной работы ГТУ при неизменных T_1, T_3, $\eta_{oi}^{т}$ и $\eta_{oi}^{к}$. Действительно, в простой ГТУ при одноступенчатом сжатии и расширении число агрегатов равно 2 (турбина и компрессор), при двухступенчатом сжатии и расширении число агрегатов удваивается, при этом удельная работа (10.80) также удваивается.

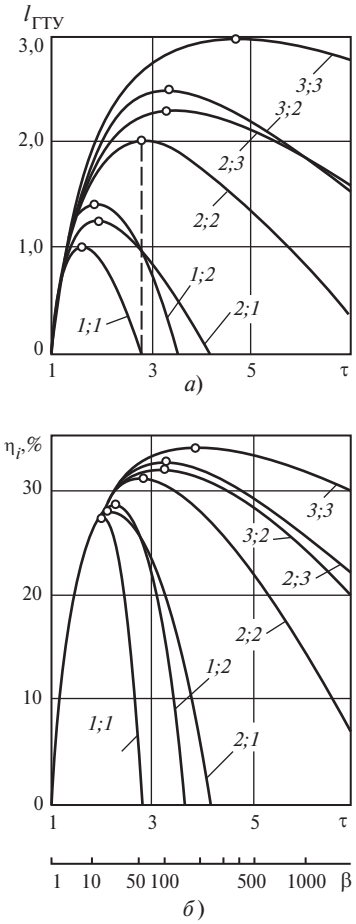


Рис. 10.23

На рис. 10.23, *а* показаны зависимости величины удельной работы ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением от τ и β, рассчитанные по (10.78). Количество ступеней компрессора и турбины указано цифрами у кривых, а распределение давлений по ступеням принималось в соответствии с (10.74)—(10.77). Графики рассчитаны для $k = 1{,}35$; $t_1 = 20$ °С; $t_3 = 850$ °С; $\eta_{oi}^{т} = \eta_{oi}^{к} = 0{,}85$; максимальное значение работы ГТУ с одноступенчатым сжатием и расширением ($m = n = 1$) принято равным единице.

Из рис. 10.23, *а* видно, что при увеличении числа ступеней турбины и компрессора не только возрастает работа ГТУ, но и сдвигается ее максимум в сторону больших τ, т.е. повышается максимальное давление в камере сгорания высокого давления. Так, при трехступенчатом сжатии и трехступенчатом расширении для достижения максимальной удельной работы цикла давление в камере сгорания высокого давления достигает 360 бар (36 МПа).

Выражение для количества подведенной теплоты q_1 в цикле ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое — это теплота, подведенная в камере сгорания высокого давления, которую можно представить, как и в (10.61), в следующем виде:

$$q_{1\,\text{КСВД}} = h_3 - h_{2ад} = (h_3 - h_1) - l^{\text{д}}_{m\,\text{к}} =$$

$$= \frac{c_p T_1}{\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}} [(\theta - 1)\eta^{\text{к}}_{\text{o}i} - (\tau_{m,\,\text{к}} - 1)] . \qquad (10.81)$$

Второе слагаемое — это теплота $q_{1\,\text{КС}}$, подведенная в других камерах сгорания, численно равная работе предыдущих ступеней турбины:

$$q_{1\text{КС}} = \sum_{j=1}^{n-1} l^{\text{д}}_{j\,\text{т}} = \frac{c_p T_1}{\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}} \theta\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}\eta^{\text{т}}_{\text{o}i} \sum_{j=1}^{n-1} (1 - 1/\tau_{j\text{т}}) . \qquad (10.82)$$

Суммируя (10.81) и (10.82), получаем

$$q_1 = \frac{c_p T_1}{\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}} \left[(\theta - 1)\eta^{\text{к}}_{\text{o}i} - (\tau_{m\,\text{к}} - 1) + \theta\eta^{\text{к}}_{\text{o}i}\eta^{\text{т}}_{\text{o}i} \sum_{j=1}^{n-1} \left(1 - \frac{1}{\tau_{j\,\text{т}}}\right) \right] . \qquad (10.83)$$

В этом соотношении так же, как и ранее, $\theta = \frac{T_3}{T_1}$; m — число ступеней компрессора; n — число ступеней турбины.

Разделив (10.78) на (10.83), можно рассчитать внутренний КПД ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела.

На рис. 10.23, *б* построены зависимости величины внутреннего КПД цикла η_i от τ и β для различных m и n; при этом распределение давлений между ступенями компрессора и турбины принималось таким же, как при расчете графиков на рис. 10.23, *а*, т.е. в соответствии с (10.74)—(10.77). Из рис. 10.23, *б* видно, что с ростом числа ступеней компрессора или турбины увеличивается не только работа, но и КПД ГТУ. Так, при переходе от схемы с одноступенчатым сжатием и расширением к схеме с трехступенчатым сжатием и трехступенчатым расширением удельная работа возрастает в 3 раза, а КПД — от 27,3 до 34,0 %.

КПД ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением может быть и больше тех значений, которые приведены на рис. 10.23, *б*, если перераспределить давления по ступеням компрессора и турбины. Действительно, равенство степеней повышения давления всех ступеней компрессора (10.74) и всех ступеней турбины (10.76) — это условие получения максимальной работы. Если сохранить величину общей степени повышения давления $\beta = \frac{p_{\text{макс}}}{p_{\text{мин}}}$, которая при любом распределении давлений равна

$$\beta = \beta_{1\text{к}}\,\beta_{2\text{к}} \ldots \beta_{m\text{к}} = \beta_{1\text{т}}\,\beta_{2\text{т}} \ldots \beta_{n\text{т}},$$

и перераспределить $\beta_{j\text{к}}$ и $\beta_{j\text{т}}$ так, чтобы в последней ступени компрессора и последней ступени турбины увеличить $\beta_{n\text{т}}$ и $\beta_{m\text{к}}$ за счет равномерного уменьшения $\beta_{j\text{к}}$ и $\beta_{j\text{т}}$ в других ступенях

$$\beta_{1\text{к}} = \beta_{2\text{к}} = \ldots = \beta_{m-1,\,\text{к}} < \beta_{m\text{к}},\ \beta_{1\text{т}} = \beta_{2\text{т}} = \ldots = \beta_{n-1,\,\text{т}} < \beta_{n\text{т}}, \qquad (10.84)$$

то температура воздуха перед КСВД увеличится (состояние *2а*д на рис. 10.22), а температура уходящих газов (состояние *4а*д на рис. 10.22) уменьшится. Это приведет к увеличению подведенной (10.71) и уменьшению отведенной (10.72)

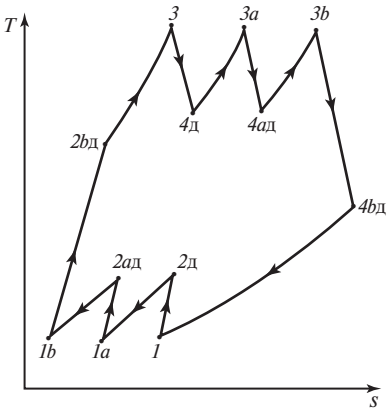


Рис. 10.24

теплоты при некотором уменьшении удельной работы цикла и увеличении внутреннего КПД цикла ГТУ.

На рис. 10.24 изображен цикл ГТУ с трехступенчатым сжатием и трехступенчатым расширением, у которого промежуточные давления выбраны в соответствии с (10.84) так, чтобы внутренний КПД цикла оказался максимальным. В таком цикле удельная работа последних ступеней турбины (*3b*-*4b*д) и компрессора (*1b*-*2b*д) больше, чем предыдущих, а величины работы компрессоров низкого и среднего давлений равны между собой, так же как и величины работы турбин высокого и среднего давлений:

$$l_{1к} = l_{2к} < l_{3к},$$
$$l_{1т} = l_{2т} < l_{3т}.$$

В табл. 10.2 в качестве примера представлены результаты расчета циклов ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением при различном распределении давлений по ступеням компрессора и турбины. При расчетах принимались неизменными $t_1 = 20$ °C, $t_3 = 850$ °C, $\eta_{oi}^{т} = \eta_{oi}^{к} = 0{,}85$.

Для схемы с двухступенчатым сжатием и двухступенчатым расширением ($m = n = 2$) приведены результаты расчета КПД двух ГТУ с одинаковыми максимальными давлениями ($\beta = 50{,}7$) и разными промежуточными давлениями. Если промежуточные давления выбраны так, что $\beta_{1к} = \beta_{2к} = 7{,}1$ и $\beta_{1т} = \beta_{2т} = 7{,}1$, то удельная работа такого цикла ГТУ максимальна, а КПД равен $\eta_i = 31{,}0$ %. При перераспределении давлений так, что $\beta_{1к} = \beta_{1т} = 3{,}1$ и $\beta_{2к} = \beta_{2т} = 16{,}6$, КПД возрастает до $\eta_i = 35{,}5$ %. Аналогичная картина наблюдается и для ГТУ с трехступенчатым сжатием и трехступенчатым расширением ($m = n = 3$): при

$$\beta_{1к} = \beta_{2к} = \beta_{3к} = 5{,}5;$$
$$\beta_{1т} = \beta_{2т} = \beta_{3т} = 5{,}5$$

удельная работа цикла максимальна, а КПД равен $\eta_i = 34{,}0$ %; перераспределение давлений ($\beta_{1к} = \beta_{2к} = 2{,}7$; $\beta_{3к} = 18{,}7$; $\beta_{1т} = \beta_{2т} = 2{,}7$; $\beta_{3т} = 18{,}7$) и некоторое уменьшение β приводят к повышению КПД до $\eta_i = 39{,}8$ %.

Существуют ГТУ, в которых одновременно используются как многоступенчатое сжатие и расширение рабочего тела, так и регенерация. В таких схемах уходящие газы (состояние *4a* на рис. 10.21) в регенеративном подогревателе

Таблица 10.2. **КПД циклов ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела**

m	n	τ	β	Компрессор			Турбина			η_i, %
				$\beta_{1к}$	$\beta_{2к}$	$\beta_{3к}$	$\beta_{1т}$	$\beta_{2т}$	$\beta_{3т}$	
1	1	1,95	13,2	13,2	—	—	13,2	—	—	27,3
2	2	2,77	50,7	7,1	7,1	—	7,1	7,1	—	31,0
		2,77	50,7	3,1	16,6	—	3,1	16,6	—	35,5
3	3	3,75	166	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	34,0
		3,57	136	2,7	2,7	18,7	2,7	2,7	18,7	39,8

нагревают воздух после КВД перед его поступлением в КСВД подобно тому, как это показано на рис. 10.19, *а*. Такие ГТУ имеют более высокие значения КПД, чем в ранее рассмотренных схемах. Тем не менее большинство созданных к настоящему времени установок — это простые ГТУ.

Замкнутые ГТУ. Во всех рассмотренных схемах ГТУ рабочим телом служит воздух. Воздух как рабочее тело кроме его дешевизны обладает еще двумя уникальными достоинствами. Во-первых, воздух, являясь окислителем топлива, допускает его «внутреннее» сгорание (внутри установки, внутри камеры сгорания), что позволяет заметно повысить максимальную температуру в цикле. Во-вторых, отвод теплоты в окружающую среду возможен чрезвычайно простым способом — выбрасыванием в окружающую среду отработавших газов.

Если попытаться создать ГТУ с другим рабочим телом (например, гелием), то в этой установке необходимо изменить конструкцию устройства для подвода теплоты q_1 и добавить устройство для отвода теплоты q_2. Естественно, что схема такой ГТУ, в отличие от представленной на рис. 10.12, должна быть замкнутой. Принципиальная схема замкнутой ГТУ приведена на рис. 10.25. Здесь, так же как и на рис. 10.12, есть компрессор *К*, турбина *Т* и электрогенератор *Г*, преобразующий механическую работу в электроэнергию. Вместо камеры сгорания в замкнутой ГТУ установлен нагреватель *Н*, в котором проходящий по трубкам газ нагревается за счет внешнего источника теплоты. В охладителе *О* газ, охлаждаясь до первоначальной температуры, отдает теплоту q_2 окружающей среде. Так же как и в разомкнутой схеме (см. рис. 10.12), здесь осуществляется цикл, состоящий из двух адиабат и двух изобар, подобный циклу, изображенному на рис. 10.13. Поэтому все соотношения, полученные выше для разомкнутых схем, справедливы и для замкнутых ГТУ. Также возможны замкнутые ГТУ с регенерацией и многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела.

Отметим преимущества и недостатки замкнутых схем. К преимуществам замкнутых ГТУ относится, во-первых, возможность повышения в несколько раз начального давления газа перед компрессором. Это приводит к повышению плотности газа (при сохранении отношения давлений β), к увеличению его массового расхода (при сохранении объемного расхода) и, следовательно, к возрастанию мощности ГТУ. Во-вторых, рабочее тело замкнутых ГТУ более чистое и не содержит сажу и другие твердые частицы (это было при наличии камеры сгорания), поэтому отсутствует эрозия лопаток турбин и внутренний относительный КПД турбины может быть выше. Кроме того, отсутствие сажи увеличивает коэффициент теплопередачи в регенеративных теплообменниках и позволяет поднять степень регенерации σ. В-третьих, при использовании нагревателя вместо камеры сгорания можно применять не только жидкое и газообразное топливо, но и другие виды топлив, в первую очередь твердые — угли. В качестве источника тепла может быть использован и атомный реактор (при этом в качестве рабочего тела предполагается применять гелий).

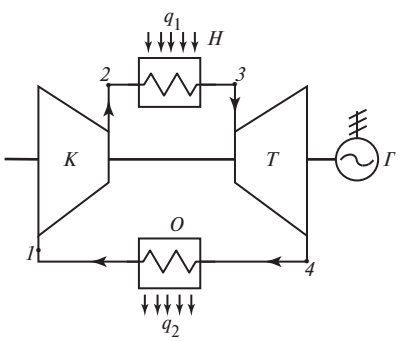


Рис. 10.25

К недостаткам замкнутых ГТУ необходимо, во-первых, отнести наличие громоздких нагревателя и охладителя рабочего тела. Поэтому замкнутые ГТУ не имеют тех достоинств — компактность, простота и т.п., которые выгодно отличают простые ГТУ. С другой стороны, их КПД оказался недостаточно

велик, чтобы конкурировать с традиционными установками. Кроме того, из-за «внешнего» сгорания топлива и передачи теплоты через поверхность труб рабочему телу в нагревателе максимальная температура рабочего тела меньше, чем в разомкнутых ГТУ. Естественно, что это существенно снижает КПД таких установок. В-третьих, утечки рабочего тела через неплотности конструкции замкнутых ГТУ уменьшают величину работы и КПД этих установок; так, в одном из направлений использования замкнутых ГТУ — одноконтурных атомных электростанциях — утечки рабочего тела — гелия — могут быть значительными.

10.3. Циклы реактивных двигателей

Реактивный двигатель представляет собой устройство, в котором химическая энергия топлива преобразуется в кинетическую энергию струи рабочего вещества (газа), расширяющегося в соплах. Эта струя создает тягу за счет реактивного действия рабочего тела, вытекающего из двигателя в сторону, противоположную направлению движения летательного аппарата.

Обозначим через $M_г$ массу газа, истекающего из сопла реактивного двигателя за некоторый промежуток времени $\Delta\tau$, через $w_г$ — скорость истечения этого газа относительно летательного аппарата (реактивного самолета или ракеты), а через F — тягу реактивного двигателя; тогда в соответствии со вторым законом Ньютона

$$F\Delta\tau = M_г \Delta w_г \tag{10.85}$$

получаем для движения аппарата (учитывая, что скорость истечения газа изменяется от относительно малого значения в камере сгорания до $w_г$ на выходе из сопла, т.е. $\Delta w_г \approx w_г$):

$$F = \frac{M_г}{\Delta\tau}\, w_г, \tag{10.86}$$

или, вводя обозначение $m_г = M_г / \Delta\tau$ (расход массы газа в единицу времени),

$$F = m_г w_г. \tag{10.87}$$

Реактивные двигатели подразделяются на две основные категории — ракетные двигатели и воздушно-реактивные двигатели (ВРД).

Ракета несет на борту запас как горючего, так и окислителя, необходимого для сгорания топлива (жидкий кислород, озон, пероксид водорода, азотная кислота и др.). В отличие от них воздушно-реактивные двигатели несут на борту только запас горючего, а в качестве окислителя используется кислород атмосферного воздуха. Следовательно, ВРД пригодны для работы только в атмосфере Земли, тогда как ракетные двигатели могут работать как в атмосфере, так и в космическом пространстве.

Рассмотрим вначале *циклы воздушно-реактивных двигателей*.

По принципу действия ВРД делятся на компрессорные и бескомпрессорные.

Схема с турбокомпрессором представлена на рис. 10.26. В турбокомпрессорном воздушно-реактивном двигателе (ТРД) жидкое горючее, подаваемое из топливных баков, сгорает в камере сгорания *3*, и затем продукты сгорания, расширившись в сопле *5*, выбрасываются во внешнюю среду. Окислителем служит кислород воздуха. Для того чтобы повысить КПД двигателя, применяют предварительное сжатие воздуха. Воздух, засасываемый из атмосферы через диффузор *1*, сжимается осевым или центробежным компрессором *2* и только после этого поступает в камеру сгорания. Привод компрессора осуществляется от специальной газовой турбины *4*, на вращение которой расходуется часть располагаемого теплоперепада продуктов сгорания (компрессор с приводом от газовой турбины

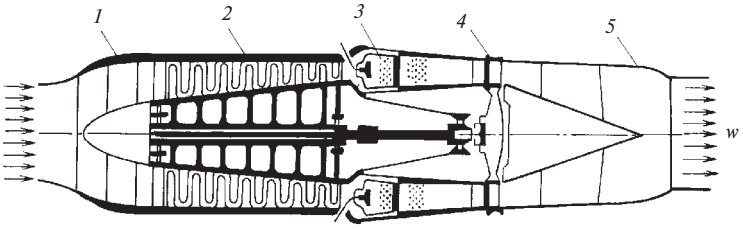


Рис. 10.26

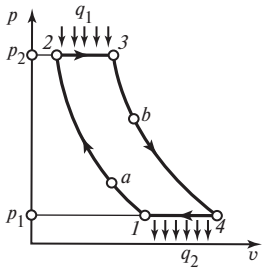


Рис. 10.27

называется турбокомпрессором). Пройдя через газовую турбину, продукты сгорания расширяются в сопле.

Из сказанного следует, что цикл ТРД осуществляется следующим образом (p, v-диаграмма на рис. 10.27): сжатие воздуха в турбокомпрессоре[1)] от атмосферного давления p_1 до давления p_2 происходит по адиабате *1-2*. Затем к рабочему телу подводится теплота q_1, выделяющаяся при сгорании топлива; этот процесс происходит при постоянном давлении (изобара *2-3*). Расширение рабочего тела (воздух + продукты сгорания) в газовой турбине и затем в реактивном сопле *5* двигателя осуществляется по адиабате *3-4* (от точки *3* до точки *b* — отдача работы в газовой турбине, а от точки *b* до точки *4* — ускорение потока в сопле). Цикл замыкается изобарой *4-1* при давлении, равном атмосферному.

Из сказанного следует, что цикл ТРД принципиально ничем не отличается от цикла газотурбинной установки со сгоранием при p = const, рассмотренного нами в § 10.2. Следовательно, полученные ранее соотношения полностью применимы и к циклу ТРД. Турбокомпрессорный воздушно-реактивный двигатель в настоящее время является основным типом двигателя для скоростных самолетов.

В бескомпрессорных ВРД, как это следует из самого названия двигателя, компрессор отсутствует и предварительное сжатие воздуха осуществляется только за счет торможения набегающего потока воздуха.

Бескомпрессорные ВРД подразделяются на две группы — прямоточные бескомпрессорные двигатели (ПВРД) и пульсирующие бескомпрессорные двигатели (ПуВРД).

Схема ПВРД представлена на рис. 10.28. В этой схеме отсутствуют компрессор и турбина. Сжатый в диффузоре *1* от атмосферного давления p_1 до давления p_2 воздух поступает в камеру сгорания *2*, в которую впрыскивается жидкое топливо. Процесс сгорания происходит при практически постоянном давлении (p_2 = const). Продукты сгорания, имеющие высокую температуру, вытекают из сопла *3*.

Таким образом, цикл ПВРД (p, v-диаграмма на рис. 10.29) состоит из адиабаты сжатия воздуха в диффузоре (*1-2*), изобары процесса сгорания (*2-3*), адиабаты расширения в сопле (*3-4*) и замыкающей цикл изобары охлаждения продуктов сгорания при атмосферном давлении (*4-1*). С точки зрения термодинамики цикл ПВРД аналогичен циклу газотурбинной установки со сгоранием при p = const и циклу ТРД. В соответствии с уравнением (10.45) термический КПД этого цикла будет тем больше, чем больше степень повышения давления $\beta = p_2/p_1$, т.е. чем выше скорость движения самолета, на котором установлен этот двигатель, обус-

[1)] При движении реактивного самолета с большой скоростью частичное сжатие воздуха происходит за счет торможения набегающего потока воздуха в диффузоре (участок *1-a* на рис. 10.27).

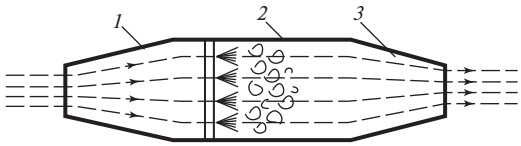


Рис. 10.28

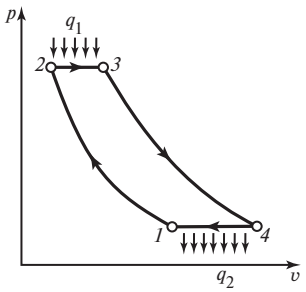


Рис. 10.29

ловливающая динамическое давление (напор) потока воздуха, превращающееся при торможении в диффузоре в статическое давление. Следовательно, термический КПД ПВРД возрастает с ростом скорости движения самолета.

Зависимость термического КПД цикла ПВРД от скорости движения самолета (или, что то же самое, от скорости набегающего потока) может быть получена следующим образом.

Из уравнения (10.45) для термического КПД цикла со сгоранием при p = const (адиабатное сжатие воздуха)

$$\eta_т = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}$$

и из уравнения (10.46) для адиабатного процесса сжатия

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

следует, что для этого цикла

$$\eta_т = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \tag{10.88}$$

где T_1 — температура воздуха до сжатия, T_2 — температура воздуха в конце адиабатного процесса сжатия.

Если обозначить скорость набегающего на самолет потока воздуха (т.е. скорость самолета) w_1, а скорость движения воздуха на входе в камеру сгорания w_2, то в соответствии с полученным в гл. 8 уравнением (8.8) можно записать:

$$h_2 - h_1 = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2},$$

где h_1 и h_2 — энтальпия воздуха соответственно до адиабатного сжатия (т.е. на входе в диффузор ПВРД) и после него (на выходе из диффузора, т.е. на входе в камеру сгорания ПВРД).

По-прежнему считая воздух идеальным газом с постоянной теплоемкостью, для которого

$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1), \tag{10.89}$$

получаем из уравнения (8.8):

$$c_p(T_2 - T_1) = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2}, \tag{10.90}$$

откуда

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{1 + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2c_p T_1}}. \tag{10.91}$$

Подставляя это выражение в уравнение (10.88), получаем следующее соотношение для термического КПД цикла ПВРД:

$$\eta_т = \frac{1}{1 + \dfrac{2c_p T_1}{w_1^2 - w_2^2}}. \qquad (10.92)$$

Пренебрегая скоростью в камере сгорания ($w_2 << w_1$), получаем:

$$\eta_т = \frac{1}{1 + \dfrac{2c_p T_1}{w_1^2}}. \qquad (10.93)$$

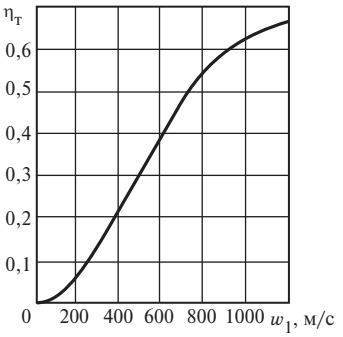


Рис. 10.30

Зависимость термического КПД ПВРД от скорости полета, рассчитанная по уравнению (10.93), приведена в виде графика на рис. 10.30.

Заметим, кстати, что из уравнений (10.46) и (10.91) следует, что зависимость степени повышения давления $\beta = p_2/p_1$ от скорости полета определяется соотношением

$$\beta = \left(1 + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2c_p T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \qquad (10.94)$$

Конструкция ПВРД для дозвуковых и сверхзвуковых скоростей полета должна быть, естественно, различной. Схема ПВРД на рис. 10.28 соответствует дозвуковым скоростям. Напомним, что, как показано в § 8.4, торможение дозвукового потока происходит при течении в расширяющемся диффузоре, а ускорение потока — при течении в суживающемся сопле; именно такие сопло и диффузор изображены на рис. 10.28. Схема ПВРД для сверхзвуковых скоростей представлена на рис. 10.31. Применительно к этому режиму полета диффузор должен быть снабжен суживающимся участком, в котором сверхзвуковой поток тормозится до звуковой скорости, а затем происходит его дальнейшее торможение в расширяющемся дозвуковом диффузоре.

Следует, однако, заметить, что, как известно из газодинамики, торможение сверхзвукового потока в суживающемся канале сопровождается несколькими скачками уплотнения внутри канала, которые вызывают заметные потери энергии потока, значительное отклонение кривой сжатия от изоэнтропы и снижение степени увеличения давления. Для того чтобы избежать этого явления, диффузоры снабжаются выдвинутым навстречу потоку острым конусом, который организует газодинамическую перестройку потока от сверхзвуковой до дозвуковой скорости еще до входа в диффузор. В этом случае необходимость в суживающейся насадке перед диффузором отпадает. Сопло, очевидно, выполняется для этого случая в виде сверхзвукового сопла Лаваля.

При дозвуковом режиме полета (взлет, посадка) расширяющаяся часть сопла Лаваля и конус в диффузоре просто не используются и двигатель работает как дозвуковой; схема такого двигателя представлена на рис. 10.28.

При скорости полета, равной нулю (взлет самолета), степень увеличения давления β в ПВРД будет равна нулю, термический КПД этого двигателя также будет равен нулю и двигатель просто не будет работать. Поэтому самолеты с ПВРД снабжаются специальными стартовыми ускорителями для сообщения самолету начальной скорости.

Отмеченные особенности ПВРД, а также их конструкционная простота, малые габаритные размеры и малая масса делают этот тип двигателей перспективным для самолетов, летающих с большими сверхзвуковыми скоростями.

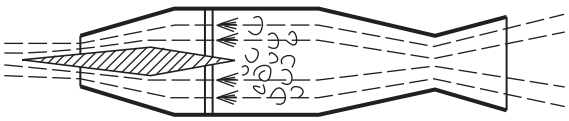


Рис. 10.31

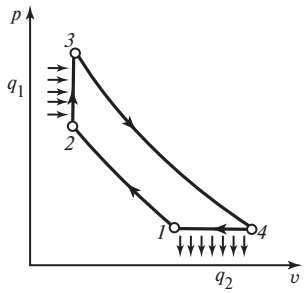


Рис. 10.32

Пульсирующий бескомпрессорный реактивный двигатель, цикл которого изображен в p, v-диаграмме на рис. 10.32, снабжается специальным устройством клапанного типа, в результате чего камера сгорания может быть изолирована от диффузора и сопла, так что процесс сгорания осуществляется при постоянном объеме. Для этого двигателя характерна периодичность действия, чем и объясняется его название. Цикл ПуВРД аналогичен циклу газотурбинной установки со сгоранием при V = const.

Двигатели типа ПуВРД не получили широкого распространения из-за конструкционной сложности.

Перейдем теперь к рассмотрению циклов ракетных двигателей.

Ракетные двигатели подразделяются на двигатели с химическим топливом и ядерные ракетные двигатели.

Двигатели с химическим топливом в свою очередь делятся на две основные группы — ракетные двигатели с твердым топливом (РДТТ) и жидкостные ракетные двигатели (ЖРД).

В РДТТ твердое топливо (обычно разные сорта порохов), содержащее в себе и горючее, и окислитель, воспламеняется при запуске ракеты и постепенно выгорает, образуя газообразные продукты сгорания, истекающие из сопла. Схема РДТТ представлена на рис. 10.33. Здесь *1* — камера сгорания; *2* — твердое топливо; *3* — сопло.

Идеализированный цикл такого двигателя изображен в p, v-диаграмме на рис. 10.34. В момент запуска двигателя давление газообразных продуктов сгорания твердого топлива мгновенно повышается от атмосферного давления p_1 до некоторого давления p_2. В различных типах двигателей величина p_2 может достигать нескольких десятков и даже сотен атмосфер; процесс повышения давления происходит настолько быстро, что его можно считать изохорным (линия *1-2* на рис. 10.34).

Процесс подвода теплоты к продуктам сгорания можно считать изобарным (линия *2-3* на рис. 10.34). Затем газообразные продукты сгорания адиабатно расширяются в сопле (*3-4*). Цикл замыкается изобарой *4-1* (охлаждение продуктов сгорания в окружающей среде). В камере сгорания продукты сгорания твердого

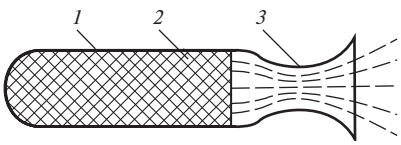


Рис. 10.33

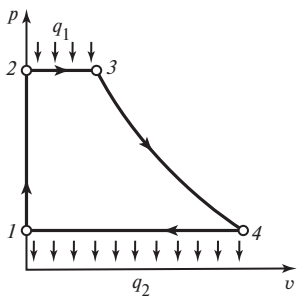


Рис. 10.34

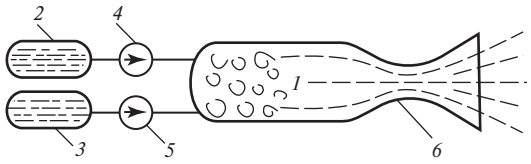


Рис. 10.35

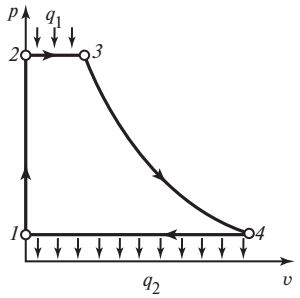


Рис. 10.36

топлива имеют настолько высокую плотность по сравнению с газами, истекающими из сопла, что изохора *1-2* на рис. 10.34 изображена совпадающей с осью ординат.

Благодаря простоте конструкции и удобству в эксплуатации РДТТ получают все большее распространение в ракетной технике.

На рис. 10.35 изображена схема ЖРД. В камеру сгорания *1* подаются жидкое горючее из топливного бака *2* и окислитель из бака *3* с помощью насосов *4* и *5*. Сгорание осуществляется при практически постоянном давлении p_2. Газообразные продукты сгорания истекают из сопла *6* в окружающую среду.

Идеализированный цикл ЖРД в p, v-диаграмме представлен на рис. 10.36.

Жидкие горючее и окислитель подаются в камеру сгорания под давлением p_2. Поэтому вместо сжатия газообразного рабочего тела в ЖРД осуществляется сжатие жидких компонентов этого рабочего тела. Поскольку жидкость можно считать практически несжимаемой, сжатие компонентов горючей смеси можно считать изохорным, а поскольку плотность жидкости гораздо выше плотности продуктов сгорания, изохора *1-2* на рис. 10.36 изображена практически совпадающей с осью ординат. Изобара *2-3* соответствует процессу подвода теплоты в камере сгорания, адиабата *3-4* — расширению в сопле. Изобара *4-1* (давление окружающей среды) замыкает цикл.

Таким образом, цикл ЖРД в принципе аналогичен циклу РДТТ.

Термический КПД идеализированного цикла ЖРД может быть подсчитан следующим образом. Подводимая в изобарном процессе *2-3* теплота q_1 определяется как

$$q_1 = h_3 - h_2. \tag{10.95}$$

Следует подчеркнуть, что в данном случае мы по-прежнему считаем газообразные продукты сгорания идеальным газом с постоянной теплоемкостью; однако количество теплоты q_1 не может быть подсчитано по уравнению (10.13)

$$q_1 = c_p(T_3 - T_2),$$

поскольку компоненты горючей смеси поступают в камеру сгорания при температуре T_2 в жидком виде, затем испаряются и вступают в химическую реакцию. Таким образом, на изобаре *2-3* имеет место фазовый переход рабочего тела, и поэтому для подсчета q_1 мы должны воспользоваться вместо уравнения (10.13) более общим уравнением (10.95), учитывающим любые превращения вещества на данной изобаре.

Величина q_2 может быть представлена в виде

$$q_2 = h_4 - h_1. \tag{10.96}$$

Общее выражение для термического КПД цикла

$$\eta_т = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

с учетом (10.95) и (10.96) записывается следующим образом:

$$\eta_т = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}, \tag{10.97}$$

или, что то же самое,

$$\eta_т = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_1) - (h_2 - h_1)}. \tag{10.98}$$

Разность энтальпий $h_2 - h_1$ эквивалентна работе, затрачиваемой насосами *4* и *5* (см. рис. 10.35) на повышение давления жидких компонентов горючей смеси в изохорном процессе *1-2* [1)]. Поскольку удельные объемы жидкого горючего и окислителя весьма малы, работа, затрачиваемая на их сжатие, пренебрежимо мала по сравнению с количеством теплоты, выделяющейся при сгорании топлива. Поэтому величиной $h_2 - h_1$ в уравнении (10.98) можно пренебречь. С учетом этого получаем из (10.98) для термического КПД цикла ЖРД:

$$\eta_т \approx \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_1}.$$

Поскольку разность энтальпий $h_3 - h_4$ превращается в кинетическую энергию продуктов сгорания в процессе их истечения из сопла, в соответствии с уравнением (8.8), пренебрегая скоростью продуктов сгорания на входе в сопло, можно записать:

$$h_3 - h_4 = \frac{w^2}{2}, \tag{10.100}$$

где w — скорость истечения продуктов сгорания из сопла ЖРД.

С учетом этого соотношения уравнение (10.99) для термического КПД ЖРД может быть записано следующим образом:

$$\eta_т = \frac{w^2}{2(h_3 - h_1)}. \tag{10.101}$$

Жидкостные ракетные двигатели широко используются в ракетной, а в ряде случаев и в авиационной технике.

Рассмотрим теперь циклы ядерных ракетных двигателей (ЯРД)[2)].

Возможная схема ЯРД изображена на рис. 10.37. Рабочее тело, находящееся в жидком состоянии в баке *1*, с помощью насоса *2* прокачивается через активную зону ядерного реактора *3*, где к нему подводится теплота. Процесс подвода теплоты в реакторе происходит при постоянном давлении рабочего тела. Из реактора газообразное рабочее тело поступает в сопло *4*, в котором расширяется и затем истекает в окружающую среду. Из изложенного ясно, что с точки зрения термодинамики цикл ЯРД аналогичен циклу ЖРД; следовательно, термический КПД цикла ЯРД, как и цикла ЖРД, определяется уравнением (10.101).

[1)] Очевидно, что

$$h_1 = m h_1^{\text{топл}} + (1 - m) h_1^{\text{окисл}}; \qquad h_2 = m h_2^{\text{топл}} + (1 - m) h_2^{\text{окисл}},$$

где индексы «топл» и «окисл» относятся соответственно к топливу и окислителю, а m — массовая доля топлива в горючей смеси.

[2)] Ядерные ракетные двигатели до настоящего времени не созданы, однако возможность их осуществления широко обсуждается в литературе.

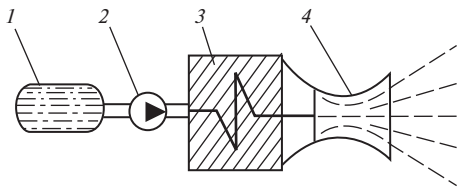


Рис. 10.37

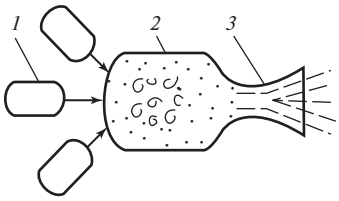


Рис. 10.38

Другая возможная схема ЯРД представлена на рис. 10.38. Жидкое рабочее тело, в котором в виде суспензии или другой смеси находится ядерное топливо (уран-235 или плутоний), из баков *1*, снабженных устройствами, предотвращающими цепную реакцию, подается в камеру «сгорания» *2*. В камере масса ядерного горючего превышает критическую и осуществляется цепная реакция. Теплота, выделяющаяся при ядерной реакции, нагревает рабочее тело, которое затем расширяется в сопле *3* и истекает во внешнюю среду. Термодинамически цикл ЯРД этого типа аналогичен предыдущему.

Важно подчеркнуть, что в отличие от воздушно-реактивных и ракетных двигателей, работающих на химическом топливе, в ядерных ракетных двигателях рабочее тело не является продуктом сгорания топлива. Следовательно, рабочее тело для ЯРД может быть выбрано из соображений наибольшей термодинамической целесообразности.

Из уравнения (8.29) для скорости истечения идеального газа из сопла[1)]

$$w = \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,p_1 v_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]}$$

получаем для истечения в вакуум (давление в космическом пространстве можно считать практически равным нулю), т.е. для $p_2 = 0$[2)]:

$$w = \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,p_1 v_1}\ , \qquad (10.102)$$

или, что то же самое,

$$w = \sqrt{2\,\frac{k}{k-1}\,\frac{\mu R T_1}{\mu}}\ . \qquad (10.103)$$

Так как μR является величиной постоянной, то из этого соотношения следует, что наибольшие скорости истечения обеспечиваются в случае использования газов с малой относительной молекулярной массой μ. С этой точки зрения наиболее выгодным рабочим телом для ядерной ракеты является водород H_2 ($\mu = 2$), который при высоких температурах в камере «сгорания» ЯРД диссоциирует на атомарный водород ($\mu = 1$).

[1)] Напомним, что это уравнение применимо для любых значений p_2/p_1, если газ течет в сопле Лаваля.

[2)] Для случая адиабатного истечения в вакуум ($p_2 = 0$) из уравнения (7.61) следует, что $T_2 = 0$ К, т.е. газы на выходе из сопла имеют температуру абсолютного нуля. Это означает, что вся энтальпия газа полностью превращается в кинетическую энергию потока газа.

Наряду с водородом в качестве возможных рабочих тел ядерных ракетных двигателей рассматриваются гелий, водяной пар, водородные соединения легких элементов.

Следует отметить, что хотя тяга ядерных ракетных двигателей невелика по сравнению с тягой химических ракетных двигателей, ядерный двигатель может работать в течение гораздо большего (на много порядков) времени, чем ракетный двигатель с химическим топливом. Поэтому ЯРД является весьма перспективным типом двигателя для управляемых межпланетных космических кораблей. Для старта такого корабля с Земли, по-видимому, должны быть использованы двигатели с химическим топливом, а ЯРД будут включаться при полете за пределами земного притяжения.

Глава одиннадцатая

ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ПАРОВЫЕ ЦИКЛЫ

В современной стационарной теплоэнергетике в основном используются паровые теплосиловые установки. Теплосиловые установки, в которых в качестве рабочего тела применяется пар, имеют некоторые особенности и преимущества, существенно отличающие их от теплосиловых установок с газообразным рабочим телом.

Наиболее распространенным рабочим телом теплосиловых паровых циклов является вода — самое доступное и дешевое рабочее тело. Специфические требования к рабочим телам паросиловых установок сформулированы в § 11.6 на основе анализа способов повышения эффективности циклов этих установок. Пока отметим лишь желательность того, чтобы при атмосферном давлении и комнатной температуре рабочее тело находилось в жидком состоянии.

11.1. Цикл Карно

Использование рабочего тела, изменяющего в течение цикла свое агрегатное состояние, позволяет осуществить на практике цикл Карно.

Напомним, что цикл Карно состоит из двух адиабат и двух изотерм. Практически осуществление адиабатных процессов не представляет особых трудностей. Отклонения реальных адиабатных процессов расширения и сжатия от изоэнтропы, обусловленные необратимостью процессов течения, конечно, приводят к уменьшению термического КПД цикла, однако это уменьшение не слишком велико.

Практическое осуществление изотермических процессов подвода и отвода теплоты в газовых теплосиловых установках сопряжено с непреодолимыми трудностями. Как было показано в § 7.9 и в гл. 10, для того чтобы по возможности приблизить реальные процессы к изотермическим, применяют многоступенчатое сжатие воздуха с промежуточным охлаждением (в компрессорах) и ступенчатый подвод теплоты (в газотурбинных установках).

Совершенно иначе обстоит дело в паросиловых циклах.

В случае потока вещества технически наиболее просто осуществимым процессом подвода или отвода теплоты является изобарный процесс. Ранее были рассмотрены условия протекания изобарного процесса подвода или отвода теплоты при постоянной температуре. Это — процесс фазового перехода чистого вещества из жидкого в газообразное состояние. В самом деле, внутри двухфазной области состояний чистого вещества изобары совпадают с изотермами; следовательно, изобарный процесс подвода теплоты к влажному пару (т.е. парообразование), равно как и изобарный процесс отвода теплоты от влажного пара (т.е. конденсация), легко осуществимые на практике, представляют собой в то же время изотермические процессы. Отсюда следует, что если использовать влажный пар в качестве рабочего тела и осуществить цикл, составленный из двух адиабат и двух изобар (которые в то же время являются изотермами), то это и будет цикл Карно.

Схема теплосиловой установки, в которой осуществляется цикл Карно на влажном паре, представлен на рис. 11.1. В паровой котел *1* поступает влажный водяной пар малой степени сухости x. За счет сгорания в топке котла топлива (уголь, мазут, природный газ и др.) к влажному пару подводится теплота, и степень сухости пара повышается до значений x, близких к единице. Процесс под-

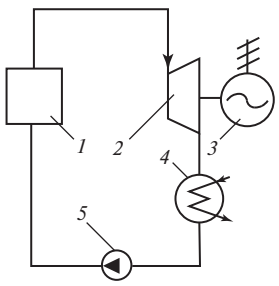
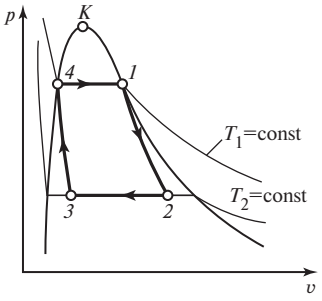


Рис. 11.1



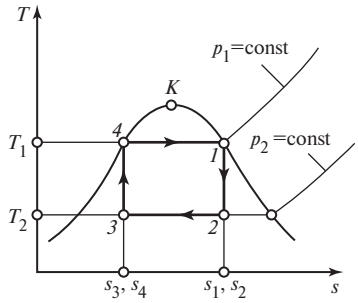


Рис. 11.2

вода теплоты в котле происходит при постоянном давлении p_1 и при постоянной температуре T_1.

Из котла пар поступает в паровую турбину *2*. При расширении в турбине поток пара приобретает значительную кинетическую энергию. На лопатках рабочего колеса турбины эта энергия превращается в кинетическую энергию вращения рабочего колеса и затем в электроэнергию с помощью электрогенератора *3*, вращаемого турбиной.

На выходе из турбины влажный пар имеет давление p_2 и соответствующую этому давлению температуру T_2. Далее пар поступает в конденсатор *4* — теплообменник, в котором с помощью охлаждающей воды от пара отводится теплота, пар конденсируется и, следовательно, степень его сухости уменьшается.

Процесс отвода теплоты от пара в конденсаторе осуществляется при постоянном давлении.

После конденсатора влажный пар поступает в компрессор *5*, в котором он адиабатно сжимается до давления p_1. Затем влажный пар вновь поступает в котел, и цикл замыкается.

Таким образом, на участке цикла от выхода из компрессора до входа в турбину давление рабочего тела равно p_1, а на участке цикла от выхода из турбины и до входа в компрессор давление рабочего тела равно p_2; конечно, вследствие неизбежных гидравлических потерь при течении пара в трубопроводах давление вдоль потока пара несколько снижается, но этими потерями напора в первом приближении можно пренебречь.

Описанный цикл изображен в p, v- и T, s-диаграммах на рис. 11.2.

Подвод теплоты q_1 к пару в котле осуществляется по изобаре-изотерме *4-1*, процесс расширения в паровой турбине — по адиабате *1-2*, отвод теплоты q_2 в конденсаторе — по изобаре-изотерме *2-3*, сжатие пара в компрессоре — по адиабате *3-4*. При расширении по адиабате от состояния вблизи правой пограничной кривой степень сухости пара уменьшается; при адиабатном сжатии в состоянии вблизи левой пограничной кривой влажность пара возрастает. Отвод теплоты в конденсаторе должен осуществляться до тех пор, пока влажный пар не достигнет состояния, которое определяется следующим условием: при сжатии по адиабате от состояния *3* с давлением p_2 до давления p_1 конечное состояние рабочего тела не должно оказаться за пределами области насыщения.

Термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого во влажном паре, как и цикла Карно с любым другим рабочим телом, определяется уравнением (3.32):

$$\eta_т = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Реальный цикл, осуществляемый во влажном паре и составленный из двух изобар-изотерм и двух адиабат, условно изображен в T, s-диаграмме на рис. 11.3 с учетом необратимых потерь на трение при расширении пара в турбине и при его сжатии в компрессоре. Здесь s_2-s_1 — увеличение энтропии пара в процессе адиабатного расширения, обусловленное трением, а s_4-s_3 — увеличение энтропии пара при его сжатии в компрессоре.

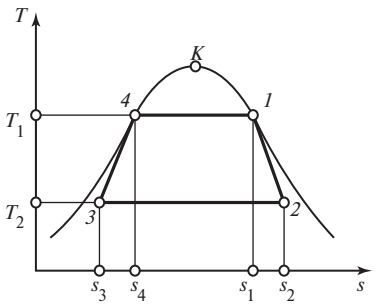


Рис. 11.3

Из сказанного выше следует, что осуществление цикла Карно во влажном паре вполне возможно. Поскольку критическая температура воды сравнительно невысока (374,15 °С), невелик и интервал температур между нижней (порядка 25 °С) и верхней (не выше 340—350 °С) температурами цикла, ибо при большем приближении к критической точке резко сужается длина изобарно-изотермического участка *4-1* и, следовательно, относительно большую роль начинают играть снижающие термический КПД цикла неизоэнтропные участки *1-2* и *3-4*; степень заполнения цикла уменьшается (см. рис. 11.3). Однако даже в этом сравнительно узком интервале предельных температур величина $\eta_т$ для обратимого цикла Карно, осуществляемого во влажном паре, оказывается весьма значительной:

$$\eta_т = 1 - \frac{25 + 273{,}15}{350 + 273{,}15} = 0{,}52.$$

С учетом условий работы теплосилового оборудования практическое осуществление этого цикла нецелесообразно, так как при работе на влажном паре, который представляет собой поток сухого насыщенного пара со взвешенными в нем капельками воды, что обусловливает тяжелые условия работы проточных частей турбин и компрессоров, течение становится газодинамически несовершенным и внутренний относительный КПД этих машин η_{oi} снижается.

Вследствие этого внутренний абсолютный КПД цикла $\eta_i = \eta_т n_{oi}$ оказывается сравнительно малым.

Важно и то, что компрессор для сжатия влажного пара с малыми давлениями и большими удельными объемами представляет собой весьма громоздкое, неудобное в эксплуатации устройство, на привод которого затрачивается чрезмерно большая энергия.

По этим причинам цикл Карно, осуществляемый во влажном паре, не нашел практического применения.

11.2. Цикл Ренкина

Перечисленные выше недостатки, присущие паросиловой установке, в которой осуществляется цикл Карно на влажном паре, могут быть частично устранены, если отвод теплоты от влажного пара в конденсаторе производить до тех пор, пока весь пар полностью не сконденсируется.

В этом случае сжатию от давления p_2 до давления p_1 подлежит не влажный пар малой плотности, а вода. По сравнению с удельным объемом влажного пара в точке *3* (см. T, s-диаграмму на рис. 11.2) удельный объем воды весьма мал, а ее сжимаемость пренебрежимо мала по сравнению со сжимаемостью влажного пара. Для перемещения воды из конденсатора в котел с одновременным повышением ее давления применяются не компрессоры, а насосы, компактные и простые по устройству, потребляющие весьма мало энергии для своего привода.

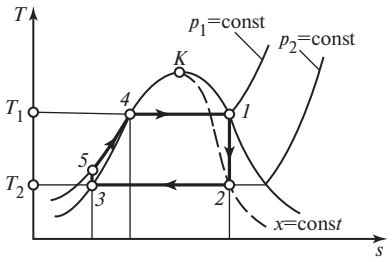


Рис. 11.4

Такой цикл был предложен в 50-х годах XIX века почти одновременно шотландским инженером и физиком У. Ренкином и Р. Клаузиусом; обычно этот цикл называют циклом Ренкина. Схема теплосиловой установки с циклом Ренкина аналогична схеме установки, представленной на рис. 11.1, с той лишь разницей, что в схеме, работающей по циклу Ренкина, *5* — не компрессор влажного пара, а водяной насос.

Цикл Ренкина в *T*, *s*-диаграмме изображен на рис. 11.4. Влажный пар в конденсаторе полностью конденсируется по изобаре $p_2 = \text{const}$ (точка *3* на рис. 11.4). Затем вода сжимается насосом от давления p_2 до давления p_1; этот адиабатный процесс показан в *T*, *s*-диаграмме вертикальным отрезком *3-5*.

Длина отрезка *3-5* в *T*, *s*-диаграмме весьма мала; как уже отмечалось в гл. 6, в области жидкости изобары в *T*, *s*-диаграмме проходят очень близко друг от друга. Благодаря этому при изоэнтропном сжатии воды, находящейся при температуре 25 °С и давлении насыщения 3,1 кПа, до давления 29 400 кПа температура воды возрастает менее чем на 1 °С, и можно с хорошей степенью приближения считать, что в области жидкости изобары воды практически совпадают с левой пограничной кривой; поэтому зачастую при изображении цикла Ренкина в *T*, *s*-диаграмме изобары в области жидкости сливаются с левой пограничной кривой.

Малая длина отрезка адиабаты *3-5* свидетельствует о малой работе, затрачиваемой насосом на сжатие воды. Малая работа сжатия по сравнению с работой, производимой водяным паром в процессе расширения *1-2*, является важным преимуществом цикла Ренкина.

Напомним, что, как показано в § 5.9 применительно к сжатию газа в компрессоре, работа, затрачиваемая на собственно сжатие газа от давления p_2 до давления p_1, определяется соотношением (7.188), которое для 1 кг рабочего тела запишется следующим образом:

$$l_{2\text{-}1} = \int_{v(p_2)}^{v(p_1)} p \, \mathrm{d}v$$

[так как $v(p_1) < v(p_2)$, то $l_{2\text{-}1} < 0$)], а работа, затрачиваемая на осуществление всего цикла компрессора (так называемая техническая работа сжатия) определяется соотношением (7.196а):

$$l = -\int_{p_2}^{p_1} v \, \mathrm{d}p \, .$$

Напомним также, что для адиабатного сжатия в соответствии с уравнением (8.15)

$$l = -(h_{\text{вых}} - h_{\text{вх}}),$$

где $h_{\text{вых}}$ и $h_{\text{вх}}$ — энтальпия сжимаемого газа после сжатия на выходе из компрессора (давление p_1) и до сжатия (давление p_2).

Уравнения (7.188) и (7.196а) не зависят от вида сжимаемого вещества; разумеется, они в полной мере справедливы и для сжатия жидкости с помощью насоса.

В первом приближении, вполне достаточном для технических расчетов, воду можно считать практически несжимаемой ($v_{\text{в}} = \text{const}$, т.е. $dv_{\text{в}} = 0$) и, следовательно, $l_{\text{сж}} = 0$.

Техническую работу насоса получаем, вынося в уравнении (7.196а) величину $v_{\text{в}}$ за знак интеграла:

$$l_{\text{нас}} = -v_{\text{в}}(p_1 - p_2) \qquad (11.1)$$

(знак «минус» показывает, что работа должна быть подведена к насосу извне).

Техническая работа насоса, сжимающего воду, также весьма мала; например, если вода сжимается от давления p_2 = 3,1 кПа до давления p_1 = 49 030 кПа, то, как показывает расчет по уравнению (11.1):

$$l_{\text{нас}} = 49{,}0 \text{ кДж/кг}^{1)}.$$

Этот же результат можно получить, используя уравнение (8.15). Для этого с помощью *h*, *s*-диаграммы или таблиц термодинамических свойств водяного пара нужно найти разность энтальпий воды на данной изоэнтропе при давлениях p_1 и p_2.

Из насоса вода под давлением p_1 поступает в котел, где к ней в изобарном процессе p_1 = const подводится теплота. Вначале вода в котле нагревается до кипения (участок *5-4* изобары p_1 = const на рис. 11.4), а затем, по достижении температуры кипения, происходит процесс парообразования (участок *4-1* изобары p_1 = const на рис. 11.4). Сухой насыщенный пар, получаемый в котле, поступает в турбину; процесс расширения в турбине изображается адиабатой *1-2*. Отработанный влажный пар поступает в конденсатор, и цикл замыкается.

Термический КПД цикла Ренкина. Что касается термического КПД, то цикл Ренкина представляется менее выгодным, чем обратимый цикл Карно, изображенный на рис. 11.2, поскольку степень заполнения цикла (равно как и средняя температура подвода теплоты) для цикла Ренкина оказывается меньше, чем для цикла Карно. Однако с учетом реальных условий осуществления цикла и значительно меньшего влияния необратимости процесса сжатия воды по сравнению со сжатием влажного пара на общий КПД цикла экономичность цикла Ренкина выше экономичности соответствующего цикла Карно во влажном паре. Вместе с тем замена громоздкого компрессора для сжатия влажного пара компактным водяным насосом позволяет существенно снизить затраты на сооружение теплосиловой установки и упростить ее эксплуатацию.

Благодаря отмеченным обстоятельствам внутренние абсолютные КПД сравниваемых циклов будут примерно одинаковыми.

Для того чтобы увеличить термический КПД цикла Ренкина, применяют так называемый *перегрев пара* в специальном элементе котла — *пароперегревателе* (*ПП* на рис. 11.5), где пар нагревается до температуры, превышающей температуру насыщения при данном давлении p_1. Цикл Ренкина с перегретым паром в *T*, *s*-диаграмме показан на рис. 11.6. В этом случае средняя температура подвода теплоты увеличивается по сравнению с температурой подвода теплоты в цикле без перегрева и, следовательно, термический КПД цикла возрастает.

Из рис. 11.6 видно, что для цикла с перегревом процесс расширения пара в турбине *1-2*, осуществляемый до того же, что и раньше, давления p_2, заканчивается внутри двухфазной области в районе более высоких степеней сухости, чем для цикла, изображенного на рис. 11.4. Благодаря этому условия работы проточной части турбины оказываются более легкими и, следовательно, повышаются внутренний относительный КПД турбины η_{oi} и внутренний КПД цикла η_i; величина η_i для цикла с перегревом возрастает как за счет роста $\eta_т$, так и за счет роста η_{oi}.

Цикл Ренкина с перегревом пара является основным циклом теплосиловых установок, применяемых в современной теплоэнергетике.

[1)] Отметим, что для сжатия идеального газа в том же интервале давлений нужно затратить во много раз бóльшую работу [например, для идеального газа с k = 1,4 и R = 490 Дж/(кг · К) работа сжатия составит 5380 кДж/кг].

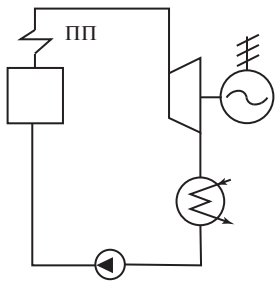


Рис. 11.5

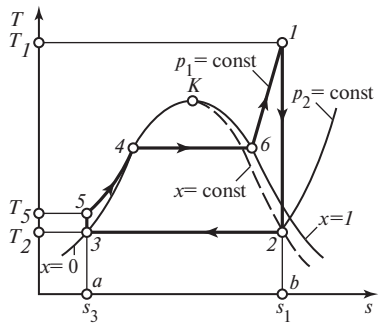


Рис. 11.6

Количество теплоты q_1, подводимой к рабочему телу в цикле, изображается в T, s-диаграмме на рис. 11.6 площадью *a-3-5-4-6-1-b-a*. Теплота q_2, отводимая в цикле, эквивалентна площади *a-3-2-b-a*, а работа цикла — площади *3-5-4-6-1-2-3*.

Поскольку процессы подвода и отвода теплоты в цикле Ренкина осуществляются по изобарам, а в изобарном процессе количество подведенной (отведенной) теплоты равно разности энтальпий рабочего тела в начале и конце процесса, то применительно к циклу Ренкина можно записать:

$$q_1 = h_1 - h_5; \tag{11.2}$$

$$q_2 = h_2 - h_3 \tag{11.3}$$

(индексы у величин h соответствуют обозначениям состояний рабочего тела на рис. 11.6).

Здесь h_1 — энтальпия перегретого водяного пара на выходе из котла[1)] (при давлении p_1 и температуре T_1); h_5 — энтальпия воды на входе в котел, т.е. на выходе из насоса (при давлении p_1 и температуре T_5); h_2 — энтальпия влажного пара на выходе из турбины, т.е. на входе в конденсатор (при давлении p_2 и степени сухости x), а h_3 — энтальпия воды на выходе из конденсатора (она равна энтальпии воды на линии насыщения h' при температуре насыщения T_2, однозначно определяемой давлением p_2).

С учетом этих соотношений получаем из общего уравнения для термического КПД цикла

$$\eta_т = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$

применительно к обратимому циклу Ренкина:

$$\eta_т = \frac{(h_1 - h_5) - (h_2 - h_3)}{h_1 - h_5}. \tag{11.4}$$

Это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\eta_т = \frac{(h_1 - h_2) - (h_5 - h_3)}{h_1 - h_5}. \tag{11.4а}$$

Разность $h_1 - h_2$ представляет собой располагаемый перепад энтальпий, превращаемый в кинетическую энергию потока и затем в работу в турбине, раз-

[1)] Предполагается для простоты, что на пути от котла до турбины давление и температура пара не изменяются. В действительности из-за гидравлического сопротивления паропровода и неизбежных теплопотерь давление и температура пара несколько снижаются.

ность же $h_5 - h_3$ — это в соответствии с (8.15) техническая работа насоса. Таким образом, работу, производимую в цикле, можно рассматривать как разность работы, полученной в турбине, и работы, затрачиваемой на привод насоса.

Условимся в дальнейшем обозначать:

$$l_{\text{т}}^{\text{теор}} = h_1 - h_2; \tag{11.5}$$

$$l_{\text{нас}}^{\text{теор}} = h_5 - h_3, \tag{11.6}$$

тогда

$$l_{\text{ц}}^{\text{обр}} = l_{\text{т}}^{\text{теор}} - l_{\text{нас}}^{\text{теор}}; \tag{11.7}$$

индексы «теор» и «обр» показывают, что эти величины относятся к теоретическому обратимому циклу без учета потерь, обусловленных необратимостью реальных процессов; индекс «т» — величины относятся к турбине; «нас» — к насосу.

Не следует смешивать величину $l_{\text{т}}^{\text{теор}}$ с работой расширения, а $l_{\text{нас}}^{\text{теор}}$ — с работой сжатия в цикле. На рис. 11.7 цикл Ренкина изображен в p, v-диаграмме (обозначения те же, что и на рис. 11.6). В этой диаграмме *5-4-6-1* — изобара p_1 = const, по которой осуществляется подвод теплоты в цикле; *1-2* — адиабата расширения пара в турбине; *2-3* — изобара p_2 = const отвода теплоты в конденсаторе и *3-5* — адиабата сжатия воды в насосе (вследствие малой сжимаемости воды эта адиабата практически совпадает с изохорой). Как видно из этой диаграммы, работа расширения равна площади *c-5-1-2-d-c*, работа сжатия — площади *c-3-2-d-c* и работа цикла — площади *1-2-3-5-1*.

Что же касается величин $l_{\text{т}}^{\text{теор}} = h_1 - h_2$ и $l_{\text{нас}}^{\text{теор}} = h_5 - h_3$, то они изображаются в p, v-диаграмме следующим образом. В соответствии с уравнением (8.15) $h_1 - h_2$ изображается площадью *1-2-m-n-1*. Разность $h_5 - h_3$ согласно (7.196а) изображается площадью *5-3-m-n-5*. Отсюда следует, что работа цикла, равная разности $l_{\text{т}}^{\text{теор}}$ и $l_{\text{нас}}^{\text{теор}}$, изображается площадью *1-2-3-5-1*.

С учетом уравнения (11.1) для технической работы насоса

$$h_5 - h_3 = v_{\text{в}}(p_1 - p_2) \tag{11.8}$$

соотношение (11.4а) запишется в виде

$$\eta_{\text{т}} = \frac{(h_1 - h_2) - v_{\text{в}}(p_1 - p_2)}{h_1 - h_5}. \tag{11.9}$$

Уравнения (11.4а) и (11.9) позволяют с помощью h, s-диаграммы или таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара определить величину термического КПД обратимого цикла Ренкина по известным значениям так называемых начальных параметров пара (т.е. параметров пара на входе в турбину) при p_1 и T_1 и давления пара в конденсаторе.

Так, если в турбину поступает пар с давлением p_1 = 16,67 МПа и температурой T_1 = 550 °С, а давление пара в конденсаторе поддерживается равным p_2 = 4 кПа (0,04 кг/см^2), то расчет значения $\eta_{\text{т}}$ цикла Ренкина ведется следующим обра-

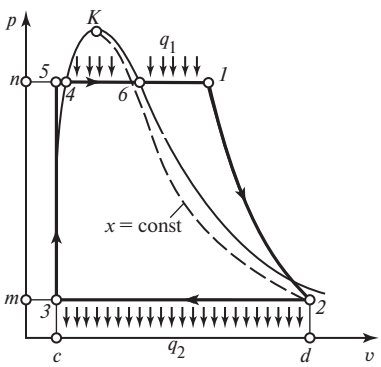


Рис. 11.7

зом. Из таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара находим [1], что энтальпия пара при давлении 16,67 МПа и температуре 550 °С составляет h_1 = = 3438 кДж/кг, энтропия пара при этом равна s_1 = 6,4619 кДж/(кг · К). С помощью h, s-диаграммы (или же расчетным путем) находим значение энтальпии влажного пара h_2 при давлении p_2 = 4 кПа и значении энтропии как в точке *1* (в обратимом процессе адиабата расширения совпадает с изоэнтропой). Эта величина равна h_2 = 1945 кДж/кг.

Энтальпия воды на линии насыщения при давлении p_2 = 4 кПа равна h_3 = = 120 кДж/кг. Энтропия воды в этом состоянии равна 0,4178 кДж/(кг · К). Находим с помощью таблиц свойств воды и водяного пара значение энтальпии воды в точке *5*, на выходе из насоса, при давлении 16,67 МПа и значении энтропии как в точке *3*: h_5 = 137 кДж/кг (при этом температура воды T_5 = 29 °С).

Таким образом, $h_1 - h_2$ = 1493 кДж/кг; $h_5 - h_3$ = 17 кДж/кг; $h_1 - h_5$ = 3301 кДж/кг. Подставляя эти значения в уравнение (11.4а), получаем, что термический КПД рассматриваемого обратимого цикла Ренкина составляет $\eta_т$ = 0,46. Укажем для сравнения, что термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур (550—28,6 °С), составляет $\eta^{о.ц.К}$ = 0,63, т.е. значительно выше, чем подсчитанный нами КПД обратимого цикла Ренкина.

На рис. 11.8 цикл Ренкина изображен в h, s-диаграмме (обозначения состояний те же, что и на T, s- и p, υ-диаграммах на рис. 11.6 и 11.7). Очевидно, что в соответствии с уравнением (11.4а) в этой диаграмме расстояние по ординате между точками *1* и *2* соответствует работе, производимой турбиной, расстояние между точками *5* и *3* — работе, затрачиваемой в насосе, расстояние между точками *1* и *5* — теплоте q_1, подводимой в цикле, а между точками *2* и *3* — теплоте q_2, отводимой в цикле.

Если пренебречь значением работы насоса $h_5 - h_3$ вследствие ее малости по сравнению с располагаемым перепадом энтальпий h_1—h_2, срабатываемым в турбине, т.е. считать, что $h_3 \approx h_5$, то уравнение (11.4а) можно записать в следующем виде:

$$\eta_т \approx \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_3}. \qquad (11.10)$$

Это соотношение вполне приемлемо для прикидочных расчетов циклов паросиловых установок низкого давления. Для установок высокого давления значением работы насоса пренебрегать нельзя.

Выясним, как зависит термический КПД цикла Ренкина от параметров водяного пара.

При одном и том же значении начальных параметров пара (p_1 и T_1) снижение давления в конденсаторе p_2 будет приводить к росту $\eta_т$: поскольку в двухфазной области давление однозначно связано с температурой, то уменьшение p_2 означает уменьшение температуры отвода теплоты в цикле T_2; таким образом, температурный интервал цикла расширяется и термический КПД растет.

[1] Рассматриваемый пример относится к циклу с реальной паротурбинной установкой, имеющей начальные параметры p_1 = 170 кгс/см^2 и T_1 = 550 °С при давлении в конденсаторе p_2 = 0,04 кгс/см^2. В этой связи использованные в расчете значения h и s брались из таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара, составленных по круглым значениям давлений, выраженных в кгс/см^2, а затем переводились в единицы СИ. Сказанное относится и к примеру, рассматриваемому в § 11.3.

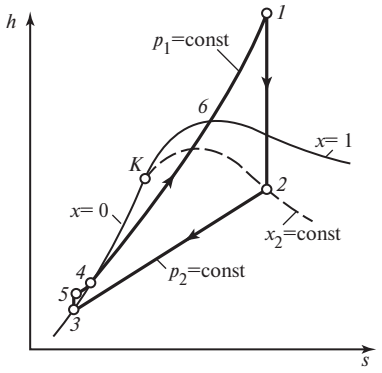


Рис. 11.8

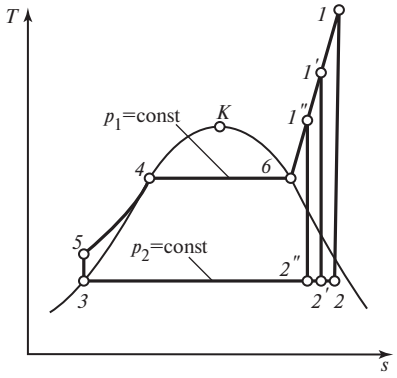


Рис. 11.10

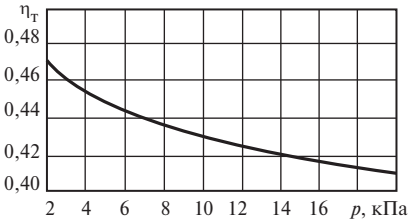


Рис. 11.9

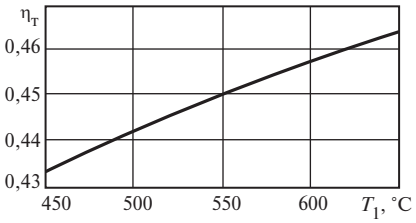


Рис. 11.11

Характер зависимости $\eta_т$ от p_2 иллюстрируется графиком, представленным на рис. 11.9. Этот график построен для уже рассмотренного выше цикла с начальными параметрами пара p_1 = 16,67 МПа и T_1 = 550 °С; значения $\eta_т$ подсчитаны с помощью уравнения (11.4а).

Обычно в современных теплосиловых установках давление в конденсаторе p_2 определяется температурой охлаждающей воды и равно 3,5—4 кПа; давлению 4 кПа соответствует температура насыщения T_2 = 28,6 °С. Дальнейшее снижение давления в конденсаторе нецелесообразно, во-первых, потому, что при более глубоком разрежении возрастает удельный объем пара, поступающего из турбины в конденсатор, вследствие чего размеры конденсатора и последних ступеней турбины увеличиваются. Во-вторых, при более глубоком разрежении температура влажного пара в конденсаторе получается более низкой (при давлении 3 кПа температура насыщения воды равна 23,8 °С, а при давлении 2 кПа — соответственно 17,2 °С), вследствие чего разность температур конденсирующегося пара и омывающей конденсатор охлаждающей воды [1)] становится слишком малой, что приводит к увеличению размеров конденсатора.

Термический КПД цикла Ренкина зависит, однако, в первую очередь от начальных параметров пара (p_1, T_1). С ростом температуры перегрева пара T_1 при одном и том же давлении термический КПД цикла увеличивается, так как возрастает средняя температура подвода теплоты в цикле (рис. 11.10). В качестве примера на рис. 11.11 приведен график зависимости $\eta_т$ от T_1 для цикла Ренкина, в котором начальное давление пара p_1 = 16,67 МПа, а давление пара в конденсаторе p_2 = 4 кПа.

Если верхняя температура в цикле T_1 постоянна, то повышение давления пара p_1 также приводит к росту термического КПД цикла: чем выше p_1, тем

[1)] Охлаждающая вода подается в конденсатор из рек, прудов или градирен; понятно, что температура этой воды зависит от климатических условий и колеблется в течение года; в принципе она может изменяться от 0 до 25—30 °С.

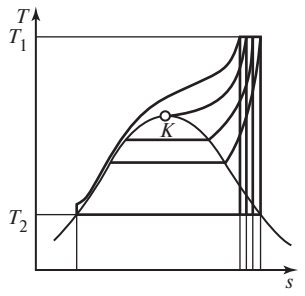


Рис. 11.12

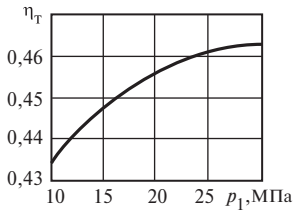


Рис. 11.13

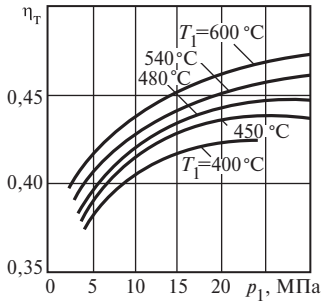


Рис. 11.14

больше степень заполнения цикла и выше средняя температура подвода теплоты (рис. 11.12).

Однако по мере роста p_1 при той же температуре перегрева влажность пара по выходе из турбины возрастает, что влечет за собой уменьшение η_{oi} турбины. Поэтому при увеличении начального давления желательно также увеличивать температуру пара перед турбиной. На рис. 11.13 приведен график зависимости $\eta_т$ от p_1 для цикла Ренкина при $T_1 = 550$ °С и $p_2 = 4$ кПа.

Из сказанного выше очевидно, что чем выше давление пара p_1 и температура T_1, тем выше термический КПД цикла Ренкина. На рис. 11.14 приведена зависимость $\eta_т$ обратимого цикла Ренкина от p_1 для разных значений T_1.

Таким образом, для увеличения термического КПД цикла Ренкина в принципе следует стремиться к повышению начальных параметров пара.

В настоящее время на электростанциях нашей страны используется в основном пар с начальными параметрами $p_1 = 23{,}5$ МПа и $T_1 = 545$ °С. Имеются опытные установки с параметрами пара $p_1 = 29{,}4$ МПа и начальной температурой $600 \div 650$ °С. В последние годы за рубежом введено в эксплуатацию несколько промышленных энергоблоков с начальной температурой пара 600/620 °С; активно ведутся разработки энергоблоков с начальными давлением пара до 35 МПа и температурой до $700 \div 750$ °С.

Дальнейшее повышение начальных параметров пара ограничивается свойствами существующих конструкционных материалов: при высоких давлениях и температурах прочностные характеристики перлитных сталей ухудшаются и их приходится заменять значительно более дорогостоящими аустенитными сталями. Хотя при этом за счет повышения p_1 и T_1 термический КПД цикла несколько возрастает, но увеличиваются и капитальные затраты на сооружение установки; иными словами, достигается экономия топлива, но увеличивается расход дорогостоящих сортов металла. С этой точки зрения дальнейшее повышение начальных параметров пара, особенно в районах с дешевым топливом, оказывается нецелесообразным. Этот вопрос решается на основе всестороннего технико-экономического анализа.

11.3. Анализ цикла Ренкина с учетом потерь от необратимости

Рассмотрим реальный цикл Ренкина (цикл с потерями, обусловленными необратимостью реальных процессов). Цель этого рассмотрения — выяснить, в каких элементах теплосиловой паротурбинной установки имеют место основные необратимые потери, и на конкретных примерах оценить порядок величины этих потерь.

В качестве примера проанализируем уже рассмотренный нами в предыдущем параграфе цикл Ренкина со следующими параметрами пара: $p_1 = 16{,}67$ МПа; $T_1 = 550$ °С и $p_2 = 4$ кПа.

Анализ реального цикла паротурбинной установки проведем двумя методами, описанными в гл. 9: методом коэффициентов полезного действия и эксергетическим методом.

Вначале рассмотрение потерь от необратимости в цикле Ренкина проведем с помощью **метода коэффициентов полезного действия**.

Прежде всего следует упомянуть необратимые потери при течении пара в проточной части турбины (в сопловых аппаратах и на рабочих лопатках), которые обусловлены неизбежным трением в пограничном слое и другими гидродинамическими явлениями.

Как уже неоднократно отмечалось, процесс адиабатного течения протекает с увеличением энтропии. Изображение необратимого процесса адиабатного расширения с трением в h, s- и T, s-диаграммах было приведено ранее, на рис. 8.11. В случае, когда пар на выходе из турбины является влажным, температуры в конце процесса расширения будут одинаковыми и в обратимом (T_2), и в необратимом ($T_{2д}$) процессах, поскольку процесс расширения происходит в обоих случаях до одного и того же давления p_2, а в двухфазной области (влажный пар) изобара совпадает с изотермой. Это видно и из рис. 11.15, на котором изображен действительный процесс расширения пара в турбине в h, s- и T, s-диаграммах.

Если бы процесс расширения пара в турбине был обратимым (отсутствие трения и других потерь), то в кинетическую энергию и, следовательно, в работу турбины был бы преобразован весь располагаемый перепад значений энтальпии:

$$l_т^{теор} = h_1 - h_2;$$

вследствие же необратимых потерь работа, получаемая в турбине в действительном процессе расширения пара, составляет меньшую величину:

$$l_т^{действ} = h_1 - h_{2д}. \qquad (11.11)$$

В соответствии с уравнением (8.56) всегда $h_{2д} > h_2$ и, следовательно,

$$l_т^{действ} < l_т^{теор}; \qquad (11.12)$$

$l_т^{теор} - l_т^{действ} = h_{2д} - h_2 =$ площадь *I-2-2д-II-I* (см. T, s-диаграмму на рис. 11.15).

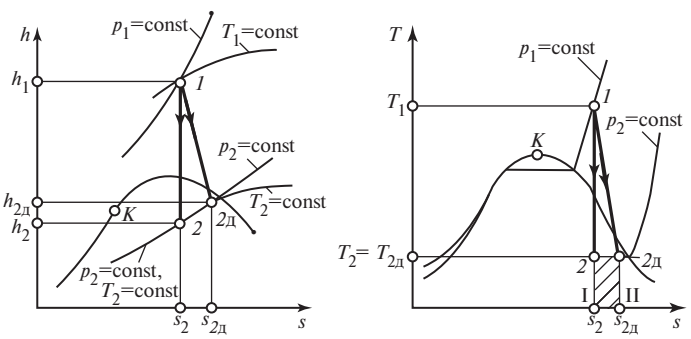


Рис. 11.15

В этом случае внутренний относительный КПД паровой турбины определяется следующим образом:

$$\eta_{oi} = \frac{h_1 - h_{2д}}{h_1 - h_2}. \qquad (11.13)$$

Внутренний относительный КПД современных мощных паровых турбин высоких параметров составляет $\eta_{oi}^{т} = 0{,}85 \div 0{,}90$.

Аналогичным образом работа, затрачиваемая на привод насоса, при отсутствии необратимых потерь в соответствии с уравнением (11.6) равна

$$l_{нас}^{теор} = h_5 - h_3,$$

а в действительном процессе при наличии необратимых потерь

$$l_{нас}^{действ} = h_{5д} - h_3;$$

при этом всегда $h_{5д} > h_5$ и соответственно

$$l_{нас}^{действ} > l_{нас}^{теор},$$

так как (см. § 9.3) работа, подводимая к насосу от внешнего источника, при наличии потерь от необратимости всегда будет больше, чем работа, которая была бы затрачена на сжатие при отсутствии таких потерь.

Действительный адиабатный процесс в насосе в сравнении с обратимым процессом изображен в T, s- и h, s-диаграммах на рис. 11.16. В соответствии с (9.13) внутренний относительный КПД насоса определяется следующим образом:

$$\eta_{oi}^{нас} = \frac{h_5 - h_3}{h_{5д} - h_3}. \qquad (11.14)$$

Значение $\eta_{oi}^{нас}$ обычно составляет 0,85÷0,90, т.е. примерно равно $\eta_{oi}^{т}$.

В расчетах потерь в цикле установки, обусловленных необратимостью процессов, потерями в насосе обычно пренебрегают: поскольку увеличение энтальпии воды в процессе *3-5* весьма мало по сравнению с перепадом энтальпий в турбине (процесс *1-2* на рис. 11.15), соответственно и прирост энтропии воды в результате необратимости процесса сжатия в насосе $\Delta_s^{нас} = s_{5д} - s_5$ пренебрежимо мал по сравнению с приростом энтропии вследствие необратимости процессов в турбине $\Delta^{т}s = s_{2д} - s_2$ и в других элементах установки. Численные оценки величин $\Delta^{т}s$ и $\Delta^{нас}s$ приведены несколько ниже.

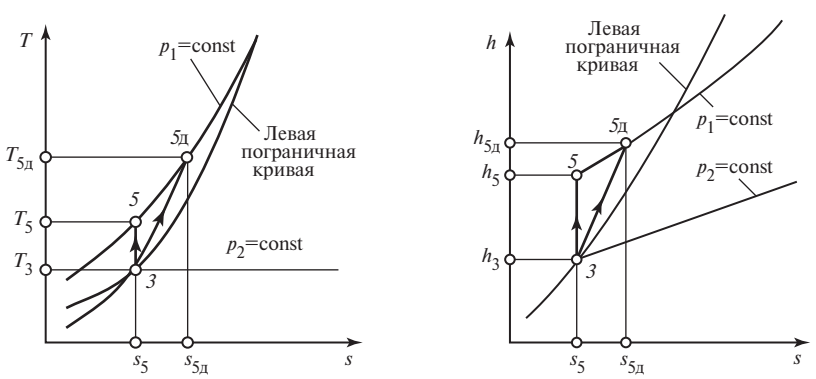


Рис. 11.16

Как показано ранее, работа, производимая в обратимом цикле Ренкина, при отсутствии потерь определяется по уравнению (11.7):

$$l_{\text{ц}}^{\text{обр}} = l_{\text{т}}^{\text{теор}} - l_{\text{нас}}^{\text{теор}},$$

или, что то же самое,

$$l_{\text{ц}}^{\text{обр}} = (h_1 - h_2) - (h_5 - h_3).$$

Аналогичным образом работа, производимая в действительном цикле Ренкина, будет равна:

$$l_{\text{ц}}^{\text{действ}} = l_{\text{т}}^{\text{действ}} - l_{\text{нас}}^{\text{действ}}, \qquad (11.15)$$

или, что то же самое,

$$l_{\text{ц}}^{\text{действ}} = (h_1 - h_{2\text{д}}) - (h_{5\text{д}} - h_3), \qquad (11.15\text{а})$$

откуда с учетом (11.13) и (11.14) следует:

$$l_{\text{ц}}^{\text{действ}} = (h_1 - h_2)\eta_{oi}^{\text{т}} - \frac{h_5 - h_3}{\eta_{oi}^{\text{нас}}}. \qquad (11.16)$$

Отсюда получаем следующее выражение для внутреннего относительного КПД комплекса турбина—насос:

$$\eta_{oi}^{\text{ц}} = \frac{l_{\text{ц}}^{\text{действ}}}{l_{\text{ц}}^{\text{обр}}} = \frac{(h_1 - h_2)\eta_{oi}^{\text{т}} - (h_5 - h_3)/\eta_{oi}^{\text{нас}}}{(h_1 - h_2) - (h_5 - h_3)}. \qquad (11.17)$$

В рассматриваемом нами в качестве примера цикле Ренкина с $p_1 = 16{,}67$ МПа, $T_1 = 550$ °С и $p_2 = 4$ кПа, как показано в предыдущем параграфе, $h_1 = 3438$ кДж/кг, $h_2 = 1945$ кДж/кг, $h_3 = 120$ кДж/кг, $h_5 = 137$ кДж/кг и, следовательно, $h_1 - h_2 = 1493$ кДж/кг, а $h_5 - h_3 = 17$ кДж/кг. Считая $\eta_{oi}^{\text{т}} = 0{,}85$, а $\eta_{oi}^{\text{нас}} = 0{,}90$, получаем из уравнений (11.13) и (11.14): $h_1 - h_{2\text{д}} = 1269$ кДж/кг и $h_{2\text{д}} = 1269$ кДж/кг; $h_{5\text{д}} - h_3 = 18$ кДж/кг и $h_{5\text{д}} = 139$ кДж/кг, следовательно, $h_{2\text{д}} - h_2 = 224$ кДж/кг , а $h_{5\text{д}} - h_5 = 2$ кДж/кг.

Значение $\eta_{oi}^{\text{ц}}$, подсчитанное по уравнению (11.17), равно:

$$\eta_{oi}^{\text{ц}} = \frac{1269 - 18}{1493 - 17} = \frac{1251}{1476} = 0{,}85 .$$

Таким образом, мы получили, что величины $\eta_{oi}^{\text{ц}}$ и $\eta_{oi}^{\text{т}}$ практически равны. Это обстоятельство не должно вызывать удивления; как уже отмечалось ранее [см. уравнение (9.18)], это объясняется малостью величины $l_{\text{нас}}$ по сравнению с $l_{\text{т}}$. Поэтому в дальнейшем будем считать, что

$$\eta_{oi}^{\text{ц}} = \eta_{oi}^{\text{т}}. \qquad (11.18)$$

Внутренний абсолютный КПД цикла

$$\eta_i^{\text{ц}} = \eta_{oi}^{\text{ц}}\eta_{\text{т}} .$$

Для рассматриваемого цикла, как показано в предыдущем параграфе, $\eta_{\text{т}} = 0{,}46$; следовательно, $\eta_i^{\text{ц}} = 0{,}85 \cdot 0{,}46 = 0{,}39$, т.е. 39 % теплоты, подводимой к рабочему телу в цикле, превращается в работу.

Часть этой работы утрачивается из-за механических потерь в различных элементах турбины (трение в опорных и упорных подшипниках), а также расходу-

ется на привод масляного насоса (подающего машинное масло к трущимся деталям турбины) и системы регулирования турбины.

Величина этих затрат работы характеризуется механическим КПД турбины $\eta_м$, который представляет собой отношение механической работы, переданной турбиной соединенному с ней электрогенератору (обозначим эту работу $l_т^м$), к работе, произведенной паром при его расширении в турбине (это уже знакомая нам величина $l_т^{действ}$):

$$\eta_м = \frac{l_т^м}{l_т^{действ}}. \qquad (11.19)$$

Если определить теперь абсолютный эффективный КПД турбоустановки в виде

$$\eta_e^т = \frac{l_т^м}{q_1} \qquad (11.20)$$

(значением работы насоса пренебрегаем), то из (11.20) очевидно, что

$$\eta_e^т = \frac{l_т^м}{l_т^{действ}} \frac{l_т^{действ}}{q_1}; \qquad (11.21)$$

с учетом (11.20) и (9.2) отсюда следует, что

$$\eta_e^т = \eta_м \eta_i^ц \qquad (11.22)$$

или при замене $\eta_i^ц$ по уравнению (9.4)

$$\eta_e^т = \eta_м \eta_{oi}^ц \eta_т. \qquad (11.23)$$

Для современных мощных турбин $\eta_м = 0{,}97 \div 0{,}995$. Принимая в рассматриваемом нами примере $\eta_м = 0{,}97$, получаем из (11.23) $\eta_e^т = 0{,}97 \cdot 0{,}39 = 0{,}38$.

Таким образом, электрогенератору передается работа, составляющая 38 % количества теплоты, подведенной к рабочему телу в цикле.

Работа $l_т^м$ передается на муфту связанного с турбиной электрогенератора. Некоторая часть этой работы расходуется в виде потерь в электрогенераторе (электрические и механические потери). Определим КПД электрогенератора $\eta_г$ в виде отношения

$$\eta_г = l_э / l_т^м, \qquad (11.24)$$

где $l_э$ — работа, передаваемая внешнему потребителю (электроэнергия, отдаваемая в сеть).

Коэффициент полезного действия мощных электрогенераторов составляет в настоящее время $\eta_г = 0{,}97 \div 0{,}99$.

Введем теперь понятие об абсолютном электрическом КПД турбогенераторной установки

$$\eta_e^{тг} = \frac{l_э}{q_1}. \qquad (11.25)$$

Приведя это выражение к виду

$$\eta_e^{тг} = \frac{l_э}{l_т^м} \frac{l_т^м}{q_1},$$

получаем с учетом (11.24) и (11.21):

$$\eta_e^{\text{тг}} = \eta_\text{г}\eta_e^\text{т} \tag{11.26}$$

или с учетом (11.23)

$$\eta_e^{\text{тг}} = \eta_\text{г}\eta_\text{м}\eta_{oi}\eta_\text{т} \tag{11.27}$$

(естественно, этот КПД не учитывает потерь теплоты в котле и паропроводах).

Применительно к рассматриваемому нами примеру, полагая КПД электрогенератора равным $\eta_\text{г} = 0{,}98$, получаем из (11.26):

$$\eta_e^{\text{тг}} = 0{,}98 \cdot 0{,}38 = 0{,}37.$$

Таким образом, в электроэнергию превращается 37 % теплоты, подведенной к рабочему телу в цикле.

Поскольку в процессе нашего анализа мы всюду пренебрегали затратами работы на привод насоса, абсолютный электрический КПД установки, определяемый соотношением (11.27), не учитывает затрат работы на привод насоса. Если нужно определить КПД более строго, с учетом этой величины, то при расчете по уравнению (11.25) следует, очевидно, из $l_\text{э}$ вычесть затраты энергии на привод насоса $l_\text{нас}^\text{действ}$.

Когда мы говорим о количестве теплоты, подведенной к рабочему телу в цикле, мы имеем в виду разность энтальпий $h_1 - h_{5\text{д}}$, где h_1 — энтальпия пара, поступающего в турбину при давлении p_1 и температуре T_1. Следует, однако, иметь в виду, что в паровом котле пар нагревается до температуры, превышающей T_1; при движении по паропроводу из котельной к турбине вследствие неизбежных теплопотерь через стенки паропровода пар несколько охлаждается. Обозначим температуру и энтальпию, которые имеет пар на выходе из котла, соответственно T_1^0 и h_1^0. Очевидно, что тепловой КПД паропровода $\eta_\text{пп}$ можно определить следующим образом:

$$\eta_\text{пп} = \frac{h_1 - h_{5\text{д}}}{h_1^0 - h_{5\text{д}}}. \tag{11.28}$$

Значение $\eta_\text{пп}$ на современных электростанциях составляет обычно 0,98—0,99. Потерю теплоты на участке турбина—конденсатор и в конденсатопроводе от конденсатора до котла не учитываем вследствие ее малости. В нашем примере $h_1 = 3438$ кДж/кг, а $h_{5\text{д}} = 139$ кДж/кг. Полагая $\eta_\text{пп} = 0{,}99$, получаем из (11.28): $h_1^0 - h_{5\text{д}} = 3333$ кДж/кг, откуда $h_1^0 = 3472$ кДж/кг.

Не вся теплота, выделяющаяся при сгорании топлива в топке парового котла, идет на нагрев воды и ее пара. Часть этой теплоты теряется вследствие неизбежных потерь в котле (с уходящими из котла газообразными продуктами сгорания, от химической и механической неполноты сгорания и потерь в окружающую среду). Очевидно, что степень совершенства котла может быть охарактеризована тепловым КПД котла $\eta_\text{ка}$, определяемым в виде[1)]

$$\eta_\text{ка} = \frac{h_1^0 - h_{5\text{д}}}{q'}, \tag{11.29}$$

[1)] В котел поступает вода с энтальпией не $h_{5\text{д}}$, а несколько меньшей вследствие потери теплоты в питательной линии на участке конденсатор — котел. Этой потерей вследствие ее малости пренебрегаем.

где $(h_1^0 - h_{5д})$ — теплота, переданная в котле воде и ее пару, а q' — теплота, выделяющаяся при сгорании топлива. Для современных котлоагрегатов $\eta_{ка}$ = = 0,89÷0,93 в зависимости от вида используемого топлива: меньшие значения характерны, например, для бурого угля, наиболее высокие — для природного газа. Принимая в нашем примере $\eta_{ка}$ = 0,91, получаем из (11.29) для $h_1 - h_{5д}$ = = 3333 кДж/кг, что q' = 3663 кДж/кг.

Из (11.28) и (11.29) следует, что

$$q' = \frac{h_1 - h_{5д}}{\eta_{пп}\eta_{ка}} \tag{11.30}$$

— количество теплоты, которое должно быть получено в котле за счет сжигания топлива для того, чтобы энтальпия рабочего тела при выходе из котла составляла h_1^0.

Эффективный абсолютный КПД всей теплосиловой установки $\eta_e^{уст}$ должен быть определен как отношение работы, отданной внешнему потребителю (электроэнергия, отданная в сеть, $l_э$), к количеству теплоты, выделившейся при сжигании топлива в топке (q'):

$$\eta_e^{уст} = \frac{l_э}{q'}. \tag{11.31}$$

Это соотношение может быть записано в виде

$$\eta_e^{уст} = \frac{l_э q_1}{q_1 q'}.$$

Поскольку $q_1 = h_1 - h_5$ (здесь и ниже считаем, что $h_{5д} \approx h_5$), то с учетом (11.25), (11.27) и (11.30) получаем:

$$\eta_e^{уст} = \eta_{ка}\eta_{пп}\eta_e^{тг}, \tag{11.32}$$

или, что то же самое,

$$\eta_e^{уст} = \eta_{ка}\eta_{пп}\eta_г\eta_м\eta_{oi}^{ц}\eta_т. \tag{11.33}$$

Это уравнение является частным случаем уравнения (9.20), полученного в гл. 9.

Принимая в рассматриваемом нами примере $\eta_{пп}$ = 0,99 и $\eta_{ка}$ = 0,91, получаем с помощью уравнения (11.32):

$$\eta_e^{уст} = 0{,}91 \cdot 0{,}99 \cdot 0{,}37 = 0{,}33.$$

Таким образом, рассматриваемая теплосиловая паротурбинная установка, работающая по циклу Ренкина, преобразует в работу, отдаваемую внешнему потребителю (электроэнергия, отданная в сеть), 33 % теплоты, выделяющейся при сгорании топлива в топке котла. Иными словами, из q' = 3663 кДж/кг теплоты, выделяющейся при сгорании топлива (в расчете на 1 кг пара), в электроэнергию превращается 1207 кДж/кг.

Напомним, что в рассматриваемом примере величина термического КПД обратимого цикла составляет $\eta_т$ = 0,46 (а термического КПД обратимого цикла Карно $\eta_т^{о.ц.К}$ = 0,63). Вследствие же потерь, обусловленных необратимостью, КПД реальной тепловой установки, работающей по этому циклу, снижается до $\eta_e^{уст}$ = 0,33 (т.е. более чем на 26 % по отношению к $\eta_т$). Таким образом, потери вследствие необратимости в реальных теплосиловых установках весьма значительны.

Вернемся к уравнению (11.25). С учетом уравнения (11.2) получаем из (11.25):

$$l_э = \eta_e^{тг}(h_1 - h_5).$$

Таким образом, 1 кг пара, энтальпия которого на входе в турбину равна h_1, производит в установке работу $l_э$, передаваемую внешнему потребителю.

Если же за час в турбину поступает D кг пара, то количество электроэнергии, выработанной генератором в течение этого часа (т.е., иными словами, электрическая мощность генератора), будет равно:

$$N = (h_1 - h_5)\eta_e^{тг} D. \tag{11.34}$$

Из уравнения (11.30) следует, что для получения 1 кг пара требуемых параметров в топке котла должно выделиться (за счет сжигания топлива) следующее количество теплоты:

$$q' = \frac{h_1 - h_5}{\eta_{пп}\eta_{ка}}$$

(здесь $\eta_{ка}$ — КПД котлоагрегата); соответственно для получения пара в количестве D кг/ч необходимо, чтобы за час в топке котла выделилась теплота в количестве

$$Q' = \frac{(h_1 - h_5)D}{\eta_{пп}\eta_{ка}}. \tag{11.35}$$

Если обозначить теплоту сгорания топлива (т.е. количество теплоты, которая выделяется при сгорании 1 кг топлива) $Q_н^р$ [1], то количество топлива B, которое необходимо сжечь в течение часа в топке котла для получения теплоты Q', будет равно:

$$B = \frac{Q'}{Q_н^р}. \tag{11.36}$$

С учетом (11.35) получаем отсюда для часового расхода топлива в котле теплосиловой паротурбинной установки:

$$B = \frac{(h_1 - h_5)D}{Q_н^р \eta_{пп}\eta_{ка}}. \tag{11.37}$$

Заменяя в этом соотношении произведение $(h_1 - h_5)D$ с помощью уравнения (11.34), получаем:

$$B = \frac{N}{Q_н^р \eta_e^{тг} \eta_{пп}\eta_{ка}} \tag{11.38}$$

или, учитывая (11.32),

$$B = \frac{N}{Q_н^р \eta_e^{уст}}. \tag{11.39}$$

Это соотношение показывает, какой расход топлива B требуется для того, чтобы обеспечить получение заданной электрической мощности N с помощью теплосиловой паротурбинной установки, имеющей КПД, равный $\eta_e^{уст}$; требуе-

[1] $Q_н^р$ — так называемая рабочая низшая теплота сгорания топлива, отнесенная к рабочей массе топлива и не учитывающая теплоту конденсации водяных паров в продуктах сгорания.

мый расход топлива, естественно, будет различным в зависимости от теплоты сгорания топлива, т.е. от качества топлива.

Обычно электрическую мощность теплосиловой установки принято выражать в киловаттах (кВт). Если N выражено в кВт, а $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$ — в кДж/кг, то для того чтобы получить B в кг/ч, соотношение (11.39) нужно представить в виде

$$B = \frac{3600N}{Q_{\text{н}}^{\text{р}}\eta_e^{\text{уст}}}. \qquad (11.39\text{а})$$

В энергетической практике часто используется такой показатель работы электростанции, как удельный расход топлива — количество топлива, затрачиваемого для получения 1 кВт · ч электроэнергии:

$$b = \frac{B}{N}. \qquad (11.40)$$

Чем выше КПД теплосиловой установки, тем меньше удельный расход топлива.

Располагая значениями $\eta_{\text{т}}$ и КПД каждого из основных элементов установки, можем определить потери теплоты в каждом из этих элементов.

Теплоту q', выделяющуюся при сгорании топлива, примем за 100 %.

Потеря теплоты в котле $\Delta q_{\text{ка}}$ составит:

$$\Delta q_{\text{ка}} = (1 - \eta_{\text{ка}})\, q'. \qquad (11.41)$$

В рассматриваемом нами примере $\eta_{\text{ка}} = 0{,}91$, следовательно, в процентном отношении $\Delta q_{\text{ка}} / q' = 9$ %.

Потери теплоты в паропроводах

$$\Delta q_{\text{пп}} = h_1^0 - h_1. \qquad (11.42)$$

С учетом (11.28) получаем:

$$\Delta q_{\text{пп}} = (h_1^0 - h_5)(1 - \eta_{\text{пп}}); \qquad (11.43)$$

поскольку

$$h_1^0 - h_5 = q'\eta_{\text{ка}}, \qquad (11.44)$$

то

$$\Delta q_{\text{пп}} = q'\eta_{\text{ка}}(1 - \eta_{\text{пп}}). \qquad (11.45)$$

В нашем примере $\eta_{\text{пп}} = 0{,}99$ и $\Delta q_{\text{пп}} / (q'\eta_{\text{ка}}) = 1$ %. Следовательно, в результате того, что потери в котле и в трубопроводах составили в сумме 10 % количества теплоты, выделяющейся при сгорании топлива, теплота $q_1 = h_1 - h_5 = q'\eta_{\text{пп}}\eta_{\text{ка}}$ составляет 90 % величины q'.

Далее, поскольку внутренний абсолютный КПД цикла в общем виде определяется как

$$\eta_i^{\text{ц}} = 1 - \frac{q_2^{\text{действ}}}{q_1}, \qquad (11.46)$$

теплота $q_2^{\text{действ}}$, передаваемая холодному источнику в цикле (т.е. отдаваемая в конденсаторе), составляет:

$$q_2^{\text{действ}} = (1 - \eta_i^{\text{ц}})\, q_1, \qquad (11.47)$$

или, что то же самое,

$$q_2^{\text{действ}} = h_{2\text{д}} - h_3; \qquad (11.48)$$

следовательно,

$$\frac{q_2^{\text{действ}}}{q'} = (1 - \eta_i^{\text{ц}}) \frac{q_1}{q'}, \tag{11.49}$$

откуда с учетом (11.30) и (11.2)

$$\frac{q_2^{\text{действ}}}{q'} = (1 - \eta_i^{\text{ц}}) \eta_{\text{пп}} \eta_{\text{ка}}. \tag{11.50}$$

В нашем примере $\eta_i^{\text{ц}} = 0{,}39$ и, следовательно, $q_2^{\text{действ}} / q' = 55$ %.

Таким образом, потери в котле, в трубопроводах и теплота, отданная холодному источнику, составляют в сумме 9 + 1 + 55 = 65 % теплоты, выделившейся в топке котла. Остальные 35 % теплоты превращаются в работу в турбине.

Из уравнения (9.2)

$$\eta_i^{\text{ц}} = \frac{l_{\text{ц}}^{\text{действ}}}{q_1}$$

получаем, что

$$l_{\text{ц}}^{\text{действ}} = \eta_i^{\text{ц}} q_1, \tag{11.51}$$

или, что то же самое,

$$l_{\text{ц}}^{\text{действ}} = \eta_i^{\text{ц}} \eta_{\text{пп}} \eta_{\text{ка}} q'. \tag{11.52}$$

Очевидно, что механические потери в турбине составляют:

$$\Delta q_{\text{м}} = (1 - \eta_{\text{м}}) l_{\text{ц}}^{\text{действ}}, \tag{11.53}$$

откуда, учитывая (11.52), имеем:

$$\Delta q_{\text{м}} = (1 - \eta_{\text{м}}) \eta_i^{\text{ц}} \eta_{\text{пп}} \eta_{\text{ка}} q'. \tag{11.54}$$

Для принятого значения $\eta_{\text{м}} = 0{,}97$ получаем из (11.54), что $\Delta q_{\text{м}} / q' = 1$ %.

Из (11.19) следует, что механическая работа на валу турбины и электрогенератора составляет:

$$l_{\text{т}}^{\text{м}} = l_{\text{ц}}^{\text{действ}} \eta_{\text{м}}$$

или с учетом (11.52)

$$l_{\text{т}}^{\text{м}} = \eta_i^{\text{ц}} \eta_{\text{м}} \eta_{\text{пп}} \eta_{\text{ка}} q' \tag{11.55}$$

(в нашем примере $l_{\text{т}}^{\text{м}} / q' = 34$ %).

Наконец, механические и электрические потери в генераторе составляют:

$$\Delta q_{\text{г}} = (1 - \eta_{\text{г}}) l_{\text{т}}^{\text{м}}; \tag{11.56}$$

подставляя в это выражение $l_{\text{т}}^{\text{м}}$ по уравнению (11.55), получаем:

$$\Delta q_{\text{г}} = q'(1 - \eta_{\text{г}}) \eta_i^{\text{ц}} \eta_{\text{м}} \eta_{\text{пп}} \eta_{\text{ка}}. \tag{11.57}$$

Поскольку для генератора в рассматриваемом нами примере $\eta_{\text{г}} = 0{,}98$, то $\Delta q_{\text{г}} / q' = 1$ %. Внешнему потребителю (в сеть) передается работа (электроэнергия)

$$l_{\text{э}} = l_{\text{т}}^{\text{м}} \eta_{\text{г}}, \tag{11.24а}$$

откуда с учетом (11.55)

$$l_э = q' \eta_i^{ц} \eta_г \eta_м \eta_{пп} \eta_{ка}, \qquad (11.58)$$

или, что то же самое,

$$l_э = q' \eta_e^{уст} . \qquad (11.31а)$$

В нашем примере $l_э / q' = \eta_e^{уст} = 33\ \%$.

Таким образом, тепловой баланс теплосиловой паротурбинной установки, работающей по циклу Ренкина, выглядит следующим образом:

$$q' = l_э + q_2^{действ} + \Delta q_г + \Delta q_м + \Delta q_{пп} + \Delta q_{ка}. \qquad (11.59)$$

На рис. 11.17 изображена диаграмма тепловых потоков рассматриваемой теплосиловой установки, построенная в соответствии с результатами проведенного анализа. Эта диаграмма, показывающая источники основных теплопотерь в цикле, хорошо иллюстрирует положения, изложенные в этом параграфе.

Анализ цикла Ренкина с помощью эксергетического метода. Напомним, что, как показано в гл. 9, эксергия e потока рабочего тела определяется уравнением (9.30б)

$$e = (h - h_0) - T_0(s - s_0),$$

а эксергия e_q потока теплоты q — уравнением (9.34)

$$e_q = q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right),$$

причем потеря эксергии потока рабочего тела, проходящего через тепловой аппарат, к которому одновременно подводится теплота q, в соответствии с уравнением (9.35) равна:

$$d = [(e_{вх} + e_{q\ вх}) - e_{вых}] - l_{полезн},$$

где $l_{полезн}$ — работа, производимая этим аппаратом и отдаваемая внешнему потребителю. Применим эти соотношения к каждому из элементов установки. Для

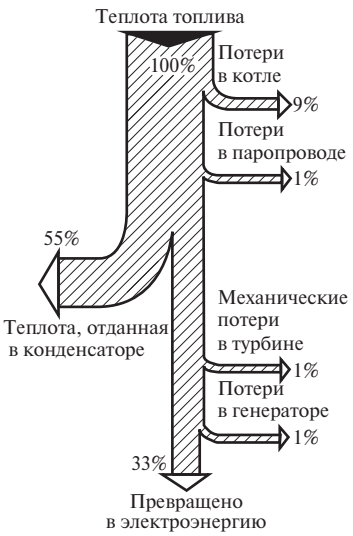


Рис. 11.17

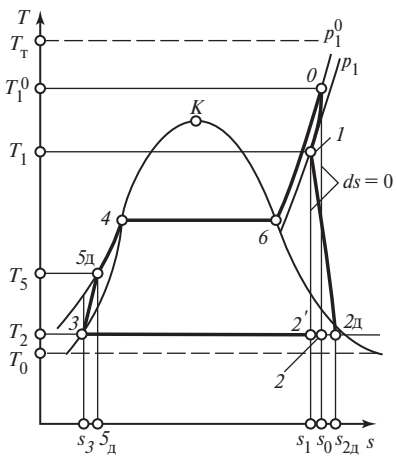


Рис. 11.18

этого, естественно, необходимо знать параметры рабочего тела во всех точках цикла.

На рис. 11.18 реальный цикл Ренкина изображен в T, s-диаграмме [1]. В этой диаграмме *1-2*д — адиабатный процесс расширения пара в турбине с учетом необратимых потерь на трение; *2*д-*3* — изобарно-изотермический процесс отвода теплоты в конденсаторе; *3-5*д — адиабатный процесс в насосе с учетом необратимых потерь на трение; *5*д-*4-6-0* — изобарный процесс [2] передачи теплоты к воде (*5*д-*4*), пароводяной смеси (*4-6*) и перегретому пару (*6-0*) в котле; кривая *0-1* утрированно изображает снижение температуры пара с T_1^0 до T_1 и давления с p_1^0 до p_1 на пути от котла до турбины вследствие потерь в паропроводе. Энтропия рабочего тела при отводе теплоты в результате этих потерь уменьшается, и полезная работа цикла, как теоретическая, так и действительная, как видно из рис. 11.18, также уменьшается.

На этой же диаграмме штриховой линией нанесены изотермы, соответствующие температурам горячего источника (температура в топке $T_т$) и холодного источника (температура охлаждающей воды T_0).

Температуру окружающей среды считаем равной температуре охлаждающей воды T_0. В рассматриваемой нами в качестве примера установке будем считать $T_т = 2000$ °С, $T_0 = 10$ °С.

Перейдем теперь к подсчету потерь эксергии в каждом из элементов установки.

1. *Котлоагрегат*. В котлоагрегат входит поток воды, имеющей температуру T_5 при давлении p_1^0; эксергия воды

$$e_{вх}^{ка} = (h_{5д} - h_0) - T_0(s_{5д} - s_0). \qquad (11.60)$$

В котлоагрегат вводится и поток теплоты q' от горячего источника (горящее топливо), имеющего температуру $T_т$; эксергия этого потока теплоты

$$e_{q\ вх}^{ка} = q'\left(1 - \frac{T_0}{T_т}\right). \qquad (11.61)$$

Из котла выходит пар с температурой T_1^0 и давлением p_1^0; его эксергия

$$e_{вых}^{ка} = (h_1^0 - h_0) - T_0(s_1^0 - s_0). \qquad (11.62)$$

Поскольку полезная работа в котле не производится, в соответствии с (9.36)

$$d^{ка} = (e_{вх}^{ка} + e_{q\ вх}^{ка}) - e_{вых}^{ка}. \qquad (11.63)$$

В рассматриваемом нами цикле Ренкина, как мы условились ранее, $p_0 =$ = 98 кПа и $T_0 = 10$ °С = 283,15 К. При этих параметрах энтальпия и энтропия воды составляют соответственно $h_0 = 42$ кДж/кг и $s_0 = 0{,}1511$ кДж/(кг · К).

[1] Еще раз подчеркнем, что это изображение условно, так как необратимые процессы не могут быть изображены в диаграмме состояния.

[2] Вследствие неизбежных гидравлических потерь давление рабочего тела вдоль тракта котла несколько снижается, однако при оценочном анализе этим снижением давления можно пренебречь и считать, что $p_1^0 = p_{5д}$.

Найдя с помощью таблиц для водяного пара $s_{5\partial} = 0{,}4241$ кДж/(кг · К), для котельной установки в соответствии с (11.60)—(11.62) получаем:

$$e_{\text{вх}}^{\text{ка}} = (139 - 42) - 283{,}15(0{,}4241 - 0{,}1511) = 19 \text{ кДж/кг};$$

$$e_{q\ \text{вх}}^{\text{ка}} = 3663\left(1 - \frac{10 + 273{,}15}{2000 + 273{,}15}\right) = 3206 \text{ кДж/кг};$$

$$e_{\text{вых}}^{\text{ка}} = (3472 - 42) - 283{,}15(6{,}5029 - 0{,}1511) = 1631 \text{ кДж/кг}.$$

С учетом этих значений получаем из (11.63) значение потери эксергии в котельной установке:

$$d^{\text{ка}} = 3206 + 19 - 1631 = 1594 \text{ кДж/кг}.$$

Часть этой величины обусловлена потерями теплоты от котельной установки в окружающую среду; она составляет:

$$d^{\text{ка}\,\prime} = (1 - \eta_{\text{ка}})\,q'\left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{т}}}\right) = 288 \text{ кДж/кг}.$$

Остальные потери эксергии, равные 1306 кДж/кг, обусловлены термодинамическим несовершенством процессов в котельной установке. Эксергетический КПД котельной установки в соответствии с (9.38) составляет:

$$\eta_{\text{экс}}^{\text{ка}} = \frac{e_{\text{вых}}^{\text{ка}}}{e_{\text{вх}}^{\text{ка}} + e_{q\ \text{вх}}^{\text{ка}}} = \frac{1631}{19 + 3206} = 0{,}506.$$

2. *Паропровод*. Поток пара входит в паропровод с параметрами p_1^0 и T_1^0, а выходит с параметрами p_1 и T_1. Очевидно, что эксергия пара на входе в паропровод равна его эксергии на выходе из котла $e_{\text{вх}}^{\text{пп}} = e_{\text{вых}}^{\text{ка}}$, а эксергия пара на выходе из паропровода

$$e_{\text{вых}}^{\text{пп}} = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0). \tag{11.64}$$

Потеря эксергии пара в паропроводе (полезной работы пар в паропроводе не совершает) составляет:

$$d^{\text{пп}} = e_{\text{вх}}^{\text{пп}} - e_{\text{вых}}^{\text{пп}}. \tag{11.65}$$

В нашем примере $e_{\text{вх}}^{\text{пп}} = e_{\text{вых}}^{\text{ка}} = 1631$ кДж/кг и

$$e_{\text{вых}}^{\text{пп}} = (3438 - 42) - 283{,}15(6{,}4619 - 0{,}1511) = 1609 \text{ кДж/кг};$$

энтропия пара $s = 6{,}4619$ кДж/(кг · К) найдена из таблиц водяного пара. Потери эксергии, обусловленные теплопотерями в паропроводе, равны

$$d^{\text{пп}} = 1631 - 1609 = 22 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергетический КПД паропровода в соответствии с (9.38) составляет:

$$\eta_{\text{экс}}^{\text{пп}} = \frac{e_{\text{вых}}^{\text{пп}}}{e_{\text{вх}}^{\text{пп}}} = 0{,}987.$$

3. *Турбогенераторная установка.* В турбину подается пар с начальными параметрами p_1 и T_1; параметры пара на выходе из турбины p_2 и $T_{2д}$. Соответственно

$$\left.\begin{aligned} e^{т}_{вх} &= e^{пп}_{вых}; \\ \text{и} \qquad & \\ e^{т}_{вых} &= (h_{2д} - h_0) - T_0(s_{2д} - s_0). \end{aligned}\right\} \qquad (11.66)$$

Поскольку турбогенераторная установка производит полезную работу $l_{полезн} = l_э$, то в соответствии с уравнением (9.31) потеря эксергии в турбогенераторной установке составляет:

$$d^{т} = (e^{т}_{вх} - e^{т}_{вых}) - l_э . \qquad (11.67)$$

Эта величина учитывает потери эксергии, обусловленные как необратимым характером течения пара в проточной части турбины, так и потерями на трение в механизме турбины и механическими и электрическими потерями в генераторе.

Для рассматриваемой паросиловой установки

$$e^{т}_{вх} = e^{пп}_{вых} = 1609 \text{ кДж/кг},$$

$$e^{т}_{вых} = (2169 - 42) - 283{,}15\ (7{,}2063 - 0{,}1511) = 129 \text{ кДж/кг};$$

энтропия пара на выходе из турбины $s_{2д} = 7{,}2063$ кДж/(кг · К) найдена с помощью таблиц термодинамических свойств водяного пара. С учетом того, что $l_э = 1207$ кДж/кг, получаем из (11.67):

$$d^{т} = (1609 - 129) - 1207 = 273 \text{ кДж/кг}.$$

Из этой общей потери эксергии в турбогенераторной установке можно выделить те ее части, которые не связаны с необратимым характером процесса расширения пара в турбине, а возникают вследствие механических потерь в турбине и механических и электрических потерь в генераторе.

Потери эксергии, обусловленные механическими потерями в турбине, составляют:

$$d^{т}_{м} = (h_1 - h_{2д})(1 - \eta_м) = 1269(1 - 0{,}97) = 38 \text{ кДж/кг},$$

а потери, обусловленные механическими и электрическими потерями в генераторе, равны:

$$d^{т}_{г} = (h_1 - h_{2д})\eta_м(1 - \eta_г) = 1269 \cdot 0{,}97\ (1 - 0{,}98) = 25 \text{ кДж/кг}.$$

Следовательно, потери эксергии, вызываемые необратимым характером процесса расширения пара в турбине, составляют:

$$d^{т}_{расш} = d^{т} - d^{т}_{мех} - d^{т}_{г} = 273 - 38 - 25 = 210 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергетический КПД турбогенераторной установки в соответствии с (9.37) будет равен:

$$\eta^{т}_{экс} = \frac{l_{полезн}}{e^{т}_{вх} - e^{т}_{вых}} = \frac{1207}{1609 - 129} = 0{,}816 .$$

4. *Конденсатор*. Эксергия пара, поступающего из турбины в конденсатор,

$$e^{конд}_{вх} = e^{т}_{вых} ,$$

а эксергия конденсата, выходящего из конденсатора,

$$e_{\text{вых}}^{\text{конд}} = (h_3 - h_0) - T_0(s_3 - s_0). \tag{11.68}$$

Поскольку полезная работа в конденсаторе не производится, потеря эксергии потока в конденсаторе равна:

$$d^{\text{конд}} = e_{\text{вх}}^{\text{конд}} - e_{\text{вых}}^{\text{конд}}. \tag{11.69}$$

В нашем примере

$e_{\text{вх}}^{\text{конд}} = e_{\text{вых}}^{\text{т}} = 129$ кДж/кг и $e_{\text{вых}}^{\text{конд}} = (120 - 42) - 283{,}15(0{,}4178 - 0{,}1511) =$ $= 2{,}5$ кДж/кг ≈ 3 кДж/кг (энтропия воды в состоянии насыщения $s_3 = s' =$ $= 0{,}4178$ кДж/кг взята из таблиц водяного пара).

Потеря эксергии пара в конденсаторе

$$d^{\text{конд}} = 129 - 3 = 126 \text{ кДж/кг}.$$

5. *Насос*. Эксергия воды, поступающей в насос, равна

$$e_{\text{вх}}^{\text{н}} = e_{\text{вых}}^{\text{конд}},$$

а эксергия воды на выходе из насоса

$$e_{\text{вых}}^{\text{н}} = e_{\text{вх}}^{\text{ка}}.$$

Для привода насоса извне подводится работа

$$l_{\text{н}} = h_{5\text{д}} - h_3;$$

эта работа расходуется в конечном итоге на увеличение энтальпии воды.

В соответствии с (9.35) потеря эксергии воды в насосе составляет:

$$d^{\text{н}} = e_{\text{вх}}^{\text{н}} - e_{\text{вых}}^{\text{н}} + l_{\text{н}}, \tag{11.70}$$

где $l_{\text{н}}$ — работа, подводимая к насосу извне (отрицательная).

В анализируемом примере $e_{\text{вх}}^{\text{н}} = e_{\text{вых}}^{\text{конд}} = 2{,}5$ кДж/кг; $e_{\text{вых}}^{\text{н}} = e_{\text{вх}}^{\text{к}} = 18{,}8$ кДж/кг; $l_{\text{н}} = 18{,}4$ кДж/кг и, следовательно,

$$d^{\text{н}} = 2{,}5 - 18{,}8 + 18{,}4 = 2{,}1 \text{ кДж/кг}.$$

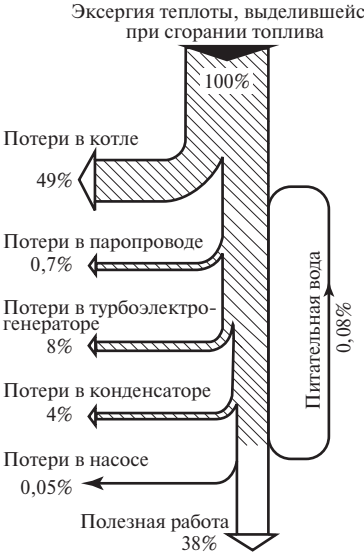


Рис. 11.19

Эксергетический КПД насоса, который, как нетрудно показать, следует определить в виде

$$\eta_{\text{экс}}^{\text{н}} = \frac{e_{\text{вых}}^{\text{н}} - e_{\text{вх}}^{\text{н}}}{l_{\text{н}}},$$

составляет в рассматриваемом случае:

$$\eta_{\text{экс}}^{\text{н}} = \frac{18{,}8 - 2{,}5}{18{,}4} = 0{,}89.$$

Использование эксергетической e, s-диаграммы (см. рис. 9.4) позволяет значительно упростить расчеты — значения эксергии потока рабочего тела можно находить непосредственно из диаграммы, не прибегая каждый раз к вычислениям по уравнению (9.30б).

На рис. 11.19 представлена диаграмма потоков эксергии рассмотренной теплосиловой паротурбинной установки. Эта диаграмма в известной мере напоминает диаграмму потоков теплоты

(см. рис. 11.17). Однако сходство это — чисто внешнее. Эксергия теплоты, выделившейся при сгорании топлива в топке котла, принята здесь за 100 %; диаграмма показывает, в каких элементах установки и какая доля потока эксергии уходит в виде потерь. Следует подчеркнуть, что, как видно из диаграммы, часть (правда, практически пренебрежимо малая) потока эксергии возвращается в цикл — речь идет об эксергии, которой обладает конденсат, поступающий в насос. Диаграмма потоков эксергии служит наглядной иллюстрацией приведенных выше расчетов. Рассмотрим результаты этих расчетов подробнее, сведя их в таблицу (табл. 11.1).

Приведенные в этой таблице результаты анализа потерь эксергии по отдельным элементам паросиловой установки показывают, что наибольшие потери эксергии вызываются необратимым характером теплообмена в котле (около 65 % всей суммы потерь эксергии в паросиловой установке). Котел характеризуется самым низким эксергетическим КПД ($\eta_{экс}^{ка} = 0{,}506$) из всех элементов паросиловой установки. Этот результат хорошо иллюстрирует сформулированный ранее в § 9.4 вывод о том, что котел — тепловое устройство, весьма эффективное с позиций первого закона термодинамики, — оказывается весьма несовершенным с позиций второго закона из-за большой разности температур топочных газов и рабочего тела, что приводит к недоиспользованию температурного потенциала теплоты, полученной при сжигании топлива. Для уменьшения этих потерь эксергии необходимо в первую очередь уменьшить степень

Таблица 11.1. **Эксергетические характеристики паросиловой установки**[1)]

Элементы паросиловой установки	Причина потери эксергии	Потеря эксергии, кДж/кг	Доля потери в данном элементе установки от суммы потерь по всей установке $d_j/\Sigma d_j$	Эксергетический КПД элемента установки $\eta_{экс}$
Котел	Теплопотери котла	288	0,143	0,506
	Необратимый теплообмен в котле	1305	0,647	
Паропровод	Теплопотери паропровода	22	0,011	0,987
Турбогенераторная установка	Необратимость процесса расширения пара в турбине	210	0,104	0,816
	Механические потери в турбине	38	0,019	
	Механические и электрические потери в генераторе	25	0,012	
Конденсатор	Необратимый теплообмен в конденсаторе	126	0,064	—
Насос	Необратимость процесса в насосе	2	< 0,001	0,890
В целом по паросиловой установке		2016	1,000	0,379

[1)] Полезная работа паросиловой установки 1207 кДж/кг.

необратимости процесса теплообмена в котле. Очевидно, что существенных результатов можно достигнуть путем уменьшения разности температур продуктов сгорания топлива в котле и рабочего тела. В свою очередь уменьшения этой разности температур можно добиться двумя путями — или уменьшением температуры продуктов сгорания в топке котла, или же увеличением средней температуры рабочего тела в процессе подвода теплоты. Нетрудно установить, что первый из этих путей не дает желаемого результата: при уменьшении температуры сгорания в котле потеря эксергии действительно снижается, однако при этом точно на такое же значение снизится и эксергия потока теплоты e_q [см. уравнение (9.34)].

Очевидно поэтому, что уменьшения потерь эксергии системы можно достигнуть лишь вторым из названных путей — за счет повышения температуры рабочего тела; однако, как мы уже отмечали ранее, это мероприятие, выгодное с точки зрения термодинамики, влечет за собой увеличение капитальных затрат на сооружение установки, которое экономически не может быть оправдано.

Значительны потери эксергии в турбогенераторной установке (их уменьшение может быть достигнуто путем улучшения конструкции проточной части и механических элементов турбины и усовершенствования генератора), а также в конденсаторе. Уменьшение потерь эксергии в конденсаторе может быть достигнуто за счет уменьшения разности температур конденсирующегося пара и охлаждающей воды путем дальнейшего снижения давления в конденсаторе p_2. Однако следует иметь в виду, что, как уже отмечалось, это повлечет за собой увеличение площади поверхностей теплообмена в конденсаторе и, следовательно, увеличение капитальных затрат на сооружение установки, что в большинстве случаев экономически не оправдано и далеко не всегда может быть обеспечено по условиям водоснабжения.

Потери эксергии в паропроводе относительно малы; их дальнейшее снижение связано с улучшением теплоизоляции паропровода и повышением его гидродинамических характеристик.

Потери в насосе пренебрежимо малы.

Описанные методы анализа реальных паросиловых циклов применимы и к более сложным циклам, рассматриваемым в этой главе. В дальнейшем мы ограничимся анализом внутренне обратимых циклов установок. Анализ циклов этих установок с учетом необратимости мы предоставляем читателю.

11.4. Цикл с промежуточным перегревом пара

Как уже отмечалось в § 11.1 и 11.2, если в турбине течет пар, имеющий значительную влажность, то гидродинамический режим проточной части турбины резко ухудшается и вследствие этого снижается внутренний относительный КПД турбины (η_{oi}); это в свою очередь приводит к снижению эффективного КПД установки в целом. Для современных турбин допустимое значение степени сухости пара на выходе из турбины должно быть не ниже $x = 0{,}86 \div 0{,}88$.

Как отмечено ранее, одним из способов, позволяющих снизить влажность пара на выходе из турбины, является перегрев пара. Применение перегрева пара приводит к увеличению термического КПД цикла и одновременно сдвигает в T, s-диаграмме точку, соответствующую состоянию пара на выходе из турбины, вправо, в область более высоких степеней сухости (рис. 11.20, *а*).

Мы установили также, что при одной и той же температуре перегрева пара применение более высокого давления увеличивает коэффициент заполнения цикла и, следовательно, термический КПД цикла, но одновременно уменьшает степень сухости пара на выходе из турбины и внутренний относительный КПД турбины.

Выходом из положения было бы дальнейшее повышение температуры перегрева (штриховая линия на рис. 11.20, *б*). Однако, как уже отмечалось, возможность дальнейшего повышения температуры ограничивается свойствами конструкционных материалов; экономическая целесообразность этого мероприятия должна сообразовываться также с увеличивающимися капиталовложениями на сооружение такой установки.

Одним из путей снижения конечной влажности пара является также применение так называемого промежуточного перегрева пара, сущность которого состоит в следующем. После того как поток пара, совершающего работу в турбине, расширился до некоторого давления $p^* > p_2$, он выводится из турбины и направляется в дополнительный пароперегреватель, размещаемый, например, в газоходе котла. Там температура пара повышается до величины T^*, после чего пар вновь поступает в турбину, где расширяется до давления p_2. Как видно из T, s-диаграммы на рис. 11.20, *в*, в этом случае конечная влажность пара снижается.

Схема установки с промежуточным перегревом пара (или, как иногда говорят, со вторичным перегревом) представлена на рис. 11.21 (дополнительный пароперегреватель обозначен ДПП). В случае применения промежуточного перегрева турбина выполняется в виде двухцилиндрового агрегата, состоящего по существу из двух отдельных турбин — высокого давления и низкого давления (при этом внутренний относительный КПД части высокого давления выше такового для части низкого давления). При этом обе турбины могут быть размещены на одном валу, соединенном с электрогенератором.

На рис. 11.22 представлена T, s-диаграмма внутренне обратимого цикла паросиловой установки с промежуточным перегревом. Очевидно, что этот цикл можно представить себе состоящим из двух отдельных циклов — обычного цикла Ренкина (основного) *5-4-6-1-2-3-5* и дополнительного цикла *2-7-8-9-2* (здесь *7-8* — изобара $p^* = \text{const}$). При этом формально можно считать, что

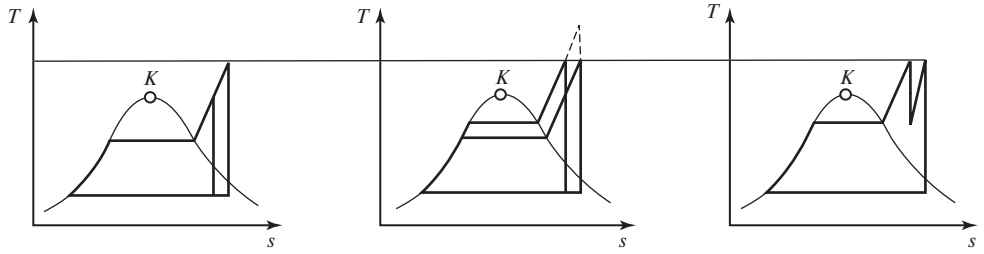


Рис. 11.20

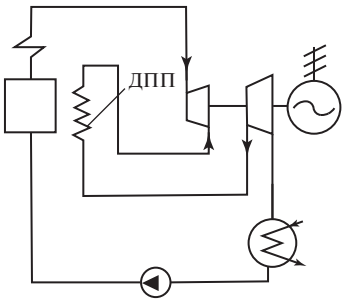


Рис. 11.21

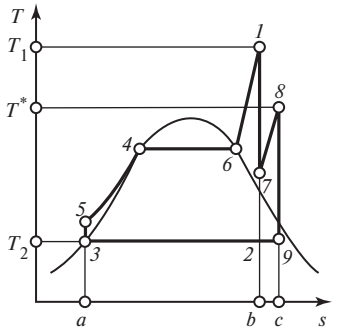


Рис. 11.22

работа, произведенная на участке *7-2* адиабаты расширения в основном цикле, затрачивается на адиабатное сжатие рабочего тела на участке *2-7* дополнительного цикла.

Выражение для термического КПД цикла с промежуточным перегревом можно представить в следующем виде:

$$\eta_т^{пр.п} = \frac{(h_1 - h_7) + (h_8 - h_9) - (h_5 - h_3)}{(h_1 - h_5) + (h_8 - h_7)}. \qquad (11.71)$$

Если термический КПД дополнительного цикла

$$\eta_т^{доп} = \frac{(h_8 - h_9) - (h_7 - h_2)}{h_8 - h_7} \qquad (11.72)$$

будет больше, чем термический КПД основного цикла

$$\eta_т^{осн} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_5 - h_3)}{h_1 - h_5}, \qquad (11.73)$$

то термический КПД цикла с промежуточным перегревом $\eta_т^{пр.п}$ будет больше термического КПД цикла Ренкина без перегрева (т.е. основного цикла):

$$\eta_т^{пр.п} > \eta_т^{осн}.$$

В самом деле, если $\eta_т^{доп} > \eta_т^{осн}$, то тем самым степень заполнения дополнительного цикла выше степени заполнения основного цикла и, следовательно, степень заполнения суммарного цикла, т.е. цикла с промежуточным перегревом, выше, чем степень заполнения основного цикла.

Промежуточный перегрев пара, который в свое время вошел в энергетику главным образом как средство борьбы с высокой влажностью пара в последних ступенях турбины, является также и средством повышения термического КПД цикла. Из рассмотрения *T*, *s*-диаграммы следует, что если промежуточный перегрев пара осуществляется от не слишком низкой температуры до температуры, близкой к T_1, то термический КПД дополнительного цикла будет заведомо выше термического КПД основного цикла — ведь в этом случае степень заполнения у дополнительного цикла значительно выше, чем у основного (рис. 11.23).

На рис. 11.24 цикл с промежуточным перегревом до температуры $T^* = T_1$ изображен в *h*, *s*-диаграмме.

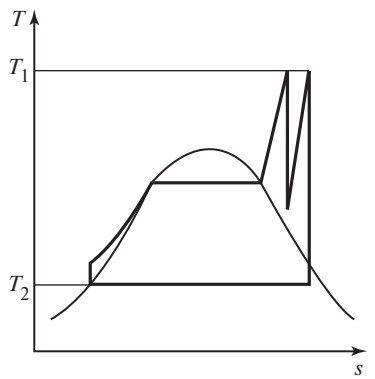


Рис. 11.23

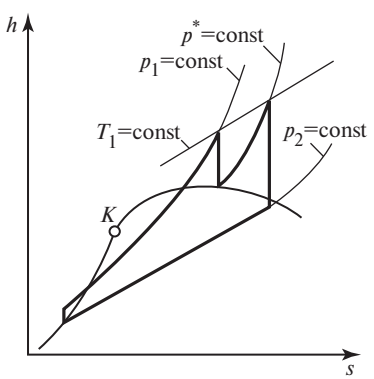


Рис. 11.24

В современных паросиловых установках обычно применяется не только однократный, но и двукратный промежуточный перегрев пара.

Промежуточный перегрев пара в паросиловых установках как средство повышения термического КПД установки аналогичен ступенчатому подводу теплоты в газотурбинных установках, рассмотренному в § 10.2.

11.5. Регенеративный цикл

Для повышения термического КПД цикла в паротурбинных теплосиловых установках, так же как и в газотурбинных установках, применяется регенерация теплоты.

Если в паросиловой установке осуществляется цикл Ренкина без перегрева пара, то в случае осуществления полной регенерации термический КПД цикла Ренкина будет равен термическому КПД цикла Карно. На рис. 11.25 изображен в T, s-диаграмме цикл Ренкина с полной регенерацией во влажном паре (разумеется, речь идет здесь о внутренне обратимых циклах).

Коэффициент полезного действия цикла Ренкина с перегревом пара даже в случае предельной регенерации будет меньше термического КПД цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур; это следует из T, s-диаграммы, приведенной на рис. 11.26. Однако при этом термический КПД цикла Ренкина заметно возрастает (по сравнению с циклом без регенерации).

Регенеративный цикл, изображенный на рис. 11.26, идеализирован; как показано в § 10.2, обеспечение эквидистантности линий подвода (*3-4* на рис. 11.26) и отвода (*7-2p*) теплоты возможно лишь при условии применения идеального регенератора.

Из T, s-диаграммы на рис. 11.26 следует, что термический КПД цикла Ренкина с предельной регенерацией определяется выражением

$$\eta_{\text{т}}^{\text{рег}} = 1 - \frac{T_2(s_{2p} - s_3)}{h_1 - h_4}. \qquad (11.74)$$

В реальных паросиловых циклах регенерация осуществляется с помощью регенеративных — поверхностных или смешивающих — теплообменников, в каждый из которых поступает пар из промежуточных ступеней турбины (так называемый регенеративный отбор). Пар конденсируется в регенеративных теплообменниках РСП I и РСП II, нагревая питательную воду, поступающую в котел. Конденсат греющего пара также поступает в котел или смешивается с основным потоком питательной воды (рис. 11.27). Цикл паросиловой установки

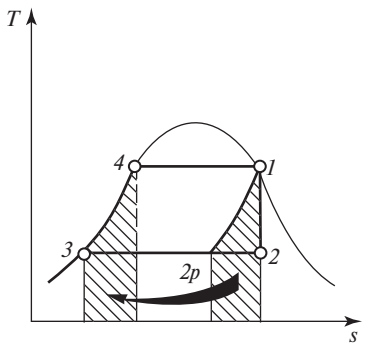


Рис. 11.25

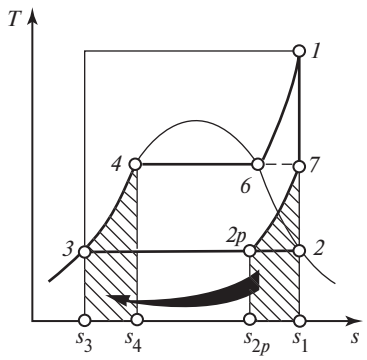


Рис. 11.26

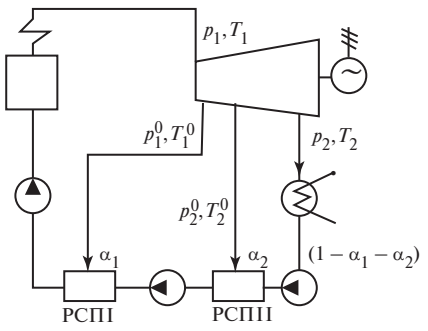


Рис. 11.27

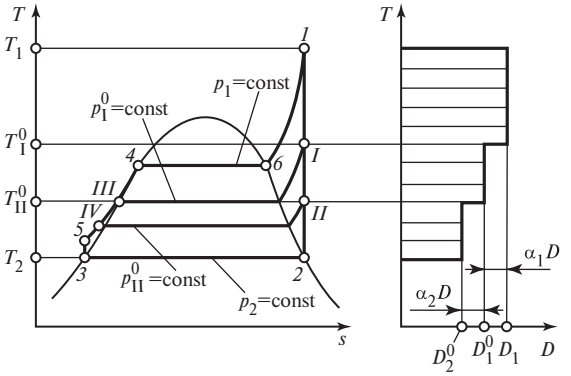


Рис. 11.28

с регенерацией, строго говоря, нельзя изобразить в плоской T, s-диаграмме, поскольку эта диаграмма строится для постоянного количества рабочего тела, тогда как в цикле установки с регенеративными подогревателями количество рабочего тела оказывается различным по длине проточной части турбины. Поэтому в дальнейшем, рассматривая изображение цикла этой установки в плоской T, s-диаграмме (рис. 11.28), следует иметь в виду условность этого изображения; для того чтобы подчеркнуть это, рядом с T, s-диаграммой помещена диаграмма, показывающая расход пара через турбину вдоль ее проточной части. Эта диаграмма относится к линии *1-2* в T, s-диаграмме — линии адиабатного расширения пара в турбине. Таким образом, на участке *1-2* цикла в T, s-диаграмме количество рабочего тела убывает с уменьшением давления, а на участке *5-4* количество рабочего тела возрастает с ростом давления (к питательной воде, поступающей из конденсатора, добавляется конденсат пара из отборов).

Абсолютно строгим было бы изображение регенеративного цикла в трехмерной системе координат T, s, D. На рис. 11.29 в этой системе координат изображен регенеративный цикл с двумя ступенями подогрева. На этом же рисунке

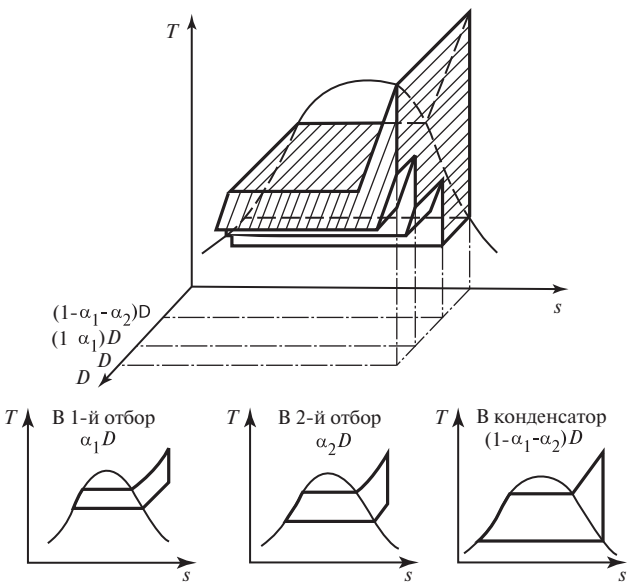


Рис. 11.29

представлены T, s-диаграммы, в которых изображены циклы, осуществляемые тремя частями потока пара: отбираемой в первую ступень подогрева ($\alpha_1 D$); отбираемой во вторую ступень подогрева ($\alpha_2 D$); проходящей в конденсатор $[(1 - \alpha_1 - \alpha_2)D]$. Использование трехмерной системы координат весьма сложно, поэтому на практике она не употребляется.

При применении не поверхностных, а смешивающих регенеративных подогревателей согласно схеме установки на рис. 11.27 требуется несколько насосов, поскольку повышение давления воды должно быть ступенчатым — давление воды, поступающей в смешивающий подогреватель, должно быть равно давлению пара, отбираемого из турбины в этот подогреватель. В данной схеме число насосов на единицу больше числа отборов.

Рассмотрим более подробно цикл регенеративной установки с двумя смешивающими подогревателями, схема которой изображена на рис. 11.27 (рассматривается внутренне обратимый цикл). Обозначим долю расхода рабочего тела, отводимого в отборе, α. Если расход пара, поступающего в турбину, обозначить D, то в первый подогреватель (РСПІ) отбирается $\alpha_1 D$ кг/ч пара, а во второй (РСПІІ) $\alpha_2 D$ кг/ч пара.

Следовательно, до точки, в которой осуществляется первый отбор, в турбине работает D кг/ч пара, за точкой первого отбора $(1 - \alpha_1)D$ кг/ч пара, за точкой второго отбора $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)D$ кг/ч пара.

Соответственно в конденсатор поступает $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)D$ кг/ч пара. Во второй подогреватель из конденсатора подается $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)D$ кг/ч воды и из второго отбора $\alpha_2 D$ кг/ч пара; в результате смешения из подогревателя выходит $(1 - \alpha_2)D$ кг/ч подогретой воды. В первый подогреватель из второго поступает $(1 - \alpha_1)D$ кг/ч воды и из первого отбора $\alpha_1 D$ кг/ч пара; вода и пар смешиваются, и из этого подогревателя выходит D кг/ч подогретой воды. Эта вода поступает в насос, которым подается в котел.

Выясним, из каких соображений выбираются значения α_1 и α_2.

Параметры пара, отбираемого из турбины, задаются заранее. Обозначим давление пара, при котором осуществляется первый отбор, p_{I}^0, а давление, при котором осуществляется второй отбор, p_{II}^0.

Во второй подогреватель из конденсатора подается насосом при давлении p_{II}^0 питательная вода в количестве $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)D$ кг/ч. Эта вода недогрета до температуры кипения, соответствующей давлению p_{II}^0; температура этой воды несколько выше T_2. Обозначим ее энтальпию $h_{\text{II}}^{\text{в}}$. Из отбора в подогреватель подается при том же давлении p_{II}^0 перегретый пар в количестве $\alpha_2 D$ кг/ч. Энтальпию пара в этом состоянии обозначим $h_{\text{II}}^{\text{п}}$. Величина α_2 выбирается таким образом, чтобы в результате смешения перегретого пара и недогретой до кипения воды была получена вода при температуре кипения, соответствующей давлению p_{II}^0. Энтальпию воды на линии насыщения при давлении p_{I}^0 обозначим $h_{\text{II}}^{\text{в}'}$. Тогда уравнение теплового баланса второго подогревателя может быть записано следующим образом:

$$(h_{\text{II}}^{\text{п}} - h_{\text{II}}^{\text{в}'})\alpha_2 = (h_{\text{II}}^{\text{в}'} - h_{\text{II}}^{\text{в}})(1 - \alpha_1 - \alpha_2). \qquad (11.75)$$

В первый подогреватель вода в количестве $(1 - \alpha_1)D$ кг/ч поступает при давлении p_{I}^0; ее энтальпию обозначим $h_{\text{I}}^{\text{в}}$. Перегретый пар из первого отбора поступает в подогреватель в количестве $\alpha_1 D$ кг/ч; энтальпию этого перегретого пара обозначим $h_{\text{I}}^{\text{п}}$. Так

же как и во втором подогревателе, расход пара, отбираемого в первый подогреватель, выбирается таким образом, чтобы получить на выходе из подогревателя воду при температуре кипения при давлении p_{I}^{0}; энтальпию этой воды обозначим $h_{\text{I}}^{\text{в}'}$. Уравнение теплового баланса первого подогревателя можно представить в следующем виде:

$$(h_{\text{I}}^{\text{п}} - h_{\text{I}}^{\text{в}'})\alpha_1 = (h_{\text{I}}^{\text{в}'} - h_{\text{I}}^{\text{в}})(1 - \alpha_1). \tag{11.76}$$

Из уравнений (11.75) и (11.76) получаем:

$$\alpha_1 = \frac{h_{\text{I}}^{\text{в}'} - h_{\text{I}}^{\text{в}}}{h_{\text{I}}^{\text{п}} - h_{\text{I}}^{\text{в}'}}; \tag{11.77}$$

$$\alpha_2 = \frac{h_{\text{II}}^{\text{в}'} - h_{\text{II}}^{\text{в}}}{h_{\text{II}}^{\text{п}} - h_{\text{II}}^{\text{в}'}}. \tag{11.78}$$

В результате осуществления регенеративного подогрева в котел поступает вода, уже нагретая до температуры T_1^0, т.е. до температуры насыщения при давлении p_1^0. Энтальпия воды в этом состоянии равна $h_{\text{I}}^{\text{в}'}$ [1]. Следовательно, к 1 кг рабочего тела в котле подводится теплота

$$q_1^{\text{рег}} = h_1 - h_{\text{I}}^{\text{в}'}. \tag{11.79}$$

В конденсаторе 1 кг пара отдает теплоту $(h_2 - h_3)$. Однако поскольку, как мы пояснили, из каждого килограмма пара, поступающего в турбину, в конденсатор попадает лишь $(1 - \alpha_1 - \alpha_2)$ кг, то очевидно, что теплота, отдаваемая в конденсаторе, в расчете на 1 кг пара составляет:

$$q_2^{\text{рег}} = (h_2 - h_3)(1 - \alpha_1 - \alpha_2). \tag{11.80}$$

В соответствии с общим соотношением (9.1) уравнение для термического КПД регенеративного цикла с двумя отборами пара может быть записано в виде

$$\eta_{\text{т}}^{\text{рег}} = 1 - \frac{(h_2 - h_3)(1 - \alpha_1 - \alpha_2)}{h_1 - h_{\text{I}}^{\text{в}'}}. \tag{11.81}$$

К вопросу об определении термического КПД регенеративного цикла можно подойти и другим путем:

1 кг пара, прошедшего в конденсатор, произведет в турбине работу

$$l_{1-\alpha_1-\alpha_2} = h_1 - h_2; \tag{11.82}$$

1 кг пара, отобранного во второй подогреватель, до отбора произведет в турбине работу

$$l_{1-\alpha_1} = h_1 - h_{\text{II}}^{\text{п}}; \tag{11.83}$$

наконец, 1 кг пара, отобранного в первый подогреватель, до отбора произведет в турбине работу

$$l_1 = h_1 - h_{\text{I}}^{\text{п}}. \tag{11.84}$$

С учетом (11.82)—(11.84) работа регенеративного цикла [2] может быть записана в виде

$$l_{\text{ц}} = (1 - \alpha_1 - \alpha_2)(h_1 - h_2) + \alpha_2(h_1 - h_{\text{II}}^{\text{п}}) + \alpha_1(h_1 - h_{\text{I}}^{\text{п}}). \tag{11.85}$$

[1] Повышением энтальпии воды при сжатии в насосе пренебрегаем ввиду его малости.

[2] Работой, затрачиваемой на привод питательного насоса, пренебрегаем.

Отсюда с учетом (11.79) получаем для термического КПД регенеративного цикла:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{рег}} = \frac{(1-\alpha_1-\alpha_2)(h_1-h_2)+\alpha_2(h_1-h_{\text{II}}^{\text{п}})+\alpha_1(h_1-h_{\text{I}}^{\text{п}})}{h_1-h_{\text{I}}^{\text{в}\prime}}. \qquad (11.86)$$

Наконец, работа, произведенная паром в цикле, будет равна работе, которую произвел бы 1 кг пара без отбора, за вычетом работы, которую произвели бы те доли 1 кг пара, которые отобраны в подогреватели (если бы они расширились в турбине до давления в конденсаторе):

$$l_{\text{ц}} = (h_1-h_2)-\alpha_1(h_{\text{I}}^{\text{п}}-h_2)-\alpha_2(h_{\text{II}}^{\text{п}}-h_2). \qquad (11.87)$$

Отсюда получаем для термического КПД регенеративного цикла с двумя отборами еще одно соотношение:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{рег}} = \frac{(h_1-h_2)-\alpha_1(h_{\text{I}}^{\text{п}}-h_2)-\alpha_2(h_{\text{II}}^{\text{п}}-h_2)}{h_1-h_{\text{I}}^{\text{в}\prime}}. \qquad (11.88)$$

Разумеется, уравнения (11.81), (11.86) и (11.88) для $\eta_{\text{т}}^{\text{рег}}$ идентичны.

Аналогичный характер имеют уравнения для термического КПД регенеративного цикла при любом другом числе ступеней подогрева. В частности, выражение, аналогичное (11.88), для цикла с n ступенями можно записать в виде

$$\eta_{\text{т}}^{\text{рег}} = \frac{h_1-h_2-\sum_{j=1}^{n} a_j(h_j^{\text{п}}-h_2)}{h_1-h_{\text{I}}^{\text{в}\prime}}. \qquad (11.89)$$

Как показывает анализ, увеличение числа ступеней регенеративного подогрева воды приводит к повышению термического КПД цикла, ибо при этом регенерация в цикле приближается к предельной (см. рис. 11.26). Однако каждая последующая ступень регенеративного подогрева вносит все меньший и меньший вклад в рост КПД. Это видно из представленного на рис. 11.30 графика зависимости прироста термического КПД цикла за счет регенеративного подогрева $\Delta\eta_{\text{т}}$ от числа ступеней подогрева n; график построен для равномерного распределения подогрева по ступеням.

В мощных современных паротурбинных установках высоких параметров число ступеней регенеративного подогрева достигает десяти.

Вопрос о выборе точек отбора пара из турбины в регенеративные смешивающие подогреватели (т.е. о выборе температуры, до которой подогревается вода в каждой из ступеней [1]) является предметом специального анализа, подробное рассмотрение которого выходит за рамки этой книги. Заметим только, что критерием выбора того или иного распределения регенеративного подогрева по ступеням является обеспечение максимальной экономичности установки, которая в большинстве случаев достигается повышением термического КПД цикла. При бесконечно большом числе ступеней подогрева термический КПД цикла определяется однозначно, но если число ступеней конечно, то КПД цикла будет различным в зависимости от того, как распределены температуры подогрева между отдельными ступенями.

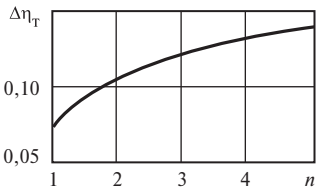


Рис. 11.30

[1] Поскольку, как отмечено выше, из подогревателя выходит насыщенная вода, температура воды на выходе из смешивающего регенеративного подогревателя однозначно определяется давлением в подогревателе, равным давлению отбираемого пара.

11.6. Бинарные циклы

На основании проведенного рассмотрения циклов теплосиловых установок можно сформулировать требования к свойствам наиболее удобного (с термодинамической и эксплуатационной точек зрения) рабочего тела. Эти требования таковы:

1. Рабочее тело должно обеспечивать возможно более высокий коэффициент заполнения цикла. Для этого рабочее тело должно иметь возможно меньшую изобарную теплоемкость в жидком состоянии [в этом случае изобары в T, s-диаграмме, наклон которых определяется величиной $(\partial T/\partial s)_p = T/c_p$, будут идти достаточно круто, приближаясь к вертикали]. Желательно также, чтобы рабочее тело обладало возможно более высокими критическими параметрами: при одной и той же температуре насыщенного пара больший коэффициент заполнения имеет цикл, осуществляемый с рабочим веществом с более высокими критическими параметрами.

2. Свойства рабочего тела должны быть такими, чтобы высокая верхняя температура при достаточно высоком коэффициенте заполнения цикла обеспечивалась при не слишком высоком давлении пара, т.е. чтобы высокий термический КПД достигался без перехода к чрезмерно высоким давлениям, которые приводят к большому усложнению установки. Вместе с тем рабочее тело должно быть таким, чтобы его давление насыщения при низшей температуре цикла (т.е. температуре, близкой к температуре окружающей среды) было не слишком низким; слишком низкое давление насыщения потребует применения глубокого вакуума в конденсаторе, что сопряжено с большими техническими сложностями.

3. Рабочее тело должно быть недорогим; оно не должно быть агрессивным в отношении конструкционных материалов, из которых выполняется теплосиловая установка; оно не должно причинять вреда обслуживающему персоналу (т.е. не должно быть токсичным).

К сожалению, в настоящее время рабочие тела, в должной мере удовлетворяющие всем этим условиям, неизвестны. Самое распространенное рабочее тело в современной теплоэнергетике — вода — не удовлетворяет условию достаточно низкой теплоемкости в жидкой фазе, но удовлетворяет условию не слишком низкого значения давления в конденсаторе; вода является вполне подходящим рабочим телом для низкотемпературной части цикла. Однако достижение высоких коэффициентов заполнения пароводяного цикла сопряжено с необходимостью перехода к высоким давлениям; при этом вследствие сравнительно невысокой критической температуры длина изобарно-изотермического участка двухфазной области уменьшается, что снижает темп роста коэффициента заполнения цикла при переходе к высоким давлениям. Именно вследствие этого средняя температура подвода теплоты в пароводяном цикле сравнительно невысока, что, как показано в § 11.3, приводит к значительным потерям работоспособности.

Другим рабочим телам присущи иные недостатки. Так, например, ртуть имеет невысокое давление насыщения при высоких температурах и высокие критические параметры $p_{кр} = 151$ МПа, $T_{кр} = 1490$ °С, а при температуре, например, 550 °С давление насыщения составляет всего лишь 1420 кПа; это позволяет осуществить цикл Ренкина на насыщенном ртутном паре без перегрева с достаточно высоким термическим КПД. Однако при температурах, близких к температуре окружающей среды, давление насыщения ртути слишком мало: при $T =$ $= 30$ °С $p_s = 0{,}36$ Па, давлению же, обычно применяемому в конденсаторах паровых турбин ($p_s \approx 4$ кПа), соответствует слишком большая температура насыщения ртути $T_s = 217{,}1$ °С. Термический КПД цикла со столь высокой нижней темпера-

турой был бы невелик. Таким образом, ртуть как рабочее тело хороша для верхней (высокотемпературной) части цикла и неудовлетворительна для нижней.

Так как в настоящее время нет рабочих тел, удовлетворяющих перечисленным требованиям во всем температурном интервале цикла, то можно осуществить цикл, используя комбинацию двух рабочих тел, применяя каждое из них в той области температур, где это рабочее тело обладает наибольшими преимуществами.

Циклы такого рода носят название *бинарных*. Схема теплосиловой установки, в которой осуществляется бинарный ртутно-водяной цикл, показана на рис. 11.31.

В ртутном котле *I* к ртути подводится теплота, ртуть испаряется, и сухой насыщенный пар ртути при давлении $p_1^{\text{рт}}$ поступает в ртутную турбину *II*, где он совершает работу, отдаваемую соединенному с этой турбиной электрогенератору. По выходе из турбины отработавший ртутный пар, имеющий давление $p_2^{\text{рт}}$, направляется в конденсатор-испаритель *III*, где он конденсируется, и затем жидкая ртуть насосом *IV* подается в котел *I*; в насосе давление ртути повышается от $p_2^{\text{рт}}$ до $p_1^{\text{рт}}$.

Конденсатор-испаритель представляет собой поверхностный теплообменник, в котором конденсирующийся ртутный пар отдает теплоту охлаждающей воде. За счет этой теплоты вода в конденсаторе-испарителе нагревается до кипения и испаряется. Сухой насыщенный водяной пар из конденсатора-испарителя направляется в пароперегреватель *1*, размещаемый обычно в газоходе ртутного котла. Перегретый водяной пар при давлении $p_1^{\text{в}}$ поступает в паровую турбину *2*, соединенную с электрогенератором. Отработавший водяной пар с давлением $p_2^{\text{в}}$ конденсируется в конденсаторе *3*; затем насос *4* подает воду в конденсатор-испаритель.

Следует отметить, что расходы рабочего тела в ртутном и пароводяном контурах различны. Соотношение между расходами ртути и пара определяется из следующих соображений. Рассмотрим, например, бинарный ртутно-водяной цикл, в котором ртутный цикл осуществляется с сухим насыщенным ртутным паром в интервале давлений $p_1^{\text{рт}}$ = 1180 кПа (температура насыщения ртути при этом давлении составляет $T_1^{\text{рт}}$ = 532,1 °С) и $p_2^{\text{рт}}$ = 9,8 кПа (температура насыщения $T_2^{\text{рт}}$ = 250 °С), а в пароводяном цикле начальные параметры пара составляют $p_1^{\text{в}}$ = 3330 кПа (T_s = 239,8 °С [1)]) и T_1 = 400 °С при нижнем давлении $p_2^{\text{в}}$ = 4 кПа.

Теплота парообразования ртути при давлении 0,1 кгс/см^2 $r^{\text{рт}}$ = 299,0 кДж/кг, а разность энтальпий сухого насыщенного водяного пара и воды при температуре 28,6 °С на изобаре 3330 кПа (т.е. сумма количеств теплоты, необходимой для того, чтобы нагреть воду, вышедшую из конденсатора, до кипения и затем испарить ее) составляет 2680 кДж/кг. Отсюда очевидно, что для того, чтобы в конденсаторе-испарителе довести до кипения и затем испарить 1 кг воды, необ-

[1)] Отсюда следует, что в конденсаторе-испарителе разность температур конденсирующегося ртутного пара и испаряющейся воды T = 250,0 – 239,8 = 10,2 °С.

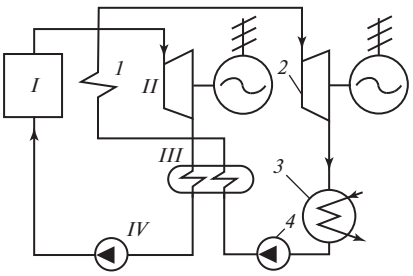


Рис. 11.31

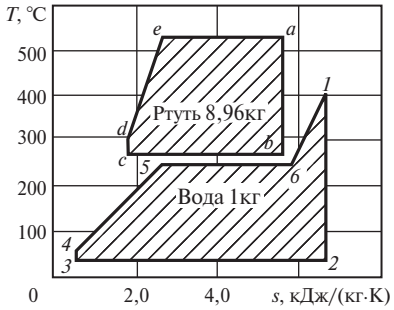


Рис. 11.32

ходимо отвести теплоту от 2680:299 = 8,96 кг конденсирующегося ртутного пара. Таким образом, расход рабочего тела в ртутном контуре этой бинарной установки должен быть в 8,96 раза больше расхода в пароводяном контуре. В общем случае это соотношение расходов ртути и воды (или, как говорят, кратность расхода ртути по отношению к расходу воды) $m_{\text{р}}$ определяется из соотношения

$$m_{\text{р}} = \frac{h_6^{\text{в}} - h_4^{\text{в}}}{r^{\text{рт}}} \frac{1}{\eta_{\text{к.и}}} ; \qquad (11.90)$$

здесь $\eta_{\text{к.и}}$ — КПД конденсатора-испарителя, учитывающий тепловые потери этого аппарата.

T, *s*-диаграмма рассматриваемого цикла изображена на рис. 11.32. Эта диаграмма построена для 1 кг воды и для 8,96 кг ртути в предположении, что цикл внутренне обратим. Пароводяная часть цикла представляет собой обычный цикл Ренкина с перегретым паром. Ртутная надстройка над пароводяным циклом представляет собой цикл Ренкина с влажным паром. Здесь *a*-*b* — адиабатный процесс в ртутной турбине, *b*-*c* — отвод теплоты от конденсирующегося ртутного пара в конденсаторе-испарителе, *c*-*d* — процесс в ртутном насосе, *d*-*e*-*a* — изобарный процесс подвода теплоты к ртути в ртутном котле.

> У читателя может возникнуть недоумение: ранее отмечалось, что в случае использования водяного пара в качестве рабочего тела цикл Ренкина без перегрева, как правило, не применяется по той причине, что пар в конце процесса расширения в турбине имеет высокую влажность, а это резко снижает внутренний относительный КПД турбины. Почему же ртутный цикл без перегрева пара может применяться без каких-либо оговорок? Дело в том, что у ртути правая пограничная кривая в *T*, *s*-диаграмме идет значительно круче, чем у воды. Благодаря этому состояние пара на выходе из ртутной турбины оказывается расположенным в области влажного пара вблизи правой пограничной кривой, т.е. в зоне высоких значений степени сухости *x*.

Термический КПД бинарного цикла определяется выражением

$$\eta_{\text{т}}^{\text{бин}} = \frac{m_{\text{р}} l^{\text{рт}} + l^{\text{в}}}{m_{\text{р}} q_1^{\text{рт}} + q_1^{\text{в}}}, \qquad (11.91)$$

где $l^{\text{рт}}$ и $l^{\text{в}}$ — величины работы, произведенной в ртутной и пароводяной частях цикла, а $q_1^{\text{рт}}$ и $q_1^{\text{в}}$ — количества теплоты, подводимой в ртутной и пароводяной частях цикла; значения l и q_1, как обычно, даются в расчете на 1 кг рабочего

тела, а различие в количествах рабочего тела в ртутной и пароводяной частях цикла учитывается кратностью расхода ртути по отношению к расходу воды $m_р$.

Важно подчеркнуть, что в бинарном цикле $q_1^в$ — это теплота, затрачиваемая на перегрев водяного пара, т.е. $q_1^в = h_1 - h_6$ (поскольку нагрев воды до кипения и испарение воды осуществляются за счет теплоты, отдаваемой конденсирующимся ртутным паром). В рассматриваемом бинарном цикле:

$$l^в = 3225 - 2066 = 1159 \text{ кДж/кг};$$

$$q_1^в = 3225 - 2929 = 296 \text{ кДж/кг};$$

$$l^{рт} = 364 - 254 = 110 \text{ кДж/кг};$$

$$q_1^{рт} = 364 - 35 = 329 \text{ кДж/кг}.$$

С учетом того, что $m_р = 8{,}96$, получаем из (11.91):

$$\eta_т^{бин} = \frac{8{,}96 \cdot 110 + 1159}{8{,}96 \cdot 329 + 296} = 0{,}66 .$$

Для сравнения вычислим значения термических КПД ртутной и пароводяной частей бинарного цикла в отдельности:

$$\eta_т^в = \frac{l^в}{q_1^в} = 1159/3102 = 0{,}37$$

(в этом случае $q_1^в = h_1 - h_5 = 3102$ кДж/кг) и

$$\eta_т^{рт} = \frac{l^{рт}}{q_1^{рт}} = 110/329 = 0{,}33.$$

Таким образом, применение ртутной надстройки над пароводяным циклом позволяет существенно повысить термический КПД цикла.

Помимо ртути в качестве рабочих веществ для верхней части бинарного цикла предлагались дифенилоксид $(C_6H_5)_2O$, дифенильная смесь (75 % дифенилоксида и 25 % дифенила $C_{12}H_{10}$), бромиды сурьмы $SbBr_3$, кремния $SiBr_4$, алюминия Al_2Br_3 и другие вещества.

Следует, однако, отметить, что до настоящего времени описанные выше бинарные циклы не получили распространения[1)]; это объясняется главным образом техническими трудностями, с которыми связано сооружение таких установок. Развитие и реализация на практике идеи использования бинарных циклов пошли по другому, значительно более перспективному направлению — созданию так называемых парогазовых установок, рассматриваемых в следующем параграфе.

11.7. Циклы парогазовых установок

В последние годы в теплоэнергетику начинают все более интенсивно внедряться так называемые парогазовые установки, имеющие более высокую экономичность по сравнению с энергетическими установками, в которых используются только теплосиловые паровые или теплосиловые газовые циклы.

[1)] Несколько ртутно-водяных бинарных установок единичной мощностью от 1800 до 20 000 кВт было сооружено в 20—30-х годах прошлого века.

Парогазовые установки (ПГУ) представляют собой комбинацию паротурбинной и газотурбинной установок, а термодинамический цикл ПГУ — это комбинированный цикл, состоящий из цикла паротурбинной установки (цикла Ренкина) и цикла газотурбинной установки (цикла Брайтона). Поэтому комбинированный цикл ПГУ называют также циклом Ренкина—Брайтона. Понятно, что такой комбинированный цикл, состоящий из двух циклов — парового и газового, — является одной из разновидностей бинарных циклов, понятие о которых было рассмотрено в предыдущем параграфе.

В комбинированных циклах ПГУ цикл ГТУ занимает область высоких температур, а цикл Ренкина — область низких температур. Такое взаимное расположение циклов объясняется несколькими очевидными соображениями. Во-первых, максимальные температуры газа в современных ГТУ (1350—1500 °С) существенно выше максимальных температур пара (550—600 °С) паротурбинных установок. Во-вторых, теплоту уходящих газов ГТУ, имеющих температуру 400—600 °С, выгоднее использовать в низкотемпературном (паротурбинном) цикле, нежели просто отдавать эту теплоту в окружающую среду при высокой средней температуре. В-третьих, как известно, отвод теплоты в цикле паротурбинной установки осуществляется в изотермическом процессе при температуре, близкой к температуре окружающей среды.

К настоящему времени предложено несколько вариантов схем ПГУ, различающихся способом «воздействия» рабочего тела одного цикла на рабочее тело другого цикла. В большинстве своем эти схемы объединяет одна идея — использование теплоты уходящих газов ГТУ в паротурбинной части установки.

Наиболее эффективны так называемые *парогазовые установки с котлом-утилизатором*. Принципиальная схема такой ПГУ представлена на рис. 11.33, а ее термодинамический цикл в T, s-диаграмме — на рис. 11.34. На схеме (см. рис. 11.33) показаны газотурбинная установка, включающая воздушный компрессор *К*, камеру сгорания *КС*, газовую турбину *ГТ* и электрический генератор *Г*; паротурбинная установка, включающая паровую турбину *ПТ*, конденсатор *КН*, насос *Н* и электрический генератор *Г*, а также котел-утилизатор *КУ*, в котором образуется перегретый пар за счет теплоты газов, покидающих газовую турбину. В рассматриваемой установке подвод теплоты Q_1 от верхнего (горячего) источника осуществляется только в газотурбинном цикле. В бинарном цикле подвод теплоты к нижнему циклу осуществляется только за счет теплоты Q_2, отведенной от верхнего цикла. Таким образом, комбинированный цикл ПГУ (см. рис. 11.34) — это бинарный цикл, состоящий из цикла газотурбинной установки (цикла Брайтона) *1-2*д-*3-4*д-*1*, изображенного на рис. 10.13, и цикла паротурбинной установки (цикла Ренкина) *6-7*д-*7′-8*д-*6*.

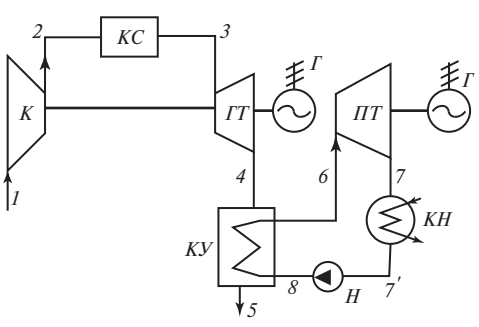


Рис. 11.33

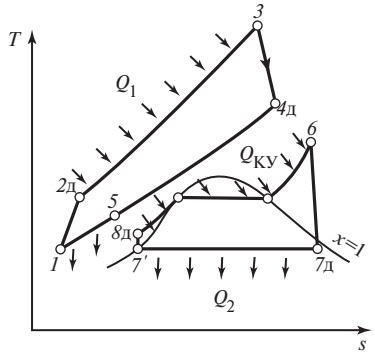


Рис. 11.34

Мощность такой ПГУ складывается из мощностей газотурбинной и паротурбинной частей

$$N_{\text{ПГУ}} = N_{\text{ГТУ}} + N_{\text{ПТУ}} = D_{\text{г}} l_{\text{ГТУ}} + D_{\text{п}} l_{\text{ПТУ}} = D_{\text{г}}(l_{\text{г.т}} - l_{\text{к}}) + D_{\text{п}}(l_{\text{п.т}} - l_{\text{н}}) =$$

$$= D_{\text{г}}[(h_3 - h_{4\text{д}}) - (h_{2\text{д}} - h_1)] + D_{\text{п}}[(h_6 - h_{7\text{д}}) - (h_{8\text{д}} - h_7')], \qquad (11.92)$$

где $D_{\text{г}}$ и $D_{\text{п}}$ — массовые расходы газа и пара; $l_{\text{ГТУ}}$, $l_{\text{г.т}}$, $l_{\text{к}}$, $l_{\text{ПТУ}}$, $l_{\text{п.т}}$, $l_{\text{н}}$ — удельные работы ГТУ, газовой турбины, компрессора, паротурбинной установки, паровой турбины и насоса; h — энтальпии рабочих тел бинарного цикла (воздуха, газа, воды и водяного пара) в состояниях, соответствующих рис. 11.33 и 11.34.

Теплота Q_1, подводимая к циклу в камере сгорания ГТУ за единицу времени, — это теплота процесса *2*д-*3*:

$$Q_1 = Q_{1\text{ГТУ}} = D_{\text{г}}(h_3 - h_{2\text{д}}). \qquad (11.93)$$

Внутренний КПД цикла ПГУ определяется как отношение мощности установки (11.92) к подведенной теплоте (11.93)

$$\eta_i = \frac{N_{\text{ПГУ}}}{Q_1} = \frac{[(h_3 - h_{4\text{д}}) - (h_{2\text{д}} - h_1)] + m_{\text{п}}[(h_6 - h_{7\text{д}}) - (h_{8\text{д}} - h_7')]}{h_3 - h_{2\text{д}}}, \qquad (11.94)$$

где $m_{\text{п}} = D_{\text{п}} / D_{\text{г}}$ — так называемый относительный расход пара, называемый также кратностью циркуляции бинарного цикла.

Относительный расход пара $m_{\text{п}}$ определяется из уравнения теплового баланса котла-утилизатора КУ, согласно которому теплота $Q_{\text{ку}}$, отданная газом в процессе *4*д-*5*, равна теплоте $Q_{1\text{ПТУ}}$, полученной водой и водяным паром в процессе *8*д-*6*:

$$Q_{\text{КУ}} = Q_{1\text{ПТУ}}. \qquad (11.95)$$

А поскольку

$$Q_{\text{КУ}} = D_{\text{г}}(h_{4\text{д}} - h_5), \qquad (11.96)$$

и

$$Q_{1\text{ПТУ}} = D_{\text{п}}(h_6 - h_{8\text{д}}), \qquad (11.97)$$

то

$$D_{\text{г}}(h_{4\text{д}} - h_5) = D_{\text{п}}(h_6 - h_{8\text{д}}), \qquad (11.98)$$

и, следовательно,

$$m_{\text{п}} = \frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{г}}} = \frac{h_{4\text{д}} - h_5}{h_6 - h_{8\text{д}}}. \qquad (11.99)$$

Соотношения (11.92)—(11.99) позволяют рассчитать КПД цикла ПГУ, определив предварительно необходимые значения энтальпии, используя для этого или таблицы термодинамических свойств воздуха, газа, воды и водяного пара или соответствующие уравнения состояния. Величину КПД парогазовой установки (11.94) можно выразить также через КПД ее основных элементов: газотурбинной установки ($\eta_{\text{ГТУ}} = N_{\text{ГТУ}} / Q_{1\text{ГТУ}}$), паротурбинной установки ($\eta_{\text{ПТУ}} = N_{\text{ПТУ}} / Q_{1\text{ПТУ}}$) и котла-утилизатора ($\eta_{\text{КУ}} = Q_{\text{КУ}} / Q_{2\text{ГТУ}}$), имея в виду равенства (11.93) и (11.95), а также уравнение (3.11), согласно которому $\eta_{\text{ГТУ}} = 1 - Q_{2\text{ГТУ}} / Q_{1\text{ГТУ}}$:

$$\eta_i = \frac{N_{\text{ПГУ}}}{Q_1} = \frac{N_{\text{ГТУ}} + N_{\text{ПТУ}}}{Q_{1\text{ГТУ}}} = \frac{N_{\text{ГТУ}}}{Q_{1\text{ГТУ}}} + \frac{Q_{2\text{ГТУ}}}{Q_{1\text{ГТУ}}} \frac{Q_{\text{КУ}}}{Q_{2\text{ГТУ}}} \frac{N_{\text{ПТУ}}}{Q_{1\text{ПТУ}}} =$$

$$= \eta_{\text{ГТУ}} + (1 - \eta_{\text{ГТУ}})\eta_{\text{КУ}}\eta_{\text{ПТУ}}. \qquad (11.100)$$

Из уравнения (11.100) следует, что КПД бинарного парогазового цикла тем больше, чем больше КПД исходных циклов газотурбинной и паротурбинной установок ($\eta_{ГТУ}$ и $\eta_{ПТУ}$), а также, чем выше КПД котла-утилизатора

$$\eta_{КУ} = \frac{Q_{КУ}}{Q_{2ГТУ}} = \frac{h_{4д} - h_5}{h_{4д} - h_1}. \qquad (11.101)$$

Коэффициент полезного действия котла-утилизатора, как это следует из (11.101), определяется температурой уходящих газов T_5: чем ниже температура T_5, тем меньше энтальпия h_5, тем больше КПД котла-утилизатора (11.101) и соответственно тем выше КПД бинарного цикла парогазовой установки (11.100).

Парогазовые установки, принципиальные схемы которых изображены на рис. 11.33, позволяют заметно увеличить КПД по сравнению с КПД отдельно взятых газотурбинной и паротурбинной установок. Для дальнейшего повышения КПД ПГУ с котлом-утилизатором, как это следует из (11.100), необходимо повышать КПД трех основных его элементов: котла-утилизатора $\eta_{КУ}$, газотурбинной установки $\eta_{ГТУ}$ и паротурбинной установки $\eta_{ПТУ}$. Рассмотрим методы, используемые для повышения эффективности каждого из этих элементов парогазовой установки.

Для повышения КПД котла-утилизатора $\eta_{КУ}$ используют котлы-утилизаторы и паровые турбины двух или трех давлений. В таких парогазовых установках, называемых двух- или трехконтурными, котел-утилизатор генерирует перегретый пар разных (двух или трех) параметров. На рис. 11.35 представлена принципиальная схема трехконтурной ПГУ, а на рис. 11.36 — в T, s-диаграмме паротурбинная часть цикла этой установки. Сравнение рис. 11.33 и 11.35 показывает, что газотурбинная часть ПГУ в трехконтурной ПГУ та же, что и в одноконтурной; отличаются только котел-утилизатор КУ и паровая турбина ПТ. В паровую турбину трехконтурной ПГУ подается пар первого контура, имеющий наибольшие значения давления и температуры (p_{6a}, T_{6a}), который расширяется в турбине вплоть до давления в конденсаторе (p_7). Этот пар совершает цикл *6a-7-7′-8-c′-9-b′-10-6a*. Пар второго контура — пар более низких параметров (p_{6b}, T_{6b}) — поступает в среднюю часть турбины, где давление пара первого контура, уменьшаясь в адиабатном процессе, становится равным давлению пара второго контура. Пар второго контура совершает цикл *6в-7-7′-8-c′-9-b′-6b*. Пар третьего контура — пар еще более

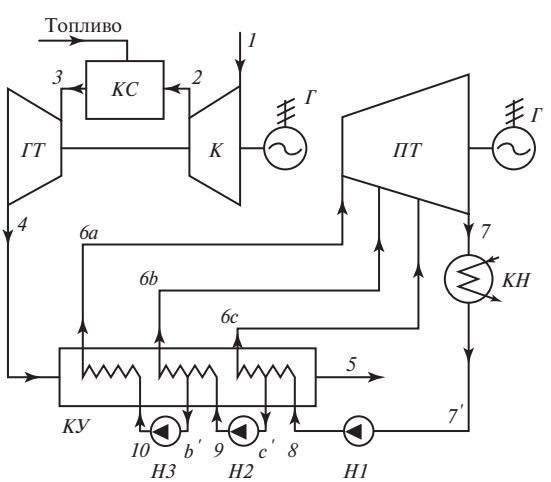


Рис. 11.35

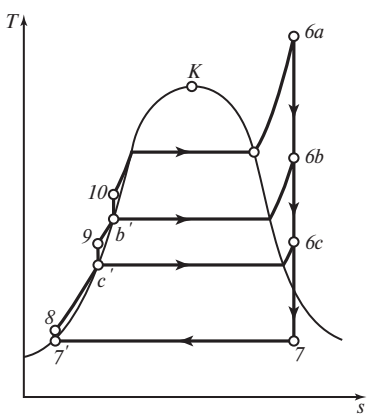


Рис. 11.36

низких параметров (p_{6c}, T_{6c}) — подводится к тому сечению турбины, где давление пара первого и второго контуров становится равным p_{6c}.

В котел-утилизатор трехконтурной ПГУ насосом *Н1* подается вода (состояние *8*), массовый расход которой равен сумме массовых расходов всех трех контуров. После нагрева этой воды до кипения (состояние *c′*) часть воды испаряется, а пар перегревается, образуя пар третьего контура (состояние *6c*). Другая часть воды после повышения ее давления насосом Н2 доводится в котле-утилизаторе до кипения (состояние *b′*). Часть этой воды испаряется, а пар перегревается (состояние *6b*), образуя пар второго контура. Другая часть воды после насоса *Н3* совершает в котле-утилизаторе процесс *10-6a*, в результате чего образуется перегретый пар первого контура (состояние *6a*).

Такое усложнение схемы позволяет уменьшить необратимость процесса передачи теплоты в котле-утилизаторе, снизить температуру уходящих газов и тем самым повысить КПД котла-утилизатора. Большинство создаваемых в настоящее время ПГУ с котлом-утилизатором — это двух- или трехконтурные ПГУ. В связи с появлением двух- и трехконтурных ПГУ ранее рассмотренную установку, схема которой показана на рис. 11.33, называют одноконтурной ПГУ.

Для повышения КПД газотурбинной части ПГУ $\eta_{ГТУ}$ используются рассмотренные в § 10.2 способы повышения КПД циклов газотурбинных установок: это — повышение температуры газа перед газовой турбиной, а также введение многоступенчатого сжатия и расширения рабочего тела. Следует отметить, что регенерация, используемая в циклах ГТУ (см. рис. 10.19), в парогазовых установках не применяется в силу следующих обстоятельств. Прежде всего, использование уходящих газов газовой турбины в регенеративном подогревателе приводит к заметному уменьшению температуры газа на входе в котел-утилизатор, снижению начальных параметров пара паротурбинного цикла и его КПД. Кроме того, в отличие от цикла ГТУ, в паротурбинном цикле отвод теплоты Q_2 в окружающую среду осуществляется в изотермическом процессе при температуре, близкой к температуре окружающей среды, т.е. почти как в идеальном цикле Карно. Поэтому теплоту уходящих газов газовой турбины эффективнее использовать в паротурбинном, а не в регенеративном газотурбинном цикле. Об этом свидетельствуют и более высокие значения КПД парогазовых установок по сравнению с КПД ГТУ с регенерацией.

Для повышения КПД паротурбинной части ПГУ $\eta_{ПТУ}$ обычно рассматривается только промежуточный перегрев пара. Регенеративный подогрев питательной воды, обычно применяемый в паротурбинных установках, здесь не эффективен. Действительно, регенеративный подогрев воды повышает среднюю температуру подвода теплоты в паротурбинных циклах. Но так как в парогазовых установках с котлом-утилизатором подвод теплоты Q_1 осуществляется только в газотурбинном цикле, то регенерация не влияет на среднюю температуру подвода теплоты и поэтому не приводит к росту КПД ПГУ. Реализация всех вышеуказанных способов позволяет повысить КПД парогазовых установок с котлом-утилизатором до 60 %.

Существует большое число других схем ПГУ, в которых в отличие от схемы на рис. 11.33 подвод теплоты к паротурбинному циклу осуществляется комбинированно — как за счет сжигания топлива в котельной установке, так и за счет теплоты уходящих газов газовой турбины. С одной стороны, в таких установках можно использовать не только жидкое и газообразное, но и твердое топливо — уголь, а соотношение между мощностями паротурбинной и газотурбинной установок может меняться в широких пределах. С другой стороны, подвод теплоты Q_1 к паротурбинному циклу происходит при более низкой температуре, чем

подвод теплоты в цикле ГТУ. Поэтому средняя температура подвода теплоты и КПД в таких комбинированных циклах меньше, чем в циклах ПГУ с котлом-утилизатором.

Особенностью другого типа ПГУ является применение впрыска некоторого количества воды в компрессор простой газотурбинной установки, в результате чего термодинамический цикл, состоящий из адиабатного сжатия, изобарного подвода теплоты, адиабатного расширения и изобарного отвода теплоты, совершает парогазовая смесь. Рассматривая процессы, совершаемые паром и газом раздельно, комбинированный цикл такой установки можно представить как комбинацию цикла Брайтона (цикла ГТУ) и цикла Ренкина (цикла паротурбинной установки). Такие ПГУ обычно называют STIG (по первым буквам словосочетания «steam in gas»), в отличие от ранее рассмотренной ПГУ с котлом-утилизатором, иногда называемой STAG [«steam and gas»[1)]]. В ПГУ типа STIG возможность повышения КПД цикла за счет его комбинирования сочетается с техническими сложностями реализации этих схем.

Таким образом, парогазовые установки имеют наибольшие значения КПД среди других тепловых двигателей и поэтому являются одним из наиболее перспективных направлений современной энергетики.

11.8. Теплофикационные циклы

В процессе выработки электроэнергии на теплоэлектростанциях большое количество теплоты передается холодному источнику — охлаждающей конденсатор воде и, таким образом, бесполезно теряется. Количество теплоты, отдаваемой холодному источнику (q_2), можно уменьшить за счет увеличения термического КПД цикла, однако полностью устранить нельзя, так как в соответствии со вторым законом термодинамики передача определенного количества теплоты холодному источнику является неизбежной.

Если устранить передачу теплоты холодному источнику в принципе невозможно, то нельзя ли использовать эту теплоту? Как известно, для производственных и бытовых нужд потребляется значительное количество теплоты в виде горячей воды и пара в разного рода технологических процессах, для отопления зданий и горячего водоснабжения.

В обычных конденсаторных паротурбинных теплосиловых установках давление в конденсаторе поддерживается равным примерно 4 кПа, т.е. конденсация пара происходит при температуре около 28—29 °С. Теплота, отдаваемая охлаждающей воде в таком конденсаторе, имеет низкий температурный потенциал и не может быть использована для производственных или бытовых нужд; для технологических целей, как правило, используется насыщенный водяной пар с давлением от 250 до 2000—3000 кПа, а для отопления — насыщенный водяной пар с давлением 150—260 кПа или горячая вода с температурой, достигающей в некоторых установках 180 °С.

Для того чтобы иметь возможность использовать теплоту, отдаваемую конденсирующимся паром, нужно увеличить давление в конденсаторе, т.е. увеличить температуру, при которой конденсируется этот пар. Повышение нижней температуры цикла приведет к некоторому уменьшению термического КПД и, следовательно, к уменьшению выработки электроэнергии при тех же, что и раньше, затратах топлива. Поэтому с точки зрения экономичности собственно цикла такая операция является невыгодной. Однако возможность получения больших количеств теплоты для технологических и бытовых нужд за счет неко-

[1)] «Steam in gas» — «пар в газе», «steam and gas» — «пар и газ» (англ.).

торого сокращения выработки электроэнергии оказывается весьма выгодной (избавляет от необходимости сооружать специальные отопительные котельные, как правило, небольшие, имеющие сравнительно невысокий КПД и поэтому требующие повышенного расхода топлива, а также нерационально использующие теплоту высокого температурного потенциала при сжигании топлива для нагрева низкотемпературного рабочего тела, что невыгодно из-за уменьшения работоспособности системы).

Комбинированную выработку на электростанциях электроэнергии и теплоты называют *теплофикацией*, а турбины, применяемые на таких электростанциях, — *теплофикационными*. Наибольшее развитие по сравнению с другими странами теплофикация получила в свое время в нашей стране.

Тепловые электростанции, осуществляющие комбинированную выработку электроэнергии и теплоты, называют теплоэлектроцентралями (ТЭЦ) в отличие от чисто конденсационных электростанций (КЭС), производящих только электроэнергию.

Цикл теплофикационной паросиловой установки изображен в T, s-диаграмме на рис. 11.37. В этой диаграмме работа цикла, как обычно, изображается площадью *1-2-3-5-4-6-1*, а площадь *A-3-2-B-A* представляет собой теплоту q_2, отданную внешнему потребителю.

Поскольку, как отмечено выше, для производственных и бытовых нужд требуется пар или вода в относительно широком диапазоне температур и давлений, на ТЭЦ применяются теплофикационные турбины различных типов в зависимости от характера потребления теплоты.

На рис. 11.38 представлена схема ТЭЦ с так называемыми турбинами с ухудшенным вакуумом. Давление в конденсаторе такой турбины поддерживается таким, чтобы температура насыщения пара была достаточно высокой для нужного нагрева охлаждающей воды в конденсаторе. Вода, нагретая в конденсаторе до необходимой температуры, направляется потребителю для отопления.

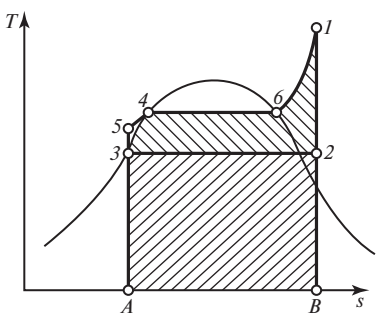


Рис. 11.37

На рис. 11.39 изображена схема ТЭЦ, в которой применены так называемые турбины с противодавлением. В установках этого типа конденсатор отсутствует, а отработавший пар из турбины направляется по паропроводу на производство, где он отдает теплоту и конденсируется; конденсат с производства возвращается для питания котлов. Давление пара на выходе из турбины определяется потребностями производства.

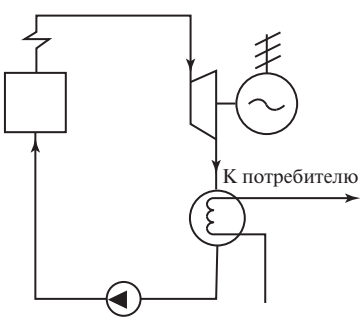


Рис. 11.38

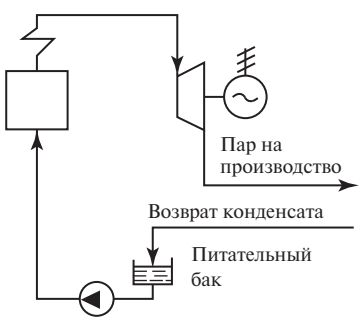


Рис. 11.39

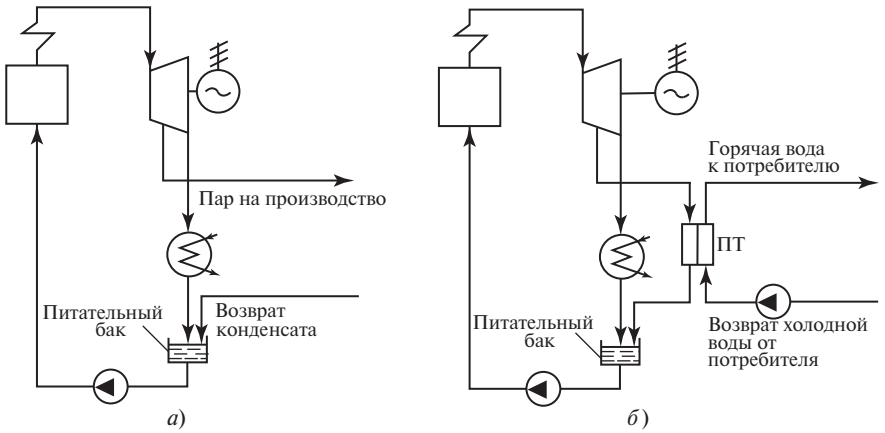


Рис. 11.40

На рис. 11.40 показана схема ТЭЦ с турбинами с отбором пара. В этой схеме часть пара достаточно высоких параметров отбирается из промежуточных ступеней турбины (с этой точки зрения эта схема напоминает схему установки с регенеративными подогревателями). Отобранный пар может быть либо направлен на производство (так называемый производственный отбор), откуда в установку возвращается конденсат (рис. 11.40, *а*), либо в специальные подогреватели-теплообменники (ПТ), в которых этот пар нагревает воду, используемую для отопительных целей (так называемый теплофикационный отбор, рис. 11.40, *б*). Следует заметить, что на современных ТЭЦ наиболее распространены турбины с отбором пара.

Для характеристики экономичности работы ТЭЦ применяется так называемый коэффициент использования теплоты K, определяемый как отношение суммы полезной работы, произведенной в цикле, $l_э$ и теплоты q_2, отданной внешнему потребителю, к количеству теплоты q_1, выделившейся при сгорании топлива:

$$K = \frac{l_э + q_2}{q_1}, \tag{11.102}$$

или, что то же самое,

$$K = \frac{N + Q}{B Q_н^р}, \tag{11.103}$$

где N — электрическая мощность установки; B — часовой расход топлива; $Q_н^р$ — теплота сгорания топлива; Q — количество теплоты, отданной внешнему потребителю (за 1 час).

Значение K тем ближе к единице, чем совершеннее установка, т.е. чем меньше потери теплоты в котлоагрегате и паропроводе, механические потери в турбине, механические и электрические потери в электрогенераторе.

Глава двенадцатая

ТЕПЛОСИЛОВЫЕ ЦИКЛЫ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ

Установки, в которых преобразование теплоты в электроэнергию происходит, минуя такие промежуточные стадии, как превращение теплоты в кинетическую энергию потока рабочего тела и кинетической энергии потока рабочего тела в кинетическую энергию вращения ротора турбины и связанного с ним ротора электрогенератора, называют установками прямого преобразования теплоты в электроэнергию.

К ним относятся термоэлектрические установки и термоэлектронные преобразователи. Обычно к ним относятся также установки с магнитогидродинамическими генераторами, хотя, как будет показано ниже, это в известной степени условно.

К установкам прямого преобразования энергии относятся и так называемые топливные элементы, в которых непосредственно в электроэнергию превращается химическая энергия топлива (минуя стадию превращения в теплоту), а также фотоэлектрические преобразователи. Эти установки нами не рассматриваются.

12.1. Цикл термоэлектрической установки

Эффекты Зеебека и Пельтье. В 1821 г. немецкий физик Т.И. Зеебек обнаружил эффект, существо которого состоит в следующем: в электрической цепи, составленной из двух разнородных проводников, возникает разность электрических потенциалов, если точки спаев этих двух проводников помещены в среды с разными температурами (рис. 12.1). Эта разность потенциалов носит название *термоэлектродвижущей силы* (термоЭДС); электрическую цепь, в которой возникает термоЭДС, называют *термоэлектрической цепью*, а материалы, из которых составлена термоэлектрическая цепь, — *термоэлектродами*. При этом разность потенциалов оказывается пропорциональной разности температур спаев термоэлектрической цепи:

$$\Delta E = \alpha \Delta T \tag{12.1}$$

или в дифференциальной форме

$$\mathrm{d}E = \alpha \mathrm{d}T, \tag{12.1а}$$

где E — термоЭДС; α — коэффициент пропорциональности.

Из (12.1а) следует, что α численно равна термоЭДС, возникающей в цепи при разности температур спаев, равной одному градусу. Термоэлектрический коэффициент α обычно измеряется в вольтах на градус (или милливольтах на градус). Величина α в общем случае является функцией температуры. Для упрощения будем считать, что α не зависит от температуры.

Интегрируя уравнение (12.1а) и считая при этом, что $\alpha \neq f(T)$, получаем

$$E_1 - E_2 = \alpha(T_1 - T_2), \tag{12.2}$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к горячему и холодному спаям термоэлектрической цепи (условимся называть горячим тот спай цепи, который находится при более высокой температуре; другой спай будем именовать холодным).

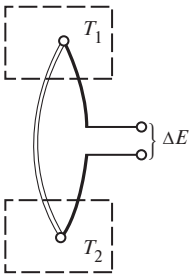


Рис. 12.1

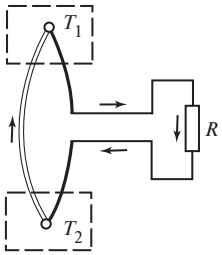


Рис. 12.2

Понятно, что если замкнуть эту цепь через какое-либо внешнее электрическое сопротивление (обмотку электродвигателя, электронагреватель и т.д.), то в термоэлектрической цепи возникнет ток (рис. 12.2).

Если изменить температуры спаев на обратные (т.е. спай, находящийся при температуре T_1, поместить в среду с температурой T_2, а другой спай, температура которого была равна T_2, поместить в среду с температурой T_1), то в цепи возникнет ток, равный току при прежних температурах спаев, но текущий в противоположном направлении.

Эффект Зеебека используется в измерительной технике; широко распространенные простые приборы для измерения разности температур — термопары — представляют собой термоэлектрическую цепь, в которой возникает термоЭДС, если спаи находятся при разных температурах. Измерив термоЭДС и зная температуру одного из спаев термопары, можно определить температуру среды, в которую помещен другой спай (разумеется, для этого надо знать значение α, которое определяется предварительной тарировкой).

Термоэлектрический эффект может быть использован и для производства электроэнергии. Впервые вопрос о создании термоэлектрического генератора, основанного на использовании эффекта Зеебека, был поставлен еще в 1885 г. английским физиком Д.У. Рэлеем. Однако долгое время эта идея не была реализована вследствие того, что известные в то время термоэлектродные материалы позволяли сооружать термоэлектрические генераторы лишь с очень малым термическим КПД. В 1929 г. советский физик А.Ф. Иоффе указал на большую перспективность использования в термоэлектрогенераторах полупроводниковых термоэлектродов. Дальнейшие работы А.Ф. Иоффе и его сотрудников, а также работы зарубежных ученых полностью подтвердили этот вывод. В настоящее время полупроводниковые термоэлектрические генераторы получают все более широкое распространение.

Остановимся еще на одном физическом эффекте, неразрывно связанном с эффектом Зеебека. Речь идет об эффекте, открытом в 1834 г. французским физиком Ж. Пельтье. Сущность эффекта Пельтье состоит в следующем. Если через цепь, составленную из двух разнородных проводников, пропускать ток от внешнего источника электроэнергии, то один из спаев цепи поглощает, а другой выделяет теплоту. При изменении направления тока в спае, который поглощал теплоту, будет происходить выделение теплоты, а другой спай, в котором ранее теплота выделялась, будет поглощать теплоту. При этом количество теплоты Q, поглощаемой или выделяющейся в спае, оказывается пропорциональным силе тока I:

$$Q = \Pi I; \tag{12.3}$$

коэффициент пропорциональности Π носит название коэффициента Пельтье.

Можно показать, что коэффициент Пельтье связан с термоэлектрическим коэффициентом α следующим соотношением:

$$\Pi = \alpha T. \tag{12.4}$$

С учетом этого соотношения уравнение (12.3) может быть записано в виде

$$Q = \alpha TI. \tag{12.5}$$

Как только в соответствии с законом Зеебека в замкнутой термоэлектрической цепи начинает циркулировать ток, так тотчас же «вступает в действие» закон Пельтье: под действием этого тока горячий спай начинает поглощать теплоту из окружающей среды (обозначим эту теплоту Q_1^{Π}), а холодный спай — выделять теплоту (Q_2^{Π}) в окружающую среду. (Индекс «П» указывает на то, что эта теплота связана с эффектом Пельтье.)

Приступим теперь к анализу процессов, происходящих в термоэлектрогенераторе. Как и всякая тепловая машина, термоэлектрогенератор может превращать теплоту в работу только в том случае, если имеются источники теплоты с разными температурами.

Как обычно, среду с более высокой температурой T_1, в которой размещен горячий спай термоэлектрической цепи, будем называть горячим источником, а среду с меньшей температурой T_2 (в ней находится холодный спай) — холодным источником.

ТермоЭДС, возникающая в цепи, в соответствии с уравнением (12.2) равна

$$\Delta E = \alpha(T_1 - T_2),$$

где T_1 и T_2 — температуры спаев, $T_1 > T_2$. Если эта цепь замкнута на какое-либо внешнее сопротивление, то в цепи течет ток I. При этом в соответствии с уравнением (12.5) горячий спай поглощает из горячего источника теплоту

$$Q_1^{\Pi} = \alpha T_1 I, \tag{12.6}$$

а холодный спай выделяет и передает холодному источнику теплоту

$$Q_2^{\Pi} = \alpha T_2 I. \tag{12.7}$$

Известно, что если в цепи, в которой имеется разность потенциалов, циркулирует электрический ток, то работа L, совершаемая этим током, равна произведению силы тока на разность потенциалов, т.е.

$$L = \alpha(T_1 - T_2)I. \tag{12.8}$$

Если обозначить электрическое сопротивление собственно термоэлектродов через r, а внешнее сопротивление через R, то работа электрического тока, которая определяется уравнением (12.8), будет расходоваться на преодоление внутреннего сопротивления (джоулевы потери внутри термоэлектрогенератора $Q_{дж}$) и на преодоление внешнего сопротивления, т.е. на совершение полезной внешней работы $L_ц$. Следовательно, можно записать:

$$\alpha(T_1 - T_2)I = Q_{дж} + L_ц, \tag{12.9}$$

откуда получаем работу, отдаваемую внешнему потребителю:

$$L_ц = \alpha(T_1 - T_2)I - Q_{дж}. \tag{12.10}$$

С достаточной степенью точности можно считать, что половина джоулевой теплоты $Q_{дж}$, выделяющейся в электродах термоэлектрогенератора, поступает к горячему спаю (т.е. в горячий источник), а другая половина — к холодному спаю (т.е. в холодный источник).

Вследствие того что температура горячего спая выше температуры холодного спая, некоторое количество теплоты (обозначим его Q_λ) будет переходить от горячего источника к холодному непосредственно путем теплопроводности по термоэлектродам.

Итак, в процессе работы термоэлектрогенератора из горячего источника отбираются теплота Пельтье $Q_1^{\text{П}}$ и теплота Q_λ, отводимая путем теплопроводности. В то же время горячему источнику «возвращается» примерно половина количества теплоты, выделяющейся в виде джоулевых потерь в термоэлектродах. Следовательно, количество теплоты Q_1, отбираемой из горячего источника, равно:

$$Q_1 = Q_1^{\text{П}} + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_{\text{дж}}. \tag{12.11}$$

К холодному источнику подводятся теплота Пельтье $Q_2^{\text{П}}$, теплота Q_λ, поступающая из горячего источника вследствие теплопроводности по термоэлектродам, и вторая половина теплоты джоулевых потерь в термоэлектродах. Следовательно,

$$Q_2 = Q_2^{\text{П}} + Q_\lambda + \frac{1}{2} Q_{\text{дж}}. \tag{12.12}$$

Отдаваемая внешнему потребителю полезная работа, производимая установкой, в соответствии с первым законом термодинамики равна:

$$L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2.$$

Подставляя в это соотношение значения Q_1 и Q_2 из уравнений (12.11) и (12.12), получаем:

$$L_{\text{ц}} = Q_1^{\text{П}} - Q_2^{\text{П}} - Q_{\text{дж}}. \tag{12.13}$$

Подставив в это соотношение значения $Q_1^{\text{П}}$ и $Q_2^{\text{П}}$ из уравнений (12.6) и (12.7), получим:

$$L_{\text{ц}} = \alpha(T_1 - T_2)I - Q_{\text{дж}},$$

что, как и следовало ожидать, совпадает с (12.10).

Очевидно, что работа $L_{\text{ц}}$, отданная внешнему потребителю, может быть записана также в виде

$$L_{\text{ц}} = I^2 R, \tag{12.14}$$

где R — электрическое сопротивление внешнего потребителя электроэнергии, вырабатываемой термоэлектрогенератором.

КПД термоэлектрогенератора. В соответствии с общим соотношением (3.10)

$$\eta_{\text{т}} = \frac{L_{\text{ц}}}{Q_1}$$

выражение для термического КПД цикла термоэлектрогенератора с учетом (12.11) и (12.14) записывается следующим образом:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{I^2 R}{Q_1^{\text{П}} + Q_\lambda - (1/2)Q_{\text{дж}}}. \tag{12.15}$$

Если бы в генераторе отсутствовали необратимые потери (джоулевы и за счет теплопроводности), то его термический КПД был бы равен термическому КПД цикла Карно. В самом деле, если положить $Q_\lambda = 0$ и $Q_{дж} = 0$, то из (12.6), (12.10) и (12.11) получим:

$$L_ц = \alpha(T_1 - T_2)I; \tag{12.16}$$

$$Q_1 = \alpha T_1 I; \tag{12.17}$$

подставляя значения $L_ц$ и Q_1 в уравнение (3.10) $\eta_т = L_ц/Q_1$, получаем

$$\eta_т = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т.е. уравнение термического КПД цикла Карно.

Во избежание недоразумений отметим, что термический КПД генератора при отсутствии необратимых потерь равен термическому КПД цикла Карно при любом законе $\Delta E = f(T)$, а не только при линейной зависимости (12.2).

Количество теплоты Q_λ, передаваемой теплопроводностью по двум термоэлектродам, определяется выражением

$$Q_\lambda = \frac{\lambda_I \sigma_I + \lambda_{II} \sigma_{II}}{l} (T_1 - T_2), \tag{12.18}$$

где λ — коэффициент теплопроводности материала, из которого изготовлен термоэлектрод; l — длина термоэлектрода; σ — площадь его поперечного сечения, а индексы I и II относятся к двум термоэлектродам, из которых составлена термоэлектрическая цепь (длину обоих термоэлектродов считаем одинаковой).

Обычно термоэлектрическую цепь термоэлектрогенератора выполняют не так, как изображено на рис. 12.2, а так, как показано на рис. 12.3, — цепь чаще всего разрывают не в середине одного из термоэлектродов, а в холодном спае (что более удобно в конструкционном отношении).

Соединение электродов в горячем и холодном спаях обычно выполняется с помощью, так называемых коммутационных пластин (заштрихованы на рис. 12.3), выполняемых из электропроводящих материалов, например из меди. В термогенераторе отдельные термоэлементы могут соединяться в единую цепь и последовательно, и параллельно — в зависимости от характера потребителя энергии.

Обозначив

$$\frac{\lambda_I \sigma_I + \lambda_{II} \sigma_{II}}{l} = \Lambda, \tag{12.19}$$

запишем уравнение (12.18) в следующем виде:

$$Q_\lambda = \Lambda(T_1 - T_2). \tag{12.20}$$

Величина $Q_{дж}$ определяется выражением

$$Q_{дж} = I^2 r, \tag{12.21}$$

где r — сопротивление термоэлектродов.

Значение r можно подсчитать по известному соотношению

$$r = \left(\frac{\rho_I}{\sigma_I} + \frac{\rho_{II}}{\sigma_{II}} \right), \tag{12.22}$$

где ρ — удельное сопротивление материала термоэлектрода.

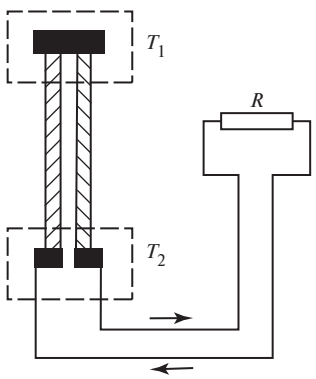


Рис. 12.3

Обозначим отношение внешнего сопротивления R к сопротивлению термоэлектродов r через ν:

$$\nu = \frac{R}{r}. \tag{12.23}$$

Поставив в уравнение (12.10) значения $Q_{\text{дж}}$ и $L_{\text{ц}}$ из уравнений (12.21) и (12.14), получим следующее выражение, определяющее силу тока в цепи термоэлектрогенератора:

$$I = \frac{\alpha(T_1 - T_2)}{r + R}, \tag{12.24}$$

или с учетом (12.23)

$$I = \frac{\alpha(T_1 - T_2)}{r(1 + \nu)}. \tag{12.25}$$

Подставляя это выражение для I в уравнения (12.6), (12.14) и (12.21), получаем:

$$Q_1^{\text{п}} = \frac{\alpha^2 T_1(T_1 - T_2)}{r(1 + \nu)}; \tag{12.26}$$

$$L_{\text{ц}} = \frac{\alpha^2(T_1 - T_2)^2\nu}{r(1 + \nu)^2}; \tag{12.27}$$

$$Q_{\text{дж}} = \frac{\alpha^2(T_1 - T_2)^2}{r(1 + \nu)^2}. \tag{12.28}$$

С учетом (12.26)—(12.28) и (12.20) уравнение (12.15) для термического КПД термоэлектрогенератора может быть представлено в следующем виде:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{\dfrac{\alpha^2(T_1 - T_2)^2\nu}{r(1 + \nu)^2}}{\dfrac{\alpha^2 T_1(T_1 - T_2)}{r(1 + \nu)} + \Lambda(T_1 - T_2) - \dfrac{1}{2}\dfrac{\alpha^2(T_1 - T_2)^2}{r(1 + \nu)^2}}. \tag{12.29}$$

Путем несложных преобразований отсюда можно получить:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\,\frac{1}{1 + \dfrac{\Lambda r}{\alpha^2}\dfrac{(1 + \nu)^2}{T_1\nu} + \dfrac{1}{2}\dfrac{T_1 + T_2}{T_1\nu}}. \tag{12.29а}$$

Как видно из этого выражения, термический КПД термоэлектрогенератора зависит от температур T_1 и T_2, величины ν и свойств термоэлектродных материалов (величины Λ, r и α).

Фигурирующее в правой части этого уравнения отношение $\dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ представляет собой термический КПД обратимого цикла Карно, осуществляемого в интервале температур от T_1 до T_2:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{К}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Второй сомножитель, стоящий в правой части уравнения (12.29а), всегда меньше единицы: он учитывает уменьшение термического КПД термоэлектро-

генератора по сравнению с термическим КПД цикла Карно, обусловленное необратимыми потерями вследствие теплопроводности и выделения джоулевой теплоты.

Величина $\Lambda r/\alpha^2$ зависит только от свойств термоэлектродных материалов и геометрических размеров термоэлектродов.

Обозначим:

$$z = \alpha^2/(\Lambda r). \tag{12.30}$$

Из (12.29а) очевидно, что $\eta_т$ тем больше, чем меньше значение $\Lambda r/\alpha^2$, т.е. чем больше z.

Иными словами, термический КПД тем больше, чем меньше теплопроводность и электрическое сопротивление термоэлектродов, т.е. чем меньше необратимые потери вследствие теплопроводности и выделения джоулевой теплоты [1)].

Подставляя в (12.30) значения Λ и r из уравнений (12.19) и (12.22), получаем:

$$z = \frac{\alpha^2}{\lambda_I\rho_I + \lambda_{II}\rho_I\left(\frac{\sigma_{II}}{\sigma_I}\right) + \lambda_I\rho_{II}\left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}}\right) + \lambda_{II}\rho_{II}}. \tag{12.31}$$

Как видно из этого соотношения, значение z зависит не только от физических характеристик термоэлектродных материалов (α, λ_I, λ_{II}, ρ_I и ρ_{II}), но и от соотношения площадей поперечных сечений термоэлектродов σ_I/σ_{II}. Для того чтобы определить значение σ_I/σ_{II}, при котором z является максимальным (обозначим это значение z через z^*), следует продифференцировать уравнение (12.31) по σ_I/σ_{II} и приравнять полученное выражение нулю. В результате этой операции получаем:

$$\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} = \sqrt{\frac{\rho_I\lambda_{II}}{\rho_{II}\lambda_I}} \tag{12.32}$$

и, следовательно,

$$z^* = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\rho_I\lambda_I} + \sqrt{\rho_{II}\lambda_{II}}}\right)^2; \tag{12.33}$$

если $\rho_I \approx \rho_{II}$ и $\lambda_I \approx \lambda_{II}$, то получаем отсюда:

$$z^* = \frac{\alpha^2}{4\rho\lambda}. \tag{12.33а}$$

Аналогичным образом для определения оптимального значения ν следует продифференцировать по ν уравнение (12.29а) с последующим приравниванием полученного результата нулю. Этот расчет показывает, что максимального значения термический КПД термоэлектрогенератора достигает при

$$\nu^* = \sqrt{z\,\frac{T_1 + T_2}{2} + 1}\,. \tag{12.34}$$

[1)] Использование комплекса z как основной характеристики качества термоэлектродных материалов было предложено А.Ф. Иоффе.

Значение термического КПД в этом случае составляет в соответствие с (10.29а):

$$\eta_т = \eta_т^K \frac{1}{1 + \dfrac{2(1+\nu^*)}{zT_1}}, \qquad (12.35)$$

откуда, заменяя z его значением из уравнения (12.34), получаем:

$$\eta_т = \eta_т^K \frac{\nu^* - 1}{\nu^* + \dfrac{T_2}{T_1}}. \qquad (12.35а)$$

Если в уравнении (12.15) пренебречь величиной $(1/2)Q_{дж}$ вследствие ее малости по сравнению с $(Q_1^П + Q_\lambda)$, то уравнение (12.35а) можно привести к следующему виду:

$$\eta_т = \eta_т^K \frac{\tilde{\nu}^* - 1}{\tilde{\nu}^* + 1}, \qquad (12.36)$$

где

$$\tilde{\nu}^* = \sqrt{1 + z^* T_1}. \qquad (12.37)$$

Уравнение (12.36) дает приближенное значение $\eta_т$. Разница между этим значением и точным значением $\eta_т$, даваемым уравнением (12.35а), тем меньше, чем меньше сама величина $\eta_т$. Уравнения (12.36) и (12.37) иногда являются более удобными для оценочных расчетов, поскольку $\tilde{\nu}^*$ зависит только от T_1.

На рис. 12.4 приведен рассчитанный по уравнению (12.35а) график зависимости $\eta_т$ термоэлектрогенератора от z для разных значений T_1 при $T_2 = 300$ К.

Перспективы создания эффективных термоэлектрогенераторов определяются возможностью получения материалов термоэлектродных пар с высоким значением z. При этом важно, чтобы эти материалы были устойчивы при высоких температурах.

В этой связи следует отметить, что чистые металлы и металлические сплавы имеют невысокие значения z. Например, для металла, у которого $\alpha = 40$ мкВ/К, $\rho = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ом · м и $\lambda = 10$ Вт/(см · К) (свойства, по порядку величины характерные для ряда металлов), получаем из уравнения (12.33а) $z = 8 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$; при таких значениях z термический КПД термоэлектрогенератора не превышает нескольких сотых долей процента.

Более высокие значения z имеют полупроводники. В качестве полупроводниковых термоэлектродных материалов в настоящее время наиболее распространены соединения на основе теллура; среди них наибольший интерес представляют Bi_2Te_3 и PbTe. Для Bi_2Te_3 значения z изменяются примерно от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ при увеличении температуры от 200 до 700 °С, а для PbTe — примерно от $2 \cdot 10^{-3}$ до $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ при увеличении температуры от 200 до 700 °С. К сожалению, эти полупроводники имеют невысокую термическую стойкость — температура плавления Bi_2Te_3 равна 584 °С, а температура плавления PbTe 922 °С. Это ограничивает температурный интервал применения данных термоэлектродных материалов.

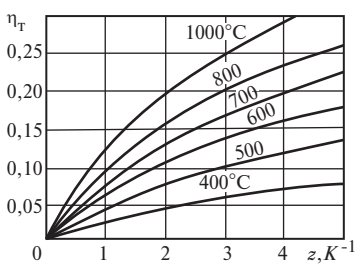


Рис. 12.4

При более высоких температурах применяются полупроводниковые термоэлектроды в виде окислов (таких, как Cr_2O_3, у которого $z = 1{,}35 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}; Cr_2O_3 + 1 % NiO, $z = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}; Cr_2O_3 + 5 % NiO, $z = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}) и силицидов (таких, как $MnSi_2$, у которого $z = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}; $CrSi_2$, $z = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}; $MoSi_2$, $z = 4 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}). В настоящее время силициды можно считать наиболее перспективными из высокотемпературных термоэлектродных материалов. Несмотря на то что значения z для них не слишком велики, термический КПД термоэлектрогенераторов, в которых применяются эти материалы, достигает относительно больших значений за счет возможности использования высоких температур горячего спая; так, при $T_2 = 300$ К температура горячего спая для $MnSi_2$ может достигать $T_1 = 1300$ К, при этом $\eta_т = 9{,}7$ %; для $CrSi_2$ $T_1 = 1300$ К и $\eta_т = 1{,}4$ %; для $MoSi_2$ $T_1 = 1500$ К и $\eta_т = 1{,}2$ %.

По-видимому, еще более перспективными окажутся высокотемпературные термоэлектродные материалы на основе боридов и карбидов. Можно предположить, что применение этих материалов позволит создать термоэлектрогенераторы с $\eta_т$, достигающим 15—20 %. Однако в настоящее время полупроводники этого типа изучены пока еще весьма мало.

Несмотря на сравнительно невысокий КПД, термоэлектрогенераторы уже сейчас представляются весьма удобными благодаря простоте устройства, отсутствию движущихся частей, компактности. Следует ожидать, что в дальнейшем с появлением термоэлектродных материалов, имеющих высокие значения z, термоэлектрогенераторы получат широкое распространение в «малой» энергетике в качестве удобных автономных источников электропитания. Следует особо отметить целесообразность использования термоэлектрогенераторов в сочетании с источниками теплоты сравнительно низкого температурного потенциала, применительно к которым КПД обычного паросилового цикла весьма невелик.

Возможно, некоторое недоумение может вызвать то обстоятельство, что в данном случае при рассмотрении теплосилового цикла мы не обращаемся к T, s-диаграмме и даже не упоминаем о том, из каких процессов, совершаемых рабочим телом, состоит этот цикл. Более того, не ясно, что является рабочим телом термоэлектрогенератора. По этому поводу следует заметить, что термоэлектрический генератор, так же как и рассматриваемый в следующем параграфе термоэлектронный преобразователь, занимает особое место среди тепловых машин. Дело в том, что «рабочим телом» термоэлектрического генератора является движущийся по термоэлектрической цепи поток электронов (электронный газ). С его помощью и осуществляется преобразование в электроэнергию части теплоты, отбираемой из горячего источника.

12.2. Цикл термоэлектронного преобразователя

Основной причиной невысоких значений термических КПД термоэлектрогенераторов является необратимый характер процесса передачи теплоты Q_λ от горячего источника к холодному посредством теплопроводности по термоэлектродам. Как уже отмечалось, существенно снизить эту величину, т.е. увеличить коэффициент z, пока не удается. В этой связи несомненный интерес представляют термоэлектронные преобразователи, которые можно рассматривать как своего рода термоэлектрогенераторы, в которых горячий и холодный «спаи» разделены вакуумным промежутком, исключающим передачу теплоты посредством теплопроводности. Электрический ток в цепи поддерживается за счет эмиссии электронов.

Принцип действия термоэлектронного преобразователя (сокращенно называемого ТЭП) основан на способности металлов в нагретом состоянии испускать (эмиттировать) со своей поверхности электроны.

Как известно из физики, в металле имеются свободные электроны; выходу этих электронов за пределы металла препятствует потенциальный барьер, равный разности энергий электрона за пределами металла и внутри него. Для того чтобы преодолеть этот барьер и вывести электрон из металла во внешнюю среду, необходимо затратить определенную работу, называемую *работой выхода*. Работа выхода электронов различна для различных веществ и довольно велика — от одного до нескольких электрон-вольт.

В результате эмиссии электронов плотность электронов за пределами металла возрастает и появляется возможность отобрать некоторый электрический ток.

Схема ТЭП приведена на рис. 12.5. Металлические поверхности *1* и *2* разделены вакуумным промежутком. Поверхность *1* имеет температуру T_1, а поверхность *2* поддерживается при температуре T_2, причем $T_1 >> T_2$. Условимся работу выхода поверхности *1* обозначать через φ_1, а работу выхода поверхности *2* — через φ_2. В результате эмиссии электронов с поверхности *1* (которая значительно интенсивнее, чем эмиссия с поверхности *2*, вследствие того, что $T_2 < T_1$) от поверхности *1* к поверхности *2* будет уходить большее число электронов, чем от поверхности *2* к поверхности *1*, поэтому поверхность *2* зарядится отрицательно и между пластинами возникнет разность электрических потенциалов. Если составить электрическую цепь, замкнув пластины на какое-либо внешнее сопротивление, то в этой цепи возникнет электрический ток.

Эмиссию электронов можно рассматривать как «испарение» электронов с поверхности эмиттера вследствие подвода к нему теплоты, а накопление электронов на поверхности *2* — как «конденсацию» электронов (при конденсации будет выделяться теплота).

Рассмотрим более подробно закономерности процессов, происходящих в ТЭП. В результате эмиссии с поверхности металла непрерывно выделяются электроны, т.е. устанавливается некоторый ток эмиссии. Плотность максимального тока эмиссии j определяется известной из физики формулой Ричардсона

$$j = BT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right), \qquad (12.38)$$

где φ — работа выхода электрона; k — постоянная Больцмана; B — константа, равная 120 А/(см$^2 \cdot$ К^2). Величина φ для разных материалов меняется в интервале примерно от 1 до 5 эВ.

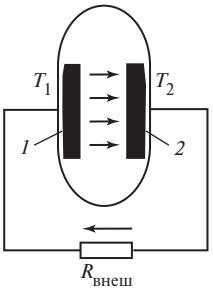


Рис. 12.5

Если электроны, эмиттируемые поверхностью *1*, свободно рассеиваются в окружающем эту поверхность вакууме, то плотность тока эмиссии в этом случае в соответствии с формулой Ричардсона будет равна:

$$j_1 = BT_1^2 \exp\left(-\frac{\varphi_1}{kT_1}\right). \qquad (12.38а)$$

Если же электроны эмиссии, ушедшие с поверхности *1*, накапливаются на поверхности *2*[1)], то картина несколько усложняется.

[1)] Более горячую пластину термоэлектронного преобразователя (эмиттер) называют также катодом, а более холодную — анодом.

По мере того как поверхность *2* будет все больше и больше заряжаться отрицательно, электронам, эмиттируемым поверхностью *1*, будет все труднее и труднее достигать поверхности *2*, так как помимо совершения работы выхода φ_1 им надо будет преодолевать дополнительный потенциальный барьер, обусловленный появившейся разностью потенциалов между пластинами; обозначим эту разность потенциалов V_a.

Распределение электрических потенциалов между пластинами схематически представлено на рис. 12.6. Из этой схемы очевидно, что электронам, эмиттируемым поверхностью *1*, в данном случае приходится преодолевать потенциальный барьер, равный уже не φ_1 (как в случае эмиссии в «свободный» вакуум), а величине $(\varphi_2 + V_a)$. Для этого электроны должны иметь бóльшую кинетическую энергию, чем для преодоления барьера «высотой» φ_1. Поскольку эмиттируемые электроны имеют различные скорости и, следовательно, различные кинетические энергии (хотя в среднем кинетическая энергия свободных электронов пропорциональна температуре эмиттера T_1), то при увеличении «высоты» потенциального барьера доля электронов, которые смогут преодолеть этот барьер, уменьшится и тем самым уменьшится и плотность тока эмиссии по сравнению с плотностью тока при эмиссии в «свободный» вакуум. В самом деле, для потенциального барьера $(\varphi_2 + V_a)$ плотность тока j_1, идущего от поверхности *1* к поверхности *2* (от катода к аноду), будет, очевидно, определяться соотношением, аналогичным (12.38):

$$j_к = BT_1^2 \exp\left(-\frac{\varphi_2 + V_a}{kT_1}\right) \tag{12.39}$$

(индекс «к» — катод).

Это выражение можно записать следующим образом:

$$j_к = BT_1^2 \exp\left(-\frac{\varphi_1}{kT_1}\right) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT_1}\right); \tag{12.39а}$$

здесь $\Delta = [(\varphi_2 + V_a) - \varphi_1]$ — дополнительный барьер для электронов, эмиттируемых поверхностью *1*, в случае термоэлектронного преобразователя (смысл этого барьера ясен из рис. 12.6). Поскольку $\Delta > 0$, то следовательно, величина $\exp\left(-\frac{\Delta}{kT_1}\right) < 1$ показывает, какая доля электронов, преодолевших барьер φ_1, достигнет поверхности *2*. Если анод и катод выполнены из одного и того же материала, то $\varphi_1 = \varphi_2$ и, следовательно, дополнительный барьер в этом случае будет равен просто $\Delta = V_a$. Из сказанного следует, что всегда $j_к < j_1$.

Следует отметить, что наряду с существованием тока эмиссии от поверхности *1* к поверхности *2* (плотностью $j_к$) в термоэлектронном преобразователе существует противоположно направленный ток плотностью j_a (от анода к катоду), обусловленный эмиссией электронов поверхностью *2* (анодом). Плотность этого тока определяется формулой Ричардсона

$$j_a = BT_2^2 \exp\left(-\frac{\varphi_2}{kT_2}\right). \tag{12.40}$$

Из рис. 12.6 очевидно, что электронам, эмиттируемым анодом, приходится преодолевать барьер, равный только φ_2.

Поскольку плотность потока электронов, распространяющихся в вакууме между анодом и катодом, очень мала, противоположно направленные токи $j_к$

и j_a не оказывают заметного противодействия друг другу. Что же касается тока в электрической цепи, в которую включен термоэлектронный преобразователь, то в соответствии с законом электрической цепи постоянного тока (закон Кирхгофа) сила результирующего тока равна разности сил противоположно направленных токов, т.е.

$$j = BT_1^2 \exp\left(-\frac{\varphi_2 + V_a}{kT_1}\right) - BT_2^2 \exp\left(-\frac{\varphi_2}{kT_2}\right). \qquad (12.41)$$

Если площадь поверхности катода и анода обозначить Σ, то сила тока I в цепи термоэлектронного преобразователя будет равна

$$I = j\Sigma \qquad (12.42)$$

и мощность преобразователя, т.е. электроэнергия, потребляемая внешним сопротивлением, будет соответственно равна

$$N = I V_a. \qquad (12.43)$$

В реальных термоэлектронных преобразователях распределение потенциалов в зазоре между катодом и анодом существенно отличается от линейного, которое изображено на рис. 12.6, вследствие возникновения в зазоре так называемого пространственного отрицательного заряда, создаваемого электронным «облаком», находящимся в зазоре. При наличии пространственного заряда распределение потенциалов обычно имеет вид, изображенный на рис. 12.7. В этом случае потенциальный барьер еще более возрастает (на величину, обозначенную на рис. 12.7 через δ); это, естественно, приводит к уменьшению тока j.

Пространственный заряд сильно уменьшает эффективность термоэлектронных преобразователей, поэтому одной из основных задач при их создании является всемерное снижение величины пространственного заряда. Это достигается или за счет уменьшения зазора между катодом и анодом (в экспериментальных установках зазор иногда уменьшают до 0,1 мм, что, однако, создает трудности в процессе сборки и эксплуатации ТЭП), или за счет изменения схемы преобразователя (устройство так называемого термоионного преобразователя, в котором пространственный заряд компенсируется посторонними ионами цезия). Следует подчеркнуть, что эффективные методы борьбы с пространственным зарядом до настоящего времени не разработаны.

Из уравнения (12.39) видно, что чем меньше значение V_a, т.е. чем меньше напряжение на токовыводах термоэлектронного преобразователя, тем больше сила тока в цепи преобразователя; физически это легко объяснимо: чем меньше V_a, тем меньше «высота» потенциального барьера и тем большее число электронов в состоянии преодолеть этот барьер и перейти с катода на анод.

С увеличением V_a результирующий ток j уменьшается, и при некотором значении V_a сила этого тока становится равной нулю. Значение V_a при $j = 0$ можно

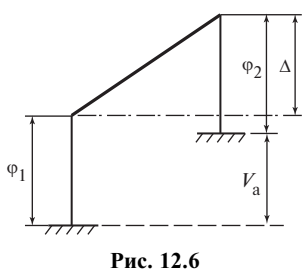


Рис. 12.6

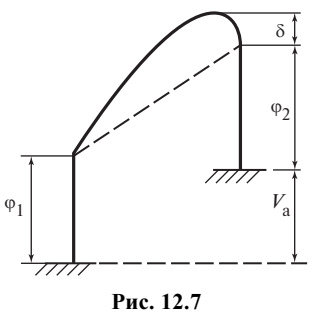


Рис. 12.7

интерпретировать как ЭДС термоэлектронного преобразователя. Обозначим эту величину через E. Понятно, что всегда $V_a \le E$; знак неравенства соответствует наличию тока в цепи ТЭП, т.е. случаю отдачи работы внешнему потребителю, а знак равенства — отсутствию тока в цепи.

Значение E можно найти из уравнения (12.41); приняв в нем $j = 0$ и логарифмируя полученное соотношение, находим:

$$E = 2kT_1 \ln \frac{T_1}{T_2} + \varphi_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right). \qquad (12.44)$$

Как уже отмечалось, можно провести некоторую аналогию между термоэлектронным преобразователем и термоэлектрическим генератором[1]. Представим выражение для ЭДС ТЭП в виде, сходном с уравнением (12.2) закона Зеебека, т.е. в виде

$$E = \varepsilon(T_1 - T_2); \qquad (12.45)$$

здесь ε — коэффициент пропорциональности, аналогичный термоэлектрическому коэффициенту α в уравнении (12.2).

Для того чтобы найти ε, следует продифференцировать по температуре выражение для E [см. уравнение (12.44)]. Считая величину T_2 постоянной, а T_1 — переменной и дифференцируя (2.57), получаем:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = 2k \left[\ln \frac{T_1}{T_2} + 1 \right] + \frac{\varphi_2}{T_2}. \qquad (12.46)$$

Если температуры T_1 и T_2 различаются не слишком сильно, т.е. $T_1 \approx T_2$, то $\ln T_1 / T_2 \approx 0$ и уравнение (12.46) приобретает следующий вид:

$$\varepsilon = 2k + \frac{\varphi_2}{T_2}. \qquad (12.47)$$

Оценим порядок величины ε. Постоянная Больцмана $k = 8{,}62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, работа выхода φ_2 составляет обычно 1—2 эВ, а порядок величины T_2 — около 1000 К. Следовательно, $\varepsilon \approx 10^{-3}$ эВ/К $= 10^3$ мкВ/К, что по порядку величины близко к лучшим термоэлектрическим парам.

Термический КПД термоэлектронного преобразователя подсчитывается по обычному выражению

$$\eta_т = \frac{L}{Q_1},$$

где L — электроэнергия, отданная внешнему потребителю, а Q_1 — теплота, подведенная от горячего источника к катоду.

Если вместо L в это соотношение подставить мощность ТЭП, определяемую уравнением (12.43), то под Q_1 следует понимать количество теплоты, подведенной к катоду в единицу времени.

[1] Катод, анод и разделяющий их вакуумный промежуток можно рассматривать как один термоэлектрод, а остальную цепь ТЭП — как другой термоэлектрод; эти два термоэлектрода образуют термоэлектрическую цепь. Поскольку спаи термоэлектрической цепи находятся при разных температурах, в цепи возникает термоЭДС, для учета которой в правую часть уравнения (12.46) нужно ввести еще одно слагаемое — термоэлектрический коэффициент α. Влияние α в уравнении (12.46) невелико, однако при строгих расчетах эту величину нельзя не учитывать.

Величина Q_1 складывается из следующих составляющих: теплоты Q_1^j, затрачиваемой на обеспечение эмиссии электронов с поверхности катода (т.е. на «испарение» электронов); теплоты $Q_{изл}$, передаваемой излучением от катода к аноду (вследствие того, что температура катода T_1 всегда выше температуры анода T_2) [1].

Подсчитав значения I, V_a, Q_1^j и $Q_{изл}$, можно вычислить термический КПД термоэлектронного преобразователя.

К вопросу определения термического КПД термоэлектронного преобразователя можно подойти и другим путем, используя введенное в § 12.1 для термоэлектрогенераторов понятие комплекса z, которым мы характеризовали свойства термоэлектродных материалов.

Можно показать[2], что выражение для термического КПД термоэлектронного преобразователя может быть представлено в следующем виде:

$$\eta_т = \eta_т^К \frac{\sqrt{1 + z^* T_1} - 1}{\sqrt{1 + z^* T_1} + 1}; \qquad (12.48)$$

внешне это уравнение сходно с приближенным уравнением (12.36) для термического КПД термоэлектрического генератора. Разница между ними в том, что понимается под z^*. Значение z^* для термоэлектрогенератора определяется уравнением (12.33). Применительно же к термоэлектронному преобразователю комплекс z^*, характеризующий свойства материалов катода и анода, выражается следующим образом:

$$z^* = \frac{\varepsilon^2}{2k^2 T_1 + \dfrac{4k\Sigma a T_1^4}{j_0}}; \qquad (12.49)$$

здесь ε — «термоэлектронный аналог» α, определяемый уравнением (12.46); k — постоянная Больцмана; Σ — площадь катода; j_0 — определяемая уравнением (12.39) плотность тока, соответствующего случаю $V_a = 0$ (т.е. максимально возможному при данной температуре ток эмиссии от катода к аноду); a — константа уравнения Стефана—Больцмана для температурной зависимости плотности энергии излучения абсолютно черного тела [$a = 5{,}69 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м$^2 \cdot$ К^4)].

Комплекс z для материалов термоэлектронных преобразователей имеет примерно тот же порядок величины, что и z для лучших полупроводниковых термоэлектродных пар. На рис. 12.8 приведен график зависимости z от температуры для уже упоминавшегося нами в § 12.1 соединения PbTe — одного из наилучших полупроводниковых термоэлектродных материалов — до температуры 1000 К, а выше 1000 К — для активированного вольфрама как материала для катода ТЭП. Как видно из этого графика, значение z для активированного вольфрама в ТЭП выше, чем для PbTe в термоэлектрогенераторе. Из графика видно также, что в соответствии с уравнением (12.49) величина z заметно растет с повышением температуры вследствие быстрого роста j_0 с температурой — см. уравнение (12.41).

[1] Вместо потерь теплоты вследствие теплопроводности, имеющих место в термоэлектрогенераторах, в ТЭП основные потери теплоты (необратимый теплоперенос от горячего источника к холодному) обусловлены излучением.

[2] Мы опускаем здесь громоздкие выкладки.

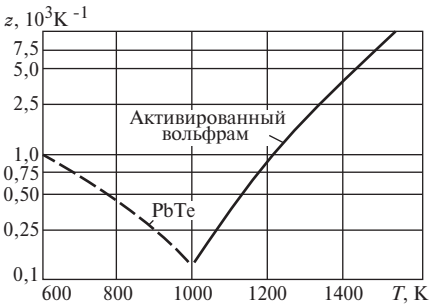


Рис. 12.8

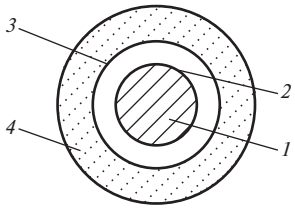


Рис. 12.9

Термоэлектронные преобразователи в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей в связи с развитием техники высокотемпературных ядерных реакторов. Дело в том, что наиболее подходящим горячим источником теплоты для ТЭП могут явиться тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Схема термоэлектронного преобразователя, собранного на тепловыделяющем элементе ядерного реактора, изображена на рис. 12.9. На тепловыделяющем элементе *1*, содержащем делящееся вещество, размещен катод *2* ТЭП. Он окружен анодом *3*, отделенным от катода промежутком, заполненным парами цезия. Анод охлаждается снаружи теплоносителем, протекающим в кольцевом зазоре *4*. Поскольку эмиссия возрастает с температурой очень быстро, нет необходимости делать разность $(T_1 - T_2)$ слишком большой: если температура анода T_2 меньше температуры катода T_1 хотя бы на 200 °С, то уже в этом случае ток j_a пренебрежимо мал. Это позволяет поддерживать температуру анода на достаточно высоком уровне. Тем самым теплоноситель, циркулирующий в кольцевом зазоре *4*, отводит теплоту достаточно высокого температурного потенциала, которую затем в свою очередь можно преобразовать в работу (например, в цикле паротурбинной теплосиловой установки).

Создание ТЭП сопряжено с большими техническими трудностями. Однако есть основания ожидать значительного прогресса в деле создания ТЭП, являющихся наряду с термоэлектрогенераторами удобными автономными источниками энергии для «малой энергетики».

12.3. Цикл МГД-установки

Во второй половине XX столетия в связи с прогрессом в разработках методов получения низкотемпературной плазмы и высокотемпературных конструкционных материалов возник интерес к тепловым установкам с магнитогидродинамическими (МГД) генераторами. В ряде стран были развернуты интенсивные исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию МГД-генераторов для тепловых электростанций.

Отнесение МГД-генераторов к устройствам прямого преобразования теплоты в электроэнергию является в известной степени условным. В самом деле, в этих генераторах теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, расходуется на нагрев рабочего тела, рабочее тело расширяется в сопле, приобретая значительную кинетическую энергию, и только затем эта кинетическая энергия, а также энтальпия рабочего тела преобразуются в канале МГД-генератора в электроэнергию, тогда как в термоэлектрических установках и в ТЭП промежуточные стадии нагрева и ускорения рабочего тела отсутствуют. В этой связи МГД-генераторы правильнее называть устройствами безмашинного пре-

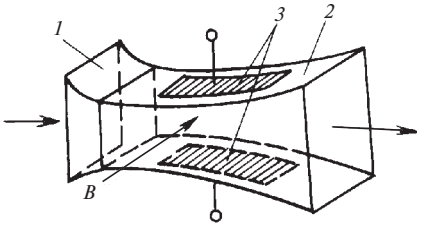


Рис. 12.10

образования теплоты в электроэнергию, подчеркивая этим то обстоятельство, что в отличие от обычных турбогенераторов в МГД-генераторах отсутствуют движущиеся части. Это отличие является принципиальным преимуществом МГД-генератора, обеспечивающим, как будет показано ниже, его большую эффективность.

На рис. 12.10 представлена схема МГД-генератора, принцип действия которого состоит в следующем. Газ, служащий рабочим телом, совместно с небольшим количеством легко ионизирующейся добавки (щелочными металлами, например калием или цезием), нагревается за счет подвода теплоты от горячего источника до столь высоких температур, что частично ионизируется, т.е. переходит в плазменное состояние. В этом состоянии он представляет собой смесь свободных электронов с электрически нейтральными атомами и ионами, т.е. является электропроводящей средой [1)]. Затем этот газ расширяется в сопле *1*, где приобретает весьма высокую скорость (порядка 1000 м/с), и поступает в канал *2* МГД-генератора. Канал МГД-генератора находится в магнитном поле *B* (это магнитное поле создается с помощью специальной магнитной системы), силовые линии которого перпендикулярны направлению скорости потока. Как известно из электродинамики, при пересечении проводником силовых линий магнитного поля в этом проводнике возникает ЭДС (в частности, в обычном электрогенераторе ЭДС в обмотке ротора возникает при пересечении проводниками обмотки ротора силовых линий магнитного поля, образуемого электромагнитом статора). Поскольку частично ионизированный газ является электропроводящей средой, при движении этого газа в магнитном поле также возникают ЭДС и электрический ток; этот ток течет в направлении, перпендикулярном плоскости, проходящей через векторы скорости газа и индукции магнитного поля. Таким образом, в рабочем объеме МГД-генератора генерируется электроэнергия, отводимая с электродов *3*, подключаемых к потребителю электроэнергии.

Удельная мощность, вырабатываемая МГД-генератором, пропорциональна величине σw^2, где σ — электропроводность рабочего тела; w — скорость рабочего тела в канале МГД-генератора.

> Генератор, изображенный на рис. 12.10, называют линейным кондукционным МГД-генератором. Существуют и другие типы генераторов, например индукционные генераторы переменного тока, однако с точки зрения термодинамического анализа различия в схемах собственно МГД-генераторов несущественны, как несущественны и детали конструкции генераторов, во многом отличающиеся от приближенной принципиальной схемы, представленной на рис. 12.10.

В МГД-генераторе в электроэнергию преобразуется энергия потока плазмы, движущейся в канале генератора (подобно тому как в турбогенераторе в электроэнергию преобразуется кинетическая энергия вращения ротора). Так, в МГД-генераторе простейшего типа рабочее тело, адиабатно расширяясь от состояния *1* до состояния *2*, производит электроэнергию, отводи-

[1)] Термодинамическое рассмотрение процесса ионизации приведено ниже, в § 15.3. Электропроводность газа в канале МГД-генератора составляет обычно $\sigma \approx 0{,}1$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

мую с электродов генератора, количество которой равно, как обычно, разности энтальпий рабочего тела:

$$l_г = h_1 - h_2, \tag{12.50}$$

где $l_г$ — работа, произведенная в МГД-генераторе.

Основное преимущество МГД-генератора состоит в том, что он позволяет более эффективно по сравнению с газотурбинными и паротурбинными установками использовать теплоту высокого температурного потенциала, выделяющуюся при сгорании топлива (химического или ядерного). В самом деле, отсутствие в МГД-генераторе движущихся частей, подобных лопаткам турбины, испытывающим помимо термических огромные механические напряжения, позволяет резко повысить температуру используемого в МГД-генераторе рабочего тела. Температура газа на входе в МГД-генератор, работающий на продуктах сгорания органических топлив, может достигать 2500—2600 °С по сравнению с максимальной температурой 650 °С в паровых и до 1500 °С в газовых турбинах. Таким образом, верхняя температура рабочего тела в МГД-генераторе соответствует температуре горячего источника теплоты; благодаря этому резко снижаются потери, обусловленные необратимостью процесса передачи теплоты от горячего источника к рабочему телу и значительно возрастает термический КПД теплосиловой установки. Если учесть при этом, что МГД-генератор имеет мало ограничений по сосредоточению больших мощностей в одном агрегате (причем, как показывает детальный анализ, КПД генератора растет с увеличением мощности), то становится очевидной перспективность теплосиловых установок с МГД-генераторами для большой энергетики.

Теплосиловые энергетические установки с МГД-генератором могут выполняться по двум схемам — по схеме открытого цикла и по схеме замкнутого цикла.

Схема МГД-установки, работающей по открытому циклу, представлена на рис. 12.11.

Атмосферный воздух сжимается компрессором *1* до давления p_1 и подается в камеру сгорания *2*. В эту же камеру сгорания подается топливо. Сгорание в камере происходит при постоянном давлении p_1 = const. Из камеры сгорания горячие продукты сгорания поступают в МГД-генератор *3*. Перед МГД-генератором в поток рабочего тела вводится упоминавшаяся выше ионизирующая добавка. В МГД-генераторе рабочее тело — ионизированные продукты сгорания — адиабатно расширяется от состояния с давлением p_1 и температурой T_1 на входе до состояния с давлением p_2 и температурой T_2 на выходе, совершая при этом техническую работу (производя электроэнергию). Продукты сгорания,

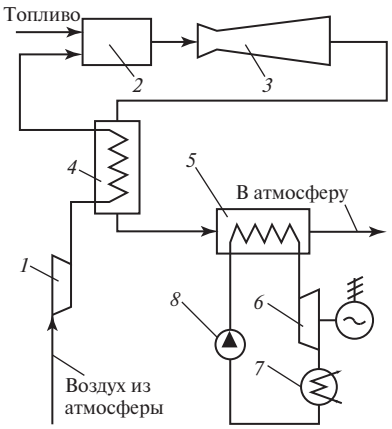


Рис. 12.11

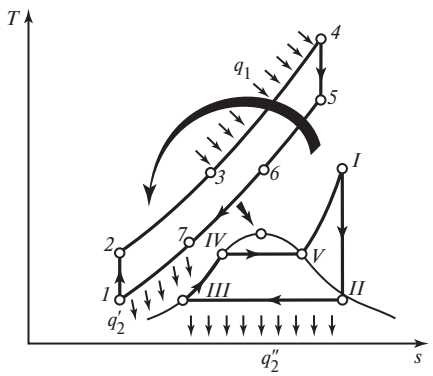


Рис. 12.12

выходящие из МГД-генератора и имеющие весьма высокую температуру, превышающую 2000 °С, поступают в регенеративный теплообменник — воздухоподогреватель *4*, где они охлаждаются, подогревая воздух, подаваемый в камеру сгорания. Продукты сгорания, выходящие из воздухоподогревателя, имеют еще высокую температуру. Естественно, необходимо эффективно использовать теплоту высокого температурного потенциала. Одним из решений является использование второго, нижнего теплосилового цикла — пароводяного. После воздухоподогревателя продукты сгорания поступают в парогенератор *5*, где они отдают теплоту воде, циркулирующей в пароводяном контуре установки. Пар, полученный в этом парогенераторе, поступает в паровую турбину *6*, где, расширяясь, производит работу. Затем пар конденсируется в конденсаторе *7*, и далее насосом *8* вода направляется снова в парогенератор *5*.

Продукты сгорания охлаждаются в парогенераторе *5* примерно до 150 °С. После парогенератора они выбрасываются в атмосферу.

Установка, выполненная по рассмотренной схеме, представляет собой по существу еще одну разновидность бинарных теплосиловых установок, рассмотренных в § 11.6 и 11.7.

Цикл МГД-установки, работающей по открытой схеме, изображен в *T*,*s*-диаграмме на рис. 12.12. Здесь *1-2-3-4-5-6-7-1* — МГД-ступень цикла, а *I-II-III-IV-V-I* — пароводяная ступень цикла. В этой диаграмме *1-2* — процесс адиабатного сжатия в компрессоре [1)] от давления p_2 до давления p_1; *2-3-4* — изобара подвода теплоты в цикле $p_1 = \text{const}$ (здесь *2-3* — подвод теплоты в регенеративном воздухоподогревателе, а *3-4* — подвод теплоты в камере сгорания); *4-5* — адиабатный процесс расширения с производством работы в МГД-генераторе; *5-6-7-1* — изобарный ($p_2 = \text{const}$) процесс отвода теплоты в цикле; *5-6* — отдача теплоты воздуху в регенеративном теплообменнике *4*; *6-7* — отдача теплоты воде в парогенераторе *5*; *7-1* — отвод теплоты к холодному источнику (с продуктами сгорания, выбрасываемыми в атмосферу).

В нижней ступени *I-II* — адиабатное расширение пара с отдачей внешней работы в турбине; *II-III* — изобарный ($p_{II} = \text{const}$) процесс отвода теплоты в конденсаторе; *III-IV-V-I* — изобарный ($p_I = \text{const}$) процесс подвода теплоты в парогенераторе.

Как и в случаях бинарных циклов, рассмотренных в гл. 11, здесь циклы *1-2-3-4-5-6-7-1* и *I-II-III-IV-V-I* построены для различных количеств рабочего тела — пароводяной цикл для 1 кг воды, а собственно МГД-цикл — для m кг рабочего тела; кратность расхода рабочего тела МГД-контура по отношению к расходу воды определяется следующим образом.

На нагрев рабочего тела нижней ступени цикла расходуется теплота, отводимая на участке *6-7* изобары $p_2 = \text{const}$ верхней ступени цикла. Следовательно, можно записать:

$$m(h_6 - h_7) = h_I - h_{III}; \tag{12.51}$$

индексы соответствуют обозначениям состояний в *T*, *s*-диаграмме на рис. 12.12. Здесь m — отношение расхода рабочего тела в собственно МГД-цикле (верхняя ступень цикла) к расходу воды в нижней ступени цикла. Отсюда

$$m = \frac{h_I - h_{III}}{h_6 - h_7}, \tag{12.51а}$$

[1)] В действительности сжатие в компрессоре происходит не адиабатно, а с отводом теплоты. Иногда применяется двух- или даже трехступенчатое сжатие воздуха с промежуточным водяным охлаждением. На рис. 12.12 процесс сжатия изображен адиабатным одноступенчатым.

или, точнее,

$$m = \frac{h_{\text{I}} - h_{\text{III}}}{h_6 - h_7} \frac{1}{\eta_{\text{т.п}}}, \qquad (12.51\text{б})$$

где $\eta_{\text{т.п}}$ — КПД парогенератора *5*, учитывающий неизбежные потери в этом теплообменнике.

Термический КПД этого цикла определяется соотношением, аналогичным уравнению (11.91) для $\eta_{\text{т}}$ бинарного цикла МГД-установки:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{МГДу}} = \frac{m l^{\text{МГД}} + l^{\text{в}}}{m q_1}, \qquad (12.52)$$

где $l^{\text{МГД}}$ и $l^{\text{в}}$ — работа, производимая соответственно в МГД-цикле и в паротурбинном цикле; q_1 — теплота, подводимая к 1 кг рабочего тела МГД-цикла.

Применительно к открытому циклу, изображенному в T, s-диаграмме на рис. 12.12, уравнение (12.52) записывается следующим образом:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{МГДу, откр}} = \frac{m(h_4 - h_5 - h_2 + h_1) + (h_{\text{I}} - h_{\text{II}})}{m(h_4 - h_3)}; \qquad (12.53)$$

индексы соответствуют обозначениям состояний в T, s-диаграмме на рис. 12.12.

> У читателя может возникнуть вопрос: почему мы не считаем рабочее тело МГД-цикла идеальным газом с постоянной теплоемкостью подобно тому, как это делалось при рассмотрении теплосиловых газовых циклов? Дело в том, что при тех температурах, которые имеют место в камере сгорания МГД-установки (до 2500—2600 °С), происходит интенсивная диссоциация продуктов сгорания, в результате чего (как будет показано в гл. 15) их теплоемкость сильно изменяется с изменением температуры; поэтому предположение о том, что в изобарном процессе нагрева в камере сгорания МГД-установки c_p = const, может привести к существенным ошибкам в расчете. Иначе обстоит дело в рассматриваемых ниже МГД-установках замкнутого цикла, в которых в качестве рабочих тел используются инертные газы (аргон, гелий); поскольку инертные газы находятся в атомарном состоянии, их в первом приближении можно считать идеальными газами с постоянной теплоемкостью и в МГД-цикле.

Как видно из T, s-диаграммы на рис. 12.12, верхняя часть цикла МГД-установки, работающей по открытой схеме, аналогична циклу газотурбинной установки со сгоранием при p = const и с регенерацией при адиабатном сжатии воздуха, рассмотренному в § 10.2.

Для МГД-установок, которые должны работать по открытому циклу, принимаются обычно такие параметры рабочего тела: верхнее давление цикла примерно такое же, как в газотурбинных циклах, $p_1 \approx 0{,}5 \div 1$ МПа (т.е. $5 \div 10$ кгс/см^2); давление за соплом, в канале МГД-генератора, определяется в процессе оптимизации, а давление на выходе из МГД-генератора обычно близко к атмосферному, что удобно с чисто технической точки зрения, p_2 = 98 кПа (1 кгс/см^2); в компрессоре сжимается воздух, отбираемый из окружающей среды, $T_1 \approx 20$ °С; температура на выходе из компрессора однозначно определяется значениями p_1, p_2 и T_1; температура подогрева воздуха $T_3 \approx 1500 \div 2000$ °С [1)]; температура в камере сгорания МГД-установки значительно выше температуры в топке парового котла, $T_4 \approx$

[1)] Из-за технических сложностей получения столь высоких температур подогрева воздуха в настоящее время в экспериментальных МГД-установках ограничиваются подогревом воздуха до 1200—1500 °С, обеспечивая требуемые температуры в камере сгорания путем обогащения воздуха кислородом.

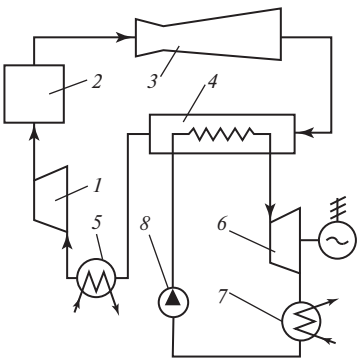


Рис. 12.13

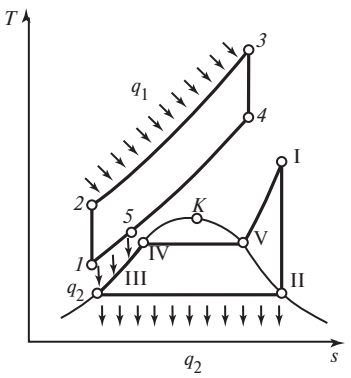


Рис. 12.14

$\approx 2500 \div 2600$ °С, это достигается за счет значительного предварительного подогрева воздуха в регенеративном воздухоподогревателе; $T_5 \approx 2100 \div 2200$ °С — эта температура однозначно определяется значениями p_1, p_2 и T_4; $T_6 \approx 1700 \div 1800$ °С — эта температура определяется степенью регенеративного подогрева воздуха; температура газов на выходе из парогенератора $T_7 \approx 150$ °С.

Как показывает анализ, при этих параметрах верхней ступени цикла параметры нижней (пароводяной) ступени цикла целесообразно выбрать следующими: $p_1 = 24\,500$ кПа, $T_1 = 570$ °С, $p_{II} = 4$ кПа. Эти параметры являются стандартными для крупных паросиловых установок.

Термический КПД цикла МГД-установки при этих параметрах рабочего тела, подсчитанный по уравнению (12.53), составляет примерно $\eta_т = 0{,}7$. Эта величина выше соответствующего КПД лучших существующих паротурбинных и газотурбинных установок.

На рис. 12.13 изображена схема МГД-установки, работающей по замкнутому циклу. В этой установке, в отличие от установки открытого цикла, рабочее тело сохраняется в контуре неизменным. Это позволяет использовать в качестве рабочего тела любой газ, наиболее подходящий по своим физическим свойствам, а не только воздух и продукты сгорания — единственно возможное рабочее тело в установках открытого цикла. В качестве горячего источника теплоты в замкнутом цикле может быть использован ядерный реактор. На рис. 12.13 изображена схема МГД-установки с ядерным реактором.

Рабочее тело, сжимаемое компрессором *1* от давления p_2 до давления p_1, подается в ядерный реактор *2*, где нагревается от температуры T_2 до температуры T_3. Рабочее тело поступает в МГД-генератор *3*, в котором, совершая работу, адиабатно расширяется от давления p_1 до давления p_2. Затем, как и в открытом цикле, рабочее тело поступает в парогенератор *4*, где передает теплоту воде — рабочему телу пароводяного контура. Ввиду того что температура газа на выходе из парогенератора *4* обычно все-таки несколько высока для газа, подаваемого в компрессор, этот газ дополнительно охлаждают в водяном теплообменнике *5*. Элементы пароводяного контура, изображенного на рис. 12.13, те же, что и на рис. 12.11 (*6* — турбогенератор, *7* — конденсатор, *8* — насос).

Цикл МГД-установки, работающей по замкнутой схеме, изображен в *T*, *s*-диаграмме на рис. 12.14.

Обозначения в нижней, пароводяной, ступени цикла — те же, что и на рис. 12.12. Что же касается верхней ступени цикла, то здесь *1-2* — адиабатное сжатие в компрессоре; *2-3* — изобарный (p_1 = const) процесс подвода теплоты; *3-4* — адиабатное расширение с отдачей работы в МГД-генераторе; *4-5-1* — изобарный (p_2 = const) процесс отвода теплоты (*4-5* — отвод теплоты к пароводяной ступени, *5-1* — отвод теплоты в водяном теплообменнике). Отношение расхода рабочего тела в собственно МГД-цикле к расходу воды в нижней ступени цикла (m) определяется соотношением, аналогичным (12.51б):

$$m = \frac{h_{\text{I}} - h_{\text{III}}}{h_4 - h_5} \frac{1}{\eta_{\text{т.п}}}, \tag{12.54}$$

а термический КПД МГД-установки замкнутого цикла в соответствии с уравнением (12.52) равен:

$$\eta_{\text{т}}^{\text{МГДу, замк}} = \frac{m(h_3 - h_4 - h_2 + h_1) + (h_{\text{I}} - h_{\text{II}})}{m(h_3 - h_2)}; \tag{12.55}$$

разумеется, это соотношение аналогично уравнению (12.53) для открытого цикла; индексы соответствуют обозначениям состояний в T, s-диаграмме на рис. 12.14.

В соответствии со сказанным выше инертный газ, используемый в качестве рабочего тела МГД-цикла установки, выполненной по замкнутой схеме, можно в первом приближении считать идеальным газом с постоянной теплоемкостью. Тогда в уравнении (12.55) можно принять:

$$h_3 - h_2 = c_p(T_3 - T_2) \tag{12.56}$$

и

$$h_3 - h_4 = \frac{k}{k-1} p_1 v_3 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right], \tag{12.57}$$

где k — показатель адиабаты. Уравнение (12.57) получено из уравнений (8.8) и (8.28) в предположении, что скорость газа на входе в сопло w_1 пренебрежимо мала по сравнению со скоростью на выходе из сопла.

Следует заметить, что в качестве рабочего тела МГД-установки, работающей по замкнутому циклу, удобнее всего использовать аргон или гелий. Эти газы обладают замечательным качеством — при более низких, чем в случае использования продуктов сгорания, температурах они с соответствующими добавками цезия или калия дают возможность иметь бóльшую электропроводность по сравнению с электропроводностью продуктов сгорания. Так, при использовании гелия с добавкой паров цезия в качестве верхней температуры T_3 можно выбрать температуру 2000 °С; при этом электропроводность будет такой же, как и для продуктов сгорания при 2500 °С [1)]. Это обстоятельство упрощает задачу создания МГД-генератора с применением современных высокотемпературных конструкционных материалов.

Термический КПД МГД-установки, работающей по замкнутому циклу, определяемый уравнением (12.55), может составлять около 0,65.

Таким образом, замкнутая схема МГД-установки, так же как и открытая, обеспечивает высокое значение термического КПД.

[1)] Здесь и всюду далее речь идет о результатах, полученных при использовании термодинамически равновесной плазмы, т.е. плазмы, у которой электроны, ионы и атомы находятся в термодинамическом равновесии.

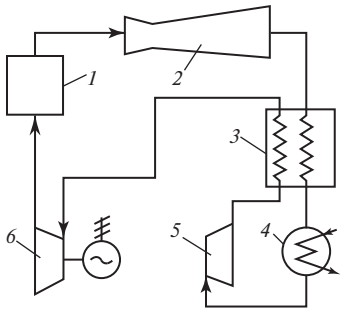


Рис. 12.15

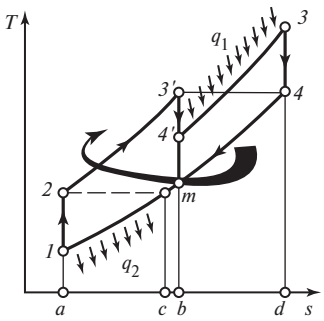


Рис. 12.16

На рис. 12.15 представлена другая схема МГД-установки, работающей по замкнутому циклу. Отличие этой установки от рассмотренной выше состоит в том, что она выполнена не по бинарной схеме, а по схеме, в которой последовательно включены МГД-генератор и газовая турбина. В этой схеме газ под давлением p_1 подается в ядерный реактор *1*, где к нему подводится теплота q_1. Затем газ направляется в МГД-генератор *2*, где он, адиабатно расширяясь до давления p_2, производит электроэнергию. По выходе из МГД-генератора газ направляется в регенеративный теплообменник *3*, а затем поступает в водяной охладитель *4*, где от него отводится теплота. После охладителя газ сжимается компрессором *5* до давления $p_3 > p_1$ и поступает в регенеративный теплообменник *3*, где нагревается за счет теплоты, отдаваемой газом, вышедшим из МГД-генератора. После этого горячий газ под давлением p_3 поступает на вход газовой турбины *6*. Адиабатно расширяясь в газовой турбине от давления p_3 до давления p_1, газ производит работу. Затем газ поступает в ядерный реактор.

Цикл этой установки в *T*, *s*-диаграмме изображен на рис. 12.16. Здесь *1-2* — адиабатное сжатие в компрессоре от давления p_2 до давления p_3; *2-3′* — изобарный (p_3 = = const) нагрев газа в регенеративном теплообменнике; *3′-4′* — работа в газовой турбине; *4′-3* — изобарный (p_1 = const) подвод теплоты q_1 в реакторе; *3-4* — работа в МГД-генераторе; *4-m-1* — изобара (p_2 = const) отвода теплоты: *4-m* — отбор теплоты в регенеративном теплообменнике (очевидно, что площадь *a-2-3′-b-a* равна площади *c-m-4-d-c*); *m-1* — отвод теплоты q_2 в водяном охладителе.

В ряде случаев эта схема, также обеспечивающая высокий эффективный КПД установки, оказывается более предпочтительной.

За последние десятилетия был создан ряд МГД-установок, способных работать в импульсном режиме (с длительностью импульса несколько десятков секунд). Что же касается МГД-установок для тепловых электростанций, то сроки их создания будут определяться прогрессом в развитии методов повышения электрофизических характеристик низкотемпературной плазмы, а также прогрессом в разработке высокотемпературных конструкционных материалов с длительным ресурсом работы и в создании магнитных систем (со сверхпроводящей обмоткой) для МГД-генератора.

Наряду с МГД-генераторами, в которых в качестве электропроводящей среды используется частично ионизированный газ, рассматриваются схемы МГД-установок, рабочим телом которых являются жидкие металлы (обычно это щелочные металлы, такие как натрий и некоторые другие). Значительно более высокая электропроводность жидкого металла (на 4-5 порядков выше, чем частично ионизированного газа) позволяет получить большие мощности при относительно невысоких скоростях движения жидкого металла в МГД-генераторе. Температура жидкого металла на входе

в такой генератор с точки зрения эффективности работы самого генератора может быть и низкой, лишь немного превышающей температуру плавления металла. Для ускорения рабочего тела на входе в МГД-генератор часто предлагают использовать инжектор, работающий на паре того или другого жидкого металла.

Коэффициент полезного действия жидкометаллических МГД-установок заметно ниже, чем плазменных, в первую очередь вследствие малой экономичности способа ускорения жидких металлов, например с помощью инжектора, однако компактность установки за счет значительно бóльших удельных мощностей и применение для обеспечения циркуляции рабочего тела устройства, не имеющего движущихся частей (электромагнитного насоса вместо громоздкого компрессора), делают жидкометаллические МГД-установки привлекательными в ряде случаев (например, в качестве транспортных энергетических установок).

Глава тринадцатая

ХОЛОДИЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ

13.1. Обратные тепловые циклы и процессы. Холодильные установки

Охлаждение тел до температуры ниже температуры окружающей среды осуществляется с помощью холодильных установок, работающих по обратному тепловому циклу (рис. 13.1).

Понятие об обратном цикле было введено ранее, в гл. 2 и 3. Напомним, что обратным называют цикл, в котором работа сжатия превышает работу расширения и за счет подведенной работы теплота передается от холодного источника к горячему.

Условимся в дальнейшем при анализе холодильных циклов применять те же обозначения, что и для тепловых двигателей; теплоту, отбираемую из холодного источника, будем обозначать Q_2, теплоту, отдаваемую горячему источнику, Q_1, а работу, подводимую в цикле, $L_ц$ (соответственно на 1 кг рабочего тела q_2, q_1 и $l_ц$).

Очевидно, что

$$q_1 = q_2 + l_ц, \tag{13.1}$$

т.е. горячему источнику в обратном процессе передается теплота, равная сумме теплоты q_2, отбираемой из холодного источника, и теплоты, эквивалентной подводимой в цикле работе $l_ц$.

Если между двумя источниками теплоты — горячим и холодным — одновременно одна машина осуществляет прямой цикл, а другая — обратный, то в том случае, если все процессы в обеих машинах происходят обратимо, работа $L_ц$, производимая в прямом цикле при переходе теплоты из горячего источника к холодному, будет равна работе, затрачиваемой в обратном цикле для осуществления процесса переноса теплоты из холодного источника к горячему. Если же процессы в этих машинах сопровождаются необратимыми потерями, то работа, производимая в прямом цикле при отборе из горячего источника теплоты q_1, будет меньше работы, которую необходимо затратить в обратном цикле для того, чтобы передать такое же количество теплоты q_1 горячему источнику.

Подобно теплосиловой установке холодильная установка включает в себя устройство для сжатия рабочего тела (компрессор или насос) и устройство, в котором происходит расширение рабочего тела (рабочие тела холодильных установок называют хладагентами); расширение рабочего тела может происходить с совершением полезной работы (в поршневой машине или турбомашине) и без совершения ее, т.е. принципиально необратимо (посредством дросселирования)[1)]. Машины, применяемые в холодильных установках для охлаждения рабочего тела (хладагента) в процессе его расширения с совершением работы, называют детандерами. Из рассмотрения T, s-диаграммы следует, что при расширении от давления p_1 до давления p_2 наибольшее понижение температуры будет достигнуто в том случае, когда расширение происходит по

[1)] Применение принципиально необратимого способа расширения рабочего тела (без отдачи полезной работы) коренным образом отличает схему холодильной установки от схемы теплосиловой установки, где необратимость играет лишь сопутствующую и отрицательную роль.

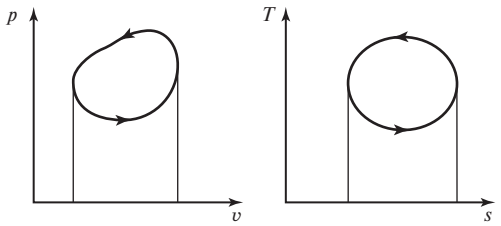


Рис. 13.1

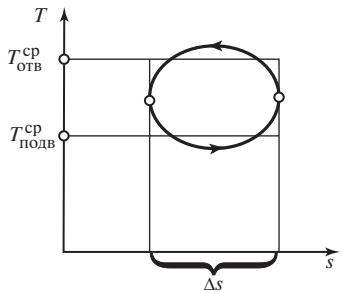


Рис. 13.2

изоэнтропе. Поэтому детандеры снабжаются тщательной теплоизоляцией, с тем чтобы процесс расширения был по возможности близок к адиабатному. Детандеры подразделяются на поршневые и турбинные (турбодетандеры). Принципиальная схема поршневого детандера сходна со схемой поршневого двигателя, а схема турбодетандера — со схемой турбины.

Для характеристики эффективности цикла холодильной установки применяется так называемый холодильный коэффициент ε, определяемый следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{q_1}{l_ц}. \tag{13.2}$$

или с учетом (13.1)

$$\varepsilon = \frac{q_2}{q_1 - q_2}. \tag{13.2а}$$

Если воспользоваться введенным в гл. 9 понятием о средних температурах подвода и отвода теплоты в цикле, то можно записать:

$$q_2 = T^{ср}_{подв}\Delta s; \qquad q_1 = T^{ср}_{отв}\Delta s;$$

здесь $T^{ср}_{подв}$ — средняя температура подвода теплоты к хладагенту от холодного источника; $T^{ср}_{отв}$ — средняя температура отвода теплоты от хладагента к горячему источнику: Δs — изменение энтропии между крайними точками цикла (рис. 13.2). С учетом этих соотношений уравнение (13.2а) может быть представлено в виде

$$\varepsilon = \frac{T^{ср}_{подв}}{T^{ср}_{отв} - T^{ср}_{подв}}. \tag{13.3}$$

Чем выше значение ε, тем более эффективен цикл холодильной установки: чем выше ε, тем меньшую работу $l_ц$ нужно затратить, чтобы отвести от охлаждаемого тела (холодный источник) одно и то же количество теплоты q_2. Подобно термическому КПД, понятие холодильного коэффициента мы будем применять для анализа лишь обратимых холодильных циклов.

Для холодильных циклов, не использующих существенно необратимых процессов, таких как дросселирование, нетрудно найти соотношение, связывающее термический КПД $\eta_т$, являющийся характеристикой прямого теплового цикла, с холодильным

коэффициентом ε, характеризующим обратный тепловой цикл: заменяя в уравнении (13.2) $l_ц$ с помощью соотношения

$$l_ц = q_1 \eta_т,$$

а q_2/q_1 — с помощью соотношения

$$\eta_т = 1 - \frac{q_2}{q_1},$$

получаем:

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta_т} - 1. \qquad (13.4)$$

Одной из основных характеристик теплосиловых установок является мощность установки. Холодильные установки характеризуются *холодопроизводительностью — количеством теплоты, отбираемой от охлаждаемого объекта в единицу времени.* Обычно холодопроизводительность измеряется в кДж/ч (или в Вт).

В гл. 3 был рассмотрен цикл идеальной холодильной установки, в которой осуществляется обратный обратимый цикл Карно. В этом цикле, осуществляемом между горячим источником с температурой $T_{гор.\ ист}$ и холодным источником с температурой $T_{хол.\ ист}$, сжатый хладагент (газ или пар), состояние которого на T, s-диаграмме (рис. 13.3) изображается точкой *1*, обратимо расширяется по адиабате *1-2*, производя работу (например, перемещая поршень). Температура хладагента в процессе адиабатного расширения понижается от T_1 до T_2. Адиабатное расширение хладагента производится до тех пор, пока его температура не станет равна величине T_2, которая на бесконечно малую величину dT меньше, чем температура $T_{хол.\ ист}$:

$$T_2 = T_{хол.\ ист} - dT.$$

Затем осуществляется изотермическое расширение хладагента (по изотерме T_2 = const) *2-3*, в процессе которого к хладагенту подводится от холодного источника теплота

$$q_2 = T_2(s_3 - s_2). \qquad (13.5)$$

По достижении точки *3* осуществляется адиабатное сжатие хладагента от температуры T_2 до температуры T_1. Температура T_1 определяется соотношением

$$T_1 = T_{гор.\ ист} + dT.$$

Затем осуществляется изотермический (T_1 = const) процесс отвода теплоты от хладагента к верхнему источнику теплоты:

$$q_1 = T_1(s_4 - s_1). \qquad (13.6)$$

За счет отвода теплоты удельный объем хладагента уменьшается, и хладагент возвращается в исходное состояние *1*. Цикл замыкается.

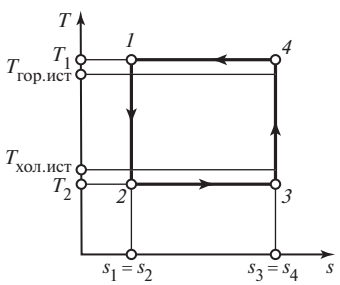


Рис. 13.3

С учетом того, что $s_1 = s_2$ и $s_3 = s_4$, из уравнений (13.5) и (13.6) получаем:

$$l_ц = q_1 - q_2 = (T_1 - T_2)(s_3 - s_2); \qquad (13.7)$$

далее с учетом соотношений (13.4) и (13.7) из (13.2) получаем для обратного холодильного цикла Карно:

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \qquad (13.8)$$

Нетрудно показать (применяя методы, использованные в гл. 3 для анализа циклов тепловых двигателей), что обратимый холодильный цикл Карно является наиболее эффективным из всех холодильных циклов, осуществляемых в заданном интервале постоянных температур.

Естественно, что, так же как и в случае теплосиловых циклов, циклы реальных холодильных установок отличаются от цикла Карно. Циклы холодильных установок, осуществляемые по различным схемам, будут рассмотрены ниже.

Анализ потерь, обусловленных необратимостью реальных циклов холодильных установок [1)], может быть выполнен методами, подробно рассмотренными в гл. 9 и § 11.3.

Холодильные установки по виду хладагентов делятся на две основные группы:

1) газовые (в частности, воздушные) холодильные установки, в которых хладагент — воздух — находится в состоянии, далеком от линии насыщения;

2) паровые холодильные установки, в которых в качестве хладагентов используются пары различных веществ.

Паровые холодильные установки подразделяются на парокомпрессионные, пароэжекторные и абсорбционные.

Отдельную группу составляют термоэлектрические холодильные установки, принцип действия которых основан на использовании уже рассматривавшегося нами эффекта Пельтье, а также установки, основанные на термомагнитном эффекте Эттингсхаузена. В холодильных установках этого типа хладагент отсутствует. (Холодильные установки, работающие при температурах ниже 120 К, принято называть криогенными установками.)

К холодильным установкам относятся и устройства для получения предельно низких температур методом, например, адиабатного размагничивания парамагнитных солей.

Рассмотрим циклы холодильных установок основных типов.

13.2. Цикл воздушной холодильной установки

Воздушная холодильная установка была одним из первых типов холодильных установок, примененных на практике.

Схема воздушной холодильной установки представлена на рис. 13.4. Хладагент (воздух) расширяется в детандере *1* от давления p_1 до давления p_2, совершая работу, отдаваемую детандером внешнему потребителю (например, производя электроэнергию с помощью соединенного с детандером электрогенератора). Воздух, охлажденный в результате процесса адиабатного расширения в детандере от температуры T_1 до температуры T_2, поступает в охлаждаемый объем *2*, из которого он отбирает теплоту. Процесс передачи теплоты от охлаждаемого объема к воздуху происходит при постоянном давлении воздуха (p_2 = const). Отвод теплоты из охлаждаемого объема возможен только в том случае, если температура воздуха в течение всего изобарного процесса отбора теплоты будет меньше, чем температура охлаждаемого объема. В принципе температура воздуха на выходе из охлаждаемого объема T_3 может сравняться с температурой охлаждаемых тел; на практике же она всегда немного ниже этой температуры. По выходе из охлаждаемого объема

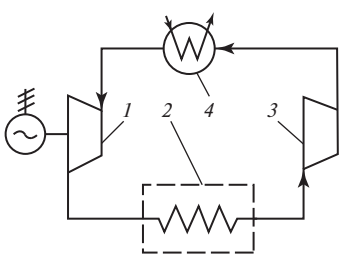


Рис. 13.4

[1)] Холодильный коэффициент реального цикла называют действительным холодильным коэффициентом.

воздух направляется в компрессор [1] *3*, где его давление повышается от p_2 до p_1 (при этом температура воздуха возрастает от T_3 до T_4). Сжатый компрессором воздух поступает в охладитель *4*. Охладитель представляет собой теплообменник поверхностного типа, в котором температура воздуха снижается вследствие отдачи теплоты охлаждающей воде, циркулирующей через охладитель. В принципе температура воздуха на выходе из охладителя T_1 может быть сделана сколь угодно близкой к температуре охлаждающей воды, однако на практике температура воздуха всегда несколько выше температуры охлаждающей воды. Процесс в охладителе происходит при постоянном давлении воздуха (p_1 = const).

Цикл воздушной холодильной установки в p, v-диаграмме изображен на рис. 13.5. Здесь *1-2* — адиабатный процесс расширения воздуха в детандере; *2-3* — изобарный процесс отвода теплоты из охлаждаемого объема; *3-4* — процесс сжатия в компрессоре; *4-1* — изобарный процесс охлаждения воздуха в охладителе. В этой диаграмме *3-4-1* — линия сжатия воздуха, а *1-2-3* — линия расширения. Работа, затрачиваемая на привод компрессора, изображается площадью *m-4-3-n-m*, а работа, производимая воздухом в детандере, — площадью *m-1-2-n-m*. Следовательно, работа $l_ц$, затрачиваемая в цикле воздушной холодильной установки, изображается площадью *1-2-3-4-1*.

Процесс в компрессоре может осуществляться либо по адиабате, либо по изотерме, либо по политропе с показателем $1 < n < k$. При одном и том же отношении давлений p_1/p_2 наибольшее увеличение температуры газа в компрессоре имеет место при адиабатном сжатии. Теплоотвод от воздуха интенсифицируется при увеличении температурного перепада между воздухом и водой. Однако при заданной температуре охлаждающей воды увеличение температуры воздуха влечет за собой увеличение затраты работы.

Цикл этой холодильной установки в T, s-диаграмме представлен на рис. 13.6. В этой диаграмме *1-2* — процесс адиабатного расширения воздуха в детандере; *2-3* — изобарный процесс в охлаждаемом объеме; *3-4* — процесс адиабатного сжатия воздуха в компрессоре и *4-1* — изобарный процесс в охладителе. Как видно из T, s-диаграммы, цикл воздушной холодильной машины можно рассматривать как обращенный цикл газотурбинной установки со сгоранием при p = const и адиабатным сжатием воздуха в компрессоре (см. § 10.2).

В T, s-диаграмме на рис. 13.6 теплота q_2, отводимая из охлаждаемого объема, изображается площадью *a-2-3-b-a*; работа, затрачиваемая в цикле $l_ц$, — площадью *1-2-3-4-1* и теплота, отдаваемая охладителю, q_1 — площадью *1-a-b-4-1*.

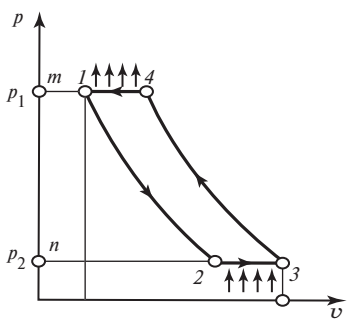


Рис. 13.5

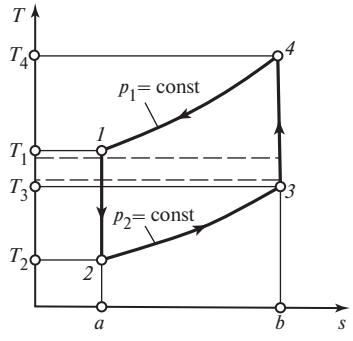


Рис. 13.6

[1] Применяются в основном турбокомпрессоры.

Давление воздуха в воздушных холодильных установках обычно невелико (как правило, не выше 500 кПа, т.е. ≈ 5 кгс/см^2). С помощью воздушных холодильных установок температура в охлаждаемом объеме может поддерживаться в широком диапазоне. Поэтому при расчетах циклов воздушных холодильных установок воздух в общем случае следует рассматривать как реальный газ. Однако в тех случаях, когда температура в охлаждаемом объеме значительно выше критической температуры воздуха (последняя равна –140,7 °С, или 132,5 К), воздух можно считать идеальным газом с постоянной теплоемкостью.

Теплота q_2, отбираемая воздухом из охлаждаемого объема (холодного источника) в изобарном процессе *2-3*, равна

$$q_2 = h_3 - h_2, \tag{13.9}$$

а теплота q_1, отдаваемая воздухом охлаждающей воде в охладителе (горячему источнику) в изобарном процессе *4-1*, равна:

$$q_1 = h_4 - h_1. \tag{13.10}$$

Считая воздух идеальным газом с постоянной теплоемкостью, получаем из (13.9) и (13.10):

$$q_2 = c_p(T_3 - T_2);$$
$$q_1 = c_p(T_4 - T_1).$$

Подставляя эти значения q_2 и q_1 в уравнение (13.2а), получаем следующее выражение для холодильного коэффициента цикла воздушной холодильной установки:

$$\varepsilon = \frac{T_3 - T_2}{(T_4 - T_1) - (T_3 - T_2)}, \tag{13.11}$$

или, что то же самое,

$$\varepsilon = \frac{1}{\dfrac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} - 1}. \tag{13.11а}$$

В соответствии с уравнением (7.61) имеем для адиабатного процесса *3-4*:

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}} \tag{13.12}$$

и аналогично для адиабатного процесса *1-2*

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}. \tag{13.13}$$

Поскольку для изобарных процессов *4-1* и *2-3* $p_1 = p_4$ и $p_2 = p_3$, то из (13.12) и (13.13) очевидно, что

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{13.14}$$

С учетом этого соотношения нетрудно показать, что

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{13.15}$$

Подставляя (13.15) в (13.11а), получаем:

$$\varepsilon = \frac{1}{\dfrac{T_1}{T_2} - 1}, \tag{13.16}$$

или, что то же самое,

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \tag{13.16а}$$

Заменяя в (13.16) T_1 / T_2 с помощью уравнения (13.13), получаем выражение для холодильного коэффициента цикла воздушной холодильной установки в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{\left(\dfrac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}. \tag{13.17}$$

По внешнему виду уравнение (13.16а) совпадает с уравнением (13.8) для холодильного коэффициента обратного цикла Карно. Однако это сходство чисто внешнее: в обратном цикле Карно T_2 — это температура, равная в пределе температуре охлаждаемого объема (обозначим ее T_{II}), тогда как в цикле воздушной холодильной машины T_2 значительно ниже, чем T_{II} (в этом цикле температура T_{II} равна в пределе температуре T_3). Отсюда следует, что при одном и том же значении T_I холодильный коэффициент обратного цикла Карно выше холодильного коэффициента цикла воздушной холодильной машины. Это видно из *T*, *s*-диаграммы на рис. 13.7, на которой изображены осуществляемые в одном и том же интервале температур от T_I (так мы обозначим температуру охлаждающей воды, т.е. горячего источника) до T_{II} обратный цикл Карно (*1-2k-3-3k-1*) и цикл воздушной холодильной установки (*1-2-3-4-1*). Как видно из этой диаграммы, в цикле воздушной холодильной установки отбирается меньше теплоты, чем в обратном цикле Карно (соответственно площади *a-2-3-b-a* и *a-2k-3-b-a* на рис. 13.7), а работа, затрачиваемая в цикле воздушной холодильной установки (площадь *1-2-3-4-1*), больше, чем в обратном цикле Карно (площадь *1-2k-3-3k-1*). Следует заметить, что отличие значения ε цикла воздушной холодильной установки от ε обратного цикла Карно весьма значительно. Рассмотрим, например, эти холодильные циклы, осуществляемые в интервале температур от T_I = 20 °С до T_{II} = –5 °С. Будем считать при этом, что в цикле воздушной холодильной машины p_1 = 390 кПа и p_2 = 98 кПа. И в цикле Карно, и в цикле воздушной холодильной установки примем $T_1 = T_I$ = 20 °С (293,15 К). Очевидно, что в обратном цикле Карно $T_2 = T_{II}$ = –5 °С (268,15 К), а в цикле воздушной холодильной установки в соответствии с (13.13)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Принимая значение показателя адиабаты для воздуха, как и прежде, равным k = 1,40 и подставляя сюда принятые значения T_1, p_1 и p_2, получаем T_2 = 204 К. Тогда в соответствии с уравнением (13.8) для обратного цикла Карно получаем:

$$\varepsilon = \frac{268{,}15}{293{,}15 - 268{,}15} = 10{,}7,$$

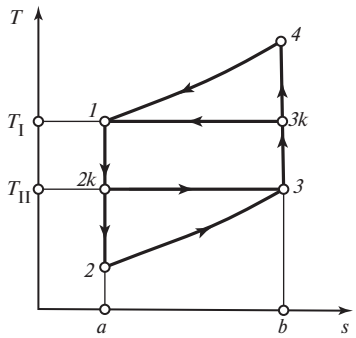


Рис. 13.7

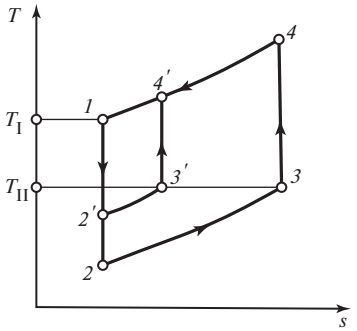


Рис. 13.8

а по уравнению (13.16а) для цикла воздушной холодильной машины

$$\varepsilon = \frac{204}{293{,}15 - 204} = 2{,}29\,,$$

т.е. в 4,68 раза меньше, чем в обратном цикле Карно.

Следовательно, при одной и той же затрате работы воздушная холодильная установка имеет значительно меньшую холодопроизводительность, чем установка, в которой осуществляется обратный цикл Карно. Поэтому воздушные холодильные установки требуют больших расходов воздуха.

Недостатки, присущие циклу газовой холодильной установки, определяются тем, что процессы отбора теплоты из охлаждаемого объема и отдачи воздухом теплоты в охладителе осуществляются не по изотерме, а по изобаре; в этом случае средняя температура отвода теплоты в цикле $T^{ср}_{отв}$ оказывается выше T_I, а средняя температура подвода теплоты $T^{ср}_{подв}$ — ниже T_{II}. Очевидно, что в цикле воздушной холодильной установки величины $T^{ср}_{отв}$ и $T^{ср}_{подв}$ будут тем ближе соответственно к T_I и T_{II}, чем «у́же» цикл в T, s-диаграмме, т.е. чем меньше переохлажден воздух, выходящий из детандера, по сравнению с охлаждаемым объемом, [иными словами, чем меньше разность $T_{II} - T_2$ (рис. 13.8)]. На T, s-диаграмме рис. 13.8 изображены два цикла воздушной холодильной установки: *1-2-3-4-1* и *1-2′-3′-4′-1*, осуществляемые в одном и том же интервале температур (между T_I и T_{II}). Из этой диаграммы очевидно, что величины $T^{ср}_{отв}$ и $T^{ср}_{подв}$ в более «узком» цикле *1-2′-3′-4′-1* ближе соответственно к T_I и T_{II}, чем в «широком» цикле *1-2-3-4-1*.

Следовательно, чем «у́же» цикл, тем в соответствии с уравнением (13.3) выше значение холодильного коэффициента ε. Следует, однако, иметь в виду, что «сужение» цикла (т.е. уменьшение разности $T_{II} - T_2$) приводит, как видно из T, s-диаграммы на рис. 13.8, к тому, что уменьшается количество теплоты q_2, отбираемой из охлаждаемого объема за один цикл. Таким образом, хотя холодильный цикл и становится теоретически более эффективным, но для обеспечения прежней (как в цикле *1-2-3-4-1*) холодопроизводительности необходимо увеличить расход воздуха в контуре установки. Кроме того, необратимость реальных процессов адиабатического сжатия и расширения в реальной установке оказывает значительно большее отрицательное влияние на «узкий» цикл.

Воздушные холодильные установки с поршневым компрессором были распространены во второй половине XIX в., однако уже с начала XX в. они практически перестали применяться в промышленности из-за их малой экономичности. В настоящее время широко применяются установки с турбокомпрессорами и с регенерацией, благодаря чему возрастает экономичность воздушных холодильных установок и расширяется область их применения.

13.3. Цикл парокомпрессионной холодильной установки

Осуществить в холодильной установке подвод и отвод теплоты по изотермам удается в том случае, если в качестве хладагента используется влажный пар какой-либо легкокипящей жидкости, т.е. жидкости, у которой температура кипения при атмосферном давлении меньше температуры окружающей среды ($t_s \le 20$ °C). В этом смысле подобный цикл напоминает теплосиловой цикл Ренкина, осуществляемый во влажном паре также с целью обеспечения изотермических процессов подвода и отвода теплоты.

Схема холодильной установки, осуществляющей цикл с влажным паром, представлена на рис. 13.9, а цикл в T, s-диаграмме изображен на рис. 13.10.

Сжатый в компрессоре *3* до давления p_1 влажный пар поступает в охладитель (конденсатор) *4*, где за счет отдачи теплоты охлаждающей воде происходит конденсация пара. Процесс конденсации происходит по изобаре-изотерме *4—1*, так что из конденсатора выходит жидкость в состоянии насыщения, соответствующем точке *1* на T, s-диаграмме. В случае, когда процесс отвода теплоты происходит по изотерме, разность температур конденсирующегося пара и охлаждающей воды может быть весьма малой.

Казалось бы, что далее жидкий хладагент должен быть направлен в детандер. Однако создание детандера, в котором расширяется и совершает работу не газ и даже не пар, а насыщенная жидкость, представляет собой трудную задачу. Поэтому в холодильных установках, использующих в качестве хладагентов влажные пары легкокипящих жидкостей, как правило, детандеры не применяются и вместо процесса расширения с отдачей внешней работы используется процесс расширения без отдачи внешней работы, т.е. процесс дросселирования, рассмотренный в § 7.6. Напомним, что, как показано в § 7.6, в двухфазной области всюду $\alpha_h^{\text{дф}} > 0$, т.е. дросселирование влажного пара всегда происходит с понижением температуры. Процесс адиабатного дросселирования сопровождается ростом энтропии дросселируемого вещества; энтальпия вещества в результате адиабатного дросселирования не изменяется.

Жидкость при давлении p_1 и температуре T_1 (точка *1* на T, s-диаграмме, см. рис. 13.10) направляется в дроссельный (или, как иногда говорят, редукционный) вентиль *1* (см. рис. 13.9), где она дросселируется до давления p_2. Из редукционного вентиля выходит влажный пар при температуре T_2 и с малой степенью сухости. Необратимый процесс дросселирования в редукционном вентиле изображен в T, s-диаграмме линией *1-2* (напомним, что, поскольку, строго говоря, необратимые процессы не могут быть изображены в диаграммах состоя-

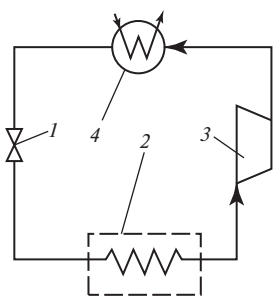


Рис. 13.9

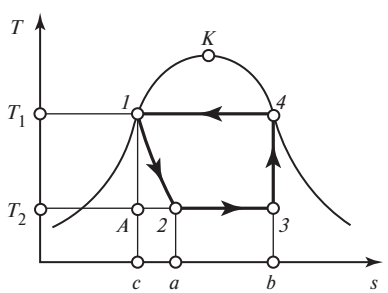


Рис. 13.10

ния, изображение линии расширения при дросселировании в T, s-диаграмме является условным).

По выходе из редукционного вентиля влажный пар направляется в помещенный в охлаждаемом объеме испаритель *2* (рис. 13.9), где за счет теплоты, отбираемой от охлаждаемых тел, содержащаяся во влажном паре жидкость испаряется; степень сухости влажного пара при этом возрастает. Изобарно-изотермический процесс подвода теплоты к хладагенту в испарителе от охлаждаемого объема изображается в T, s-диаграмме на рис. 13.10 линией *2-3*. Давление p_2 выбирается таким образом, чтобы соответствующая этому давлению температура насыщения была несколько ниже температуры охлаждаемого объема. В отличие от детандера редукционный вентиль позволяет осуществлять плавное регулирование температуры в охлаждаемом объеме посредством изменения степени открытия редукционного вентиля, обусловливающей давление и температуру влажного пара в испарителе.

Из испарителя пар высокой степени сухости направляется в компрессор, где он адиабатно сжимается от давления p_2 до давления p_1. В процессе адиабатного сжатия [линия *3-4* в T, s-диаграмме (см. рис. 13.10)] степень сухости пара возрастает, так что из компрессора выходит сухой насыщенный пар. Обычно пар после охлаждаемого объема сепарируется, в результате чего влага отделяется и в компрессор поступает сухой насыщенный пар; это приводит к повышению внутреннего относительного КПД компрессора. Заметим, что в разных режимах работы установки возможны случаи, когда состояние пара, выходящего из компрессора, может оказаться как в области насыщения, так и в области перегрева (рис. 13.11). Затем пар направляется в конденсатор *4*, и цикл замыкается.

Такого рода установка называется парокомпрессионной, так как в ней сжатие влажного пара осуществляется с помощью компрессора. Рассмотренный цикл отличается от обратного цикла Карно только тем, что охлаждение хладагента от температуры T_1 до температуры T_2 вместо обратимой адиабаты расширения в детандере (*1-A* в T, s-диаграмме на рис. 13.10) происходит по необратимой адиабате расширения в дроссельном вентиле *1-2*. Необратимость процесса дросселирования приводит к некоторому уменьшению холодопроизводительности цикла по сравнению с обратным циклом Карно. В самом деле, из рис. 13.10 видно, что количество теплоты q_2, отбираемой от холодного источника (охлаждаемого объема) в цикле парокомпрессионной холодильной установки, изображается площадью *a-2-3-b-a*, тогда как количество теплоты q_2, отбираемой в обратном цикле Карно, осуществляемом в тех же интервалах температур и энтропии, изображается большей площадью *c-A-3-b-c*.

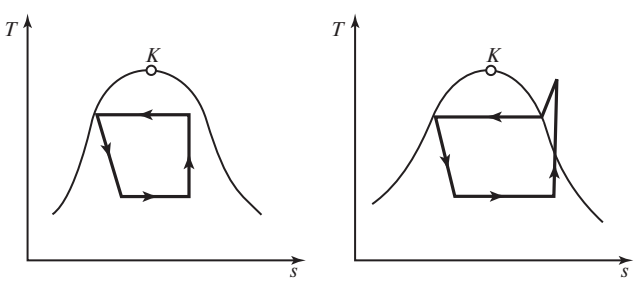


Рис. 13.11

В рассматриваемом цикле парокомпрессионной холодильной установки работа, затрачиваемая на привод компрессора, осуществляющего адиабатное сжатие хладагента, равна:

$$l_к = h_4 - h_3; \tag{13.18}$$

поскольку расширение хладагента в этом цикле происходит без отдачи внешней работы (в процессе расширения $h_1 = h_2$), очевидно, что работа, затрачиваемая в цикле, равна работе компрессора $l_к$, т.е. в соответствии с (13.18)

$$l_ц = h_4 - h_3. \tag{13.18а}$$

Теплота, подводимая к хладагенту в охлаждаемом объеме, равна:

$$q_2 = h_3 - h_2. \tag{13.19}$$

Подставляя эти значения $l_ц$ и q_2 в уравнение (13.2), получаем следующее выражение для холодильного коэффициента парокомпрессионного цикла:

$$\varepsilon = \frac{h_3 - h_2}{h_4 - h_3}. \tag{13.20}$$

Как показывают расчеты, значение ε цикла парокомпрессионной холодильной установки отличается от ε холодильного цикла Карно значительно меньше, чем ε цикла воздушной холодильной установки (численный пример приведен ниже). Таким образом, парокомпрессионная холодильная установка имеет по сравнению с воздушной холодильной установкой значительно более высокий холодильный коэффициент, а также обеспечивает бóльшую холодопроизводительность. Следовательно, парокомпрессионная холодильная установка при малом температурном интервале термодинамически более совершенна, чем воздушная холодильная установка. При большом температурном интервале выгоднее окажется газовая холодильная установка.

Основные требования, предъявляемые к хладагентам парокомпрессионных установок, сводятся к тому, чтобы, во-первых, тот интервал температур, в котором осуществляется цикл (т.е. между T_1 и T_2, см. рис. 13.10), лежал между критической и тройной точками этого вещества (т.е. чтобы в этом интервале температур мог существовать влажный пар); во-вторых, нужно, чтобы в этом интервале температур давление насыщенных паров хладагента было, с одной стороны, не слишком низким (это потребовало бы применения глубокого вакуума в установке и тем самым существенно усложнило бы ее), а с другой стороны, не слишком высоким (это тоже привело бы к усложнению установки).

Верхняя температура цикла парокомпрессионной холодильной установки T_1 примерно одинакова для циклов, осуществляемых с различными веществами, поскольку она определяется значением температуры охлаждающей воды, поступающей в конденсатор. Так же как и в конденсаторах теплоэлектростанций, в конденсаторах холодильников температура охлаждающей воды может изменяться в пределах от 0 до 30 °С. В среднем в разного рода оценочных расчетах можно считать, что $T_1 = 20$ °С, и в соответствии с этим значением принять верхнюю температуру цикла (т.е. температуру конденсации при верхнем давлении цикла p_4) равной $T_1 = T_1 + (5 \div 10)$ °С.

Нижняя температура цикла T_2 задается заранее в зависимости от назначения холодильной установки. Парокомпрессионные холодильные установки применяются для получения и поддержания в охлаждаемом объеме температур от 0 до –120 °С, а иногда и ниже. Понятно, что при конструировании холодильной установки выбор хладагента определяется интервалом температур, в котором работает установка. Желательно, чтобы при нижней температуре цикла T_2 дав-

ление насыщенных паров хладагента было близко к атмосферному; это позволило бы упростить установку, предъявляя к ней меньшие требования в отношении вакуумной плотности.

Из рис. 13.10 следует, что количество теплоты q_2, отбираемой из охлаждаемого объема за один цикл (площадь *a-2-3-b-a*), тем больше, чем больше разность энтропий $(s_3 - s_2)$, поскольку

$$q_2 = T_2(s_3 - s_2); \tag{13.21}$$

разность $(s_3 - s_2)$ тем больше, чем «шире» цикл, т.е. чем больше разность энтропии $(s_4 - s_1)$, причем

$$s_4 - s_1 = \frac{r}{T_1}, \tag{13.22}$$

где r — теплота парообразования данного хладагента при температуре T_1. Отсюда следует, что при одном и том же расходе хладагента в установке холодопроизводительность цикла тем выше, чем больше теплота парообразования хладагента при верхней температуре цикла. Таким образом, величина r может служить одним из критериев для оценки хладагента.

Для парокомпрессионных холодильных установок было предложено много различных хладагентов. Рассмотрим наиболее широко применяемые хладагенты.

Отметим вначале, что для указанного интервала температур вода не может быть применена в качестве хладагента, поскольку, во-первых, температура тройной точки воды равна 0,01 °С (и, следовательно, ниже этой температуры двухфазная смесь состоит не из пара и воды, а из пара и льда) и, во-вторых, давление насыщения воды при температурах даже выше тройной точки весьма мало (в тройной точке p_3 = 610,8 Па, а при 5 °С — 871,8 Па). Поэтому водяной пар неприменим в холодильных установках, обеспечивающих $T_2 < 3$ °С.

На рис. 13.12 представлена зависимость давления насыщения различных хладагентов (в логарифмической шкале) от температуры в интервале температур от –100 до +50 °С, а на рис. 13.13 — температурная зависимость теплоты парообразования хладагентов в том же интервале температур.

Как видно из графика на рис. 13.12, диоксид углерода, который был одним из первых хладагентов, примененных в холодильной технике, имеет при T_1 = 20 °С значительное давление насыщенных паров (5700 кПа), что приводит к усложнению

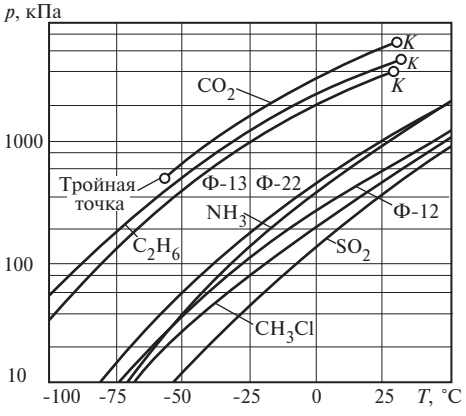


Рис. 13.12

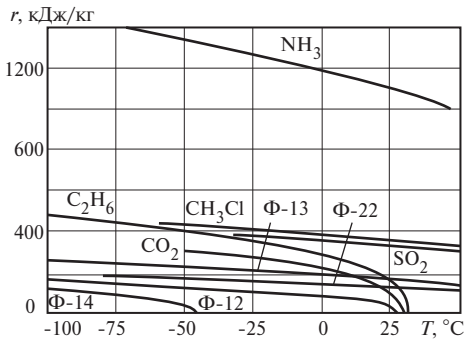


Рис. 13.13

холодильной аппаратуры, использующей этот хладагент; даже при $T_2 = -30$ °С давление паров диоксида углерода составляет 1430 кПа.

Хорошим хладагентом является аммиак NH_3. При $T_1 = 20$ °С давление насыщенных паров аммиака составляет 857 кПа, тогда как атмосферному давлению (98 кПа) соответствует температура насыщения, равная –34 °С. Следовательно, создание аммиачной парокомпрессионной холодильной установки на температуры $T_2 \geq -34$ °С не требует применения вакуума, что, естественно, значительно упрощает конструкцию установки. Следует отметить также, что, как видно из зависимости $r = f(T)$, представленной на рис. 13.13, по сравнению с любыми другими хладагентами аммиак имеет значительно бóльшую теплоту парообразования и, следовательно, обеспечивает бóльшую холодопроизводительность на 1 кг хладагента. Эти качества делают аммиак одним из лучших хладагентов, широко применяемых в промышленных холодильных установках. Недостатками аммиака являются его токсичность и коррозионная активность по отношению к цветным металлам, вследствие чего в бытовых холодильных установках аммиак не применяется.

Как видно из графика на рис. 13.12, неплохим хладагентом является хлористый метил (CH_3Cl). В некоторых случаях в качестве хладагента используется этан (C_2H_6); сернистый ангидрид (SO_2) из-за высокой токсичности не применяется.

Большое распространение в качестве хладагентов получили так называемые фреоны — фторхлорпроизводные простейших предельных углеводородов (в основном метана). Отличительными качествами фреонов являются их химическая стойкость, нетоксичность, отсутствие взаимодействия с конструкционными материалами (при $T < 200$ °С). Температура кипения при атмосферном давлении для фреонов различных типов изменяется в широком интервале температур. Так, фреон-14 (CF_4) при атмосферном давлении кипит при $T = -128$ °С; фреон-13 ($CClF_3$) — при $T = -82$ °С; фреон-22 ($CHClF_2$) — при $T = -40{,}8$ °С; фреон-12 (CCl_2F_2) — при $T = -29{,}8$ °С.

> Интересно отметить, что появление хладагентов этого нового типа было вызвано именно потребностями промышленности, производившей холодильные установки — эти новые вещества были впервые синтезированы в 1928 г. американским химиком Т. Мидглеем, работавшим в одной из холодильных лабораторий. Они выгодно отличались от ряда прежних хладагентов тем, что не имели запаха, были нетоксичны и негорючи. Торговое название «фреон» хладагенты этой группы получили несколько позже.

Наиболее распространенным из фреонов является фреон-12, используемый, в частности, во многих бытовых холодильниках [1]. По своим термодинамическим свойствам фреон-12 сходен с аммиаком, однако имеет меньшую, чем аммиак, теплоту парообразования.

В табл. 13.1 для иллюстрации свойств различных хладагентов представлены результаты расчета цикла парокомпрессионной холодильной установки с $T_1 = 30$ °С и $T_2 = -15$° С при холодопроизводительности 14 000 кДж/ч. В этой таблице приведены значения давления насыщенных паров хладагентов при 30 °С и при –15 °С, значения холодильного коэффициента цикла и расходы хладагента, необходимые для обеспечения заданной холодопроизводительности. В таблице приводится также отношение холодильного коэффициента цикла парокомпрес-

[1] Бытовые холодильники, как правило, выполняются парокомпрессионными, с поршневым компрессором.

Таблица 13.1. **Сравнение хладагентов**

Хладагент	Давление насыщенных паров, кПа		Холодильный коэффициент ε	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon^K}$	Расход хладагента, кг/ч
	при $T_2 = -15$ °C	при $T_1 = 30$ °C			
Любое вещество в цикле Карно	—	—	5,74	1	—
Диоксид углерода	2305	7163	2,56	0,447	96,0
Аммиак	236	1167	4,85	0,845	11,2
Фреон-12	182	744	4,72	0,823	106,8
Сернистый ангидрид	81	458	4,74	0,825	38,4
Хлористый метил	144	658	4,67	0,817	38,6
Пропан	289	1070	4,88	0,850	44,9

сионной холодильной установки к холодильному коэффициенту обратного цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур.

Как видно из этой таблицы, парокомпрессионный холодильный цикл обеспечивает значение ε, не слишком сильно отличающееся от значения обратного цикла Карно (по сравнению с воздушным холодильным циклом). Единственным исключением, как видно из таблицы, является цикл с парами диоксида углерода. Сравнительно низкое значение ε в холодильном цикле с диоксидом углерода объясняется тем, что, поскольку температура T_1, равная 30 °C, близка к критической температуре диоксида углерода (31,0 °C), теплота конденсации при этой температуре весьма мала, цикл «узок» и, следовательно, резко возрастает влияние неизоэнтропности процесса расширения в редукционном вентиле.

Аммиак обеспечивает высокий холодильный коэффициент цикла при весьма малом расходе хладагента; установки с фреоном-12, мало уступая аммиачным установкам по значению ε, требуют значительно большего расхода хладагента (вследствие малой теплоты парообразования фреона-12).

Впервые парокомпрессионная холодильная установка, работающая на парах эфира, была создана еще в 1834 г. Затем в качестве хладагентов в установках этого типа были использованы метиловый эфир и сернистый ангидрид. В 1874 г. немецкий инженер К. Линде создал аммиачную, а в 1881 г. — с диоксидом углерода парокомпрессионные установки. В 30-х годах прошлого столетия в холодильной технике в качестве хладагентов парокомпрессионных установок были впервые использованы синтезированные в этот период фреоны.

До 20-х годов двадцатого века в парокомпрессионных установках применялись исключительно поршневые компрессоры. Затем при создании крупных холодильных установок в холодильной технике начали применяться ротационные, винтовые и турбокомпрессоры.

В настоящее время парокомпрессионные холодильные установки в области умеренных температур охлаждения являются во многих случаях наиболее эффективными по сравнению с другими холодильными установками; они широко используются в промышленности и в быту.

Важным технологическим процессом холодильной промышленности является процесс получения твердого диоксида углерода. Твердый диоксид углерода производится в парокомпрессионной холодильной установке, в которой в качестве хладагента циркулирует диоксид углерода. Способ получения твердого диоксида углерода весьма прост: насыщенный жидкий диоксид углерода дросселируется в редукционном вентиле до давления меньшего, чем давление в тройной точке. В этом случае на выходе из вентиля мы получаем двухфазную смесь, состоящую из сухого насыщенного пара диоксида углерода и находящихся в равновесии с ним кристалликов твердой фазы. Твердая фаза (в количестве, соответствующем степени сухости этой

двухфазной смеси) выпадает и отбирается, а газ направляется в компрессор, и весь цикл повторяется. Убыль диоксида углерода, выпадающей в виде твердой фазы, восполняется добавлением в контур установки новых порций углекислого газа.

Параметры диоксида углерода в тройной точке таковы: $T_{\text{тр.т}} = -56{,}6$ °С, $p_{\text{тр.т}} = 518$ кПа (5,28 кгс/см^2). Поскольку давление диоксида углерода в состоянии насыщения при верхней температуре цикла парокомпрессионной установки 25 °С составляет $p_1 = 6430$ кПа (65,6 кгс/см^2), а в этом цикле насыщенный жидкий диоксид углерода дросселируется до давления $p_2 = 98$ кПа (1 кгс/см^2) ($T_s = -78{,}5$ °С), то очевидно, что степень повышения давления в компрессоре оказывается весьма большой ($p_1/p_2 = 65{,}6$).

Если учесть, что на вход компрессора поступает не влажный, а сухой насыщенный пар (второй компонент двухфазной смеси — твердый диоксид углерода — выводится из смеси), то диоксид углерода, выходящий из компрессора при этой степени повышения давления, будет сильно перегрет — его температура будет около 216 °С.

Поскольку столь высокие значения p_1/p_2 не могут быть реализованы в одном агрегате, применяется компрессор со ступенчатым сжатием, а для снижения температуры диоксида углерода в процессе сжатия применяется промежуточное охлаждение между ступенями сжатия. Обычно в установках для производства твердого диоксида углерода применяются трехступенчатые поршневые компрессоры с промежуточным водяным охлаждением. Принципиальная схема простейшей установки для получения твердого диоксида углерода изображена на рис. 13.14. На этой схеме *1* — редукционный вентиль; *2* — камера для твердого диоксида углерода; *3* — ввод в контур добавочного газа; *4*, *6* и *8* — соответственно первая, вторая и третья ступени компрессора; *5*, *7* — холодильники для промежуточного охлаждения сжатого диоксида углерода; *9* — конденсатор.

Цикл этой установки в *T*, *s*-диаграмме представлен на рис. 13.15. В этой *T*, *s*-диаграмме изображены двухфазная область жидкость — пар (*c-k-d-c*) и двухфазная область твердая фаза — пар (*a-b-c-d-e*), разделенные изотермой тройной точки $T_{\text{тр.т}} = \text{const}$ (прямая *b-c-d*). Линия *a-b* соответствует состоянию насыщения твердой фазы, а линия *e-d* — сухому насыщенному пару, находящемуся в равновесии с твердой фазой. В этой диаграмме *1-2* — процесс дросселирования в редукционном вентиле (при переходе через температуру тройной точки линия *1-2* претерпевает излом; поскольку в двухфазной области $\alpha_h = \mathrm{d}T/\mathrm{d}p$, а в тройной точке наклон кривой сублимации отличен от наклона кривой кипения, происхождение этого излома очевидно); *2-3* — процесс, соответствующий отделению сухого насыщенного пара от твердой фазы; *3-4* — небольшой перегрев пара, обусловленный смешением сухого насыщенного пара с небольшим количеством вводимого в контур добавочного газа (этот газ обычно вводится при атмосферном давлении и температуре порядка 20 °С). Изоэнтропы *4-5*, *6-7* и *8-9* соответствуют процессам сжатия в первой, второй и третьей ступенях компрес-

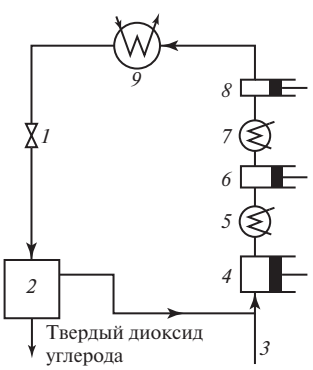


Рис. 13.14

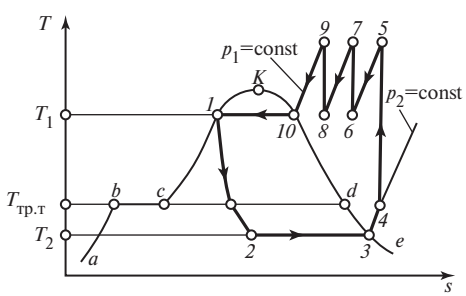


Рис. 13.15

сора, а изобары *5-6* и *7-8* — промежуточному охлаждению газа[1]. Линия *9-10-1* изображает изобарный процесс отвода теплоты в конденсаторе (здесь *9-10* — охлаждение газа до температуры насыщения и *10-1* — процесс конденсации. Следует заметить, что в современных установках предусматривается сжатие в каждой ступени до все бóльших температур (с промежуточным охлаждением). Процесс расширения организован также ступенчато.

В таких установках производится твердый диоксид углерода, имеющая температуру — 78,5 °С (теплота парообразования при этой температуре составляет 573 кДж/кг). Твердый диоксид углерода известна под названием «сухой лед». Она находит особенно широкое применение в пищевой промышленности. (В настоящее время для получения твердый диоксид углерода применяется более совершенный цикл с предварительным охлаждением CO_2 с помощью фреонового или аммиачного парокомпрессионного цикла.)

Ступенчатое сжатие в циклах холодильных установок применяется не только при производстве твердого диоксида углерода. Если в охлаждаемом объеме надо поддерживать температуру ниже –25 ° С, то это сложно даже для такого подходящего для этой цели хладагента, как аммиак, ибо для достижения более низких значений T_2 при одном и том же значении T_1 нужен больший перепад давлений на редукционном вентиле, т.е. более высокая степень повышения давления в компрессоре. При этом нужные значения p_1/p_2 получаются столь высокими, что становится необходимым применение ступенчатого сжатия с промежуточным водяным охлаждением. При значениях T_2 примерно от –25 до –55 °С применяется двухступенчатое сжатие, а при значениях от –55 до –85 °С — трехступенчатое сжатие.

13.4. Цикл пароэжекторной холодильной установки

Цикл пароэжекторной холодильной установки, так же как и цикл парокомпрессионной установки, осуществляется с хладагентом в виде влажного пара. Основное отличие состоит в том, что если в цикле парокомпрессионной установки сжатие пара по выходе из охлаждаемого объема производится с помощью компрессора, то в пароэжекторной установке для этой цели используется паровой эжектор. Принцип действия эжектора описан в § 7.9.

Чем вызвано применение парового эжектора вместо компрессора? Для получения в холодильных установках не слишком низких температур (примерно от 3 до 10 °С) в качестве хладагента может быть использован водяной пар. Однако при температурах вблизи 0 °С удельный объем пара весьма велик (например, при $T = 5$ °С $\upsilon'' = 147{,}2$ м^3/кг). Поршневой компрессор, сжимающий пар столь малой плотности, представлял бы собой весьма громоздкую машину. Именно поэтому в цикле холодильной установки, работающей на водяном паре, применяется значительно более компактный, хотя и гораздо менее совершенный, аппарат— паровой эжектор, в котором используется дешевый пар низких параметров.

Пароэжекторная установка представляет собой один из самых старых типов холодильных установок.

Схема пароэжекторной холодильной установки изображена на рис. 13.16.

Водяной пар, образовавшийся при расширении насыщенной воды в редукционном вентиле *1* от давления p_1 до давления p_2, поступает в испаритель *2*, размещенный в охлаждаемом объеме. Температура в испарителе пароэжекторной холодильной установки может быть ниже температуры тройной точки воды (0,01 °С), если в качестве хладагента использовать водный раствор соли. Из испарителя пар высокой степени сухости при давлении p_2 направляется в камеру смешения парового эжек-

[1] Организация процесса в компрессоре, показанная в *T*, *s*-диаграмме на рис. 13.15, т.е. с нагревом в каждой ступени до одной и той же температуры, не обязательна.

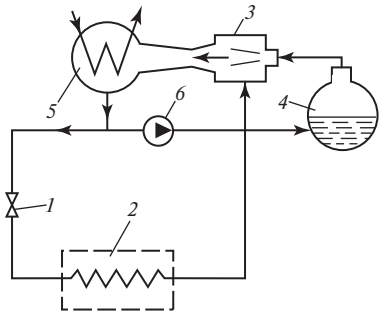


Рис. 13.16

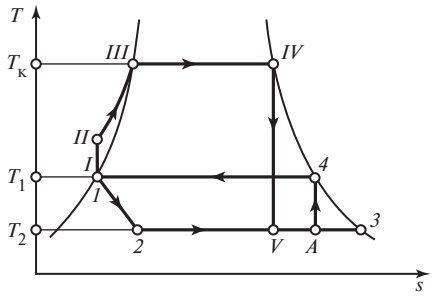


Рис. 13.17

тора *3*. В сопло эжектора подается пар из котла *4* с давлением $p_к$. Расходы пара, подаваемого в камеру смешения эжектора из испарителя и в сопло эжектора из котла, подбираются таким образом, чтобы давление пара на выходе из диффузора эжектора равнялось p_1. Из эжектора сухой насыщенный пар направляется в конденсатор *5*, где он конденсируется, отдавая теплоту охлаждающей воде. Поток конденсата при давлении p_1, выходящий из конденсатора, раздваивается — бóльшая часть воды направляется в холодильный контур, на вход редукционного вентиля *1*, а меньшая часть — к насосу *6*, в котором давление воды повышается до $p_к$. Насос *6* подает воду в котел. Парообразование происходит за счет теплоты, подводимой в котле.

Существенным отличием пароэжекторной установки от парокомпрессионной является то, что для привода компрессора необходима механическая энергия (от электрического или другого двигателя), а для сжатия пара с помощью эжектора — кинетическая энергия пара, образовавшегося в котле.

Цикл пароэжекторной установки изображен в *T*, *s*-диаграмме на рис. 13.17. В этой диаграмме, как и в случае цикла парокомпрессионной установки, линия *1-2* изображает процесс адиабатного дросселирования насыщенной воды в редукционном вентиле, а линия *2-3* — изобарно-изотермический процесс в испарителе (положим для определенности, что из испарителя выходит сухой насыщенный пар).

В этой же диаграмме изображен цикл, совершаемый той частью пара, которая циркулирует в контуре котел — эжектор — конденсатор — котел. Не следует забывать об условном характере изображения этого цикла — расходы пара в каждом из двух контуров установки различны, тогда как в *T*, *s*-диаграмме оба цикла изображены в расчете на 1 кг пара. Здесь *I-II* — процесс повышения давления воды в насосе; *II-III-IV* — процесс подвода теплоты в котле по изобаре $p_к$ = const (*II-III* — нагрев до кипения, *III-IV* — парообразование), а *IV-V* — процесс расширения пара в сопле эжектора. Пар расширяется в сопле до давления p_2 (точка *V*) и смешивается затем с паром того же давления, поступившим в эжектор из испарителя (точка *3*). В результате смешения влажного пара в состоянии *V* с сухим насыщенным паром в состоянии *3* получается пар промежуточной (между *V* и *3*) степени сухости — точка *A*.

Линия *A-4* соответствует повышению давления обоих потоков пара в диффузоре эжектора от p_2 до p_1, а линия *4-1* — процессу конденсации этого количества пара в конденсаторе установки.

Поскольку в цикле установки работа извне не подводится[1)], а вместо нее подводится теплота в котле, эффективность цикла такой установки характеризуется коэффициентом теплоиспользования ξ, определяемым в виде

[1)] Работой насоса, подающего воду в котел, $h_{II} - h_I$ пренебрегаем вследствие ее малости, т.е. считаем, что $h_I \approx h_{II}$.

$$\xi = \frac{q_2}{q_{\text{ка}}}, \tag{13.23}$$

где q_2 — теплота, отводимая из охлаждаемого объема, а $q_{\text{ка}}$ — теплота, подводимая в котле.

Пользуясь обозначениями на рис. 13.17, можно записать это соотношение в следующем виде:

$$\xi = \frac{h_3 - h_2}{(h_{\text{IV}} - h_{\text{I}})g}, \tag{13.24}$$

где g обозначено отношение количества пара с давлением $p_{\text{ка}}$, подаваемого в сопло эжектора из котла, к количеству пара, поступающего в камеру смешения эжектора из испарителя.

Коэффициент теплоиспользования нельзя непосредственно сравнивать с холодильным коэффициентом ε, поскольку в выражении для ε фигурирует затраченная в цикле работа $l_{\text{ц}}$, а в выражении для ξ — затраченная в цикле теплота $q_{\text{ка}}$. Если обозначить через l^* работу, которая могла бы быть получена из этого количества теплоты в теплосиловом цикле, осуществляемом между источниками с температурами $T_{\text{ка}}$ и T_1, а через $\eta_{\text{т}}$ — термический КПД этого цикла, то тогда $q_{\text{ка}} = l^* / \eta_{\text{т}}$ и из (13.23) следует, что

$$\xi = \varepsilon^* \eta_{\text{т}}, \tag{13.25}$$

где ε^* — холодильный коэффициент рассматриваемой установки, определяемый как $\varepsilon^* = q_2 / l^*$. Поскольку значение $\eta_{\text{т}}$ в принципе точно не известно, так как не известен вид теплосилового цикла, очевидна вся условность такого приема. Для определенности можно лишь принять, что упомянутый теплосиловой цикл является циклом Карно. Из сказанного очевидно, что непосредственное сравнение эффективности циклов парокомпрессионной и пароэжекторной установок методически сложно.

Температура T_2 в цикле установки этого типа, как уже отмечено выше, лежит в пределах от 3 до 10 °С (давление насыщенных паров воды при этих температурах составляет соответственно от 0,7 до 1,2 кПа.

Верхняя температура цикла T_1 обычно поддерживается в пределах от 30 до 40 °С (давление насыщенных паров соответственно от 4,2 до 7,4 кПа).

Давление $p_{\text{к}}$ сухого насыщенного пара, подаваемого в сопло эжектора из котла, обычно выбирается в пределах от 0,3 до 1 МПа (температура в котле $T_{\text{ка}}$ достигает 180 °С).

С точки зрения термодинамики цикл пароэжекторной холодильной установки весьма несовершенен по сравнению с циклом парокомпрессионной установки, поскольку процесс смешения в эжекторе сопровождается значительными потерями работоспособности вследствие принципиально необратимого характера этого процесса. Тем не менее благодаря своей простоте (компактность, отсутствие движущихся частей [1)]) и возможности использования дешевого пара низких параметров пароэжекторные холодильные установки находят применение. Пароэжекторные установки могут работать не только с водяным паром; в качестве хладагента в них могут быть использованы, например, фреоны.

[1)] За исключением водяного насоса.

13.5. Понятие о цикле абсорбционной холодильной установки

Еще одной разновидностью холодильных циклов, в которых используется хладагент в виде влажного пара, является цикл абсорбционной холодильной установки. От уже рассмотренных циклов паровых холодильных установок — парокомпрессионной и пароэжекторной — он отличается способом сжатия пара, выходящего из испарителя.

В рассматриваемой установке используется явление абсорбции пара жидким раствором. *Абсорбцией называют поглощение вещества всем объемом поглощающего тела.* Как известно, пар чистого вещества может быть поглощен (сконденсирован) этим же веществом в жидком состоянии лишь в том случае, если жидкость имеет температуру меньшую, чем температура пара. На этом принципе, в частности, основаны рассмотренные в гл. 9 смешивающие регенеративные подогреватели.

В отличие от чистых веществ растворы обладают замечательной способностью абсорбировать (поглощать) пар раствора одного состава жидким раствором другого состава даже в том случае, когда температура жидкости выше температуры пара. Именно это свойство раствора и используется в абсорбционных холодильных установках.

Поскольку детальное рассмотрение процессов в растворах выходит за рамки настоящей книги, мы только кратко остановимся на процессе абсорбции.

Температура кипения бинарного раствора при постоянном давлении зависит от состава раствора. При этом температура кипения будет тем выше, чем больше в растворе доля компонента с более высокой температурой кипения. Зависимость температуры кипения бинарного раствора при постоянном давлении от состава раствора изображается кривой кипения в T, C-диаграмме, где C — массовая доля высококипящего компонента. T, C-диаграмма изображена на рис. 13.18 (кривая кипения — сплошная линия). Характерной особенностью растворов является то, что пар, получающийся при кипении раствора, имеет иной состав, чем находящийся с ним в равновесии жидкий раствор; пар более богат низкокипящим компонентом. Кривая пара — линия составов пара, находящегося в равновесии с жидкостью, изображена в T, C-диаграмме на рис. 13.18 штриховой линией. Как видно из рис. 13.18, при температуре T_1 в равновесии с жидким раствором состава C_M находится пар раствора состава C_N, а при температуре T_2 жидкому раствору состава C_m соответствует пар состава C_n. Если теперь пар состава C_n, имеющий температуру T_2, привести в соприкосновение с жидким раствором состава C_M при температуре T_1, по отношению к которому пар состава C_n является переохлажденным, то очевидно, что пар будет конденсироваться (абсорбироваться жидким раствором). Давление жидкости и пара в этом процессе одно и то же. Теплота парообразования, выделяющаяся в процессе абсорбции при температуре T_1, отводится из раствора. Получается раствор состава C, причем $C_m < C < C_N$.

Схема абсорбционной холодильной установки представлена на рис. 13.19. В качестве одного из возможных хладагентов в такой установке используется влажный пар аммиака. Жидкий насыщенный аммиак, дросселируясь в редукционном вентиле *1* от давления p_1 до давления p_2, охлаждается от температуры T_1 до температуры T_2. Затем влажный пар аммиака поступает в испаритель *2*, где степень сухости пара увеличивается до $x = 1$ за счет притока теплоты q_2 от охлаждаемого объема. Сухой насыщенный пар аммиака при температуре T_2 поступает

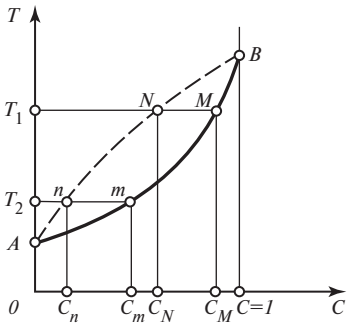


Рис. 13.18

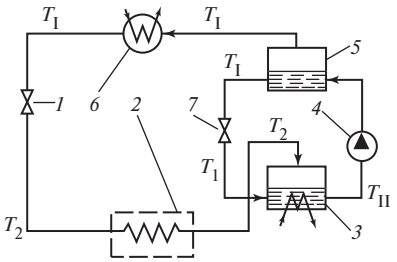


Рис. 13.19

в абсорбер *3*, куда подается также раствор аммиака в воде, имеющий температуру T_1. Поскольку при одном и том же давлении вода кипит при значительно более высокой температуре, чем аммиак, легкокипящим компонентом в этом растворе является аммиак. Этот раствор абсорбирует пар аммиака; теплота абсорбции $q_{абс}$, выделяющаяся при этом, отводится охлаждающей водой [1)]. Концентрация аммиака в растворе в процессе абсорбции увеличивается, и, следовательно, из абсорбера выходит обогащенный раствор (при температуре $T_2 < T_{II} < T_1$ и давлении p_2). С помощью насоса *4*, повышающего давление этого обогащенного раствора от p_2 до p_1, раствор подается в генератор аммиачного пара *5*, где за счет теплоты $q_{пг}$, подводимой к раствору от внешнего источника, происходит испарение раствора. Выделяющийся при этом пар значительно более богат аммиаком, чем раствор, из которого он получается. Практически из раствора выделяется почти чистый аммиачный пар, так как парциальное давление водяного пара в газовой фазе при этих температурах ничтожно мало. Этот аммиачный пар при температуре T_I и давлении p_1 поступает затем в конденсатор *6*, где он конденсируется, и жидкий аммиак в состоянии насыщения направляется в редукционный вентиль *1*. Что же касается выходящего из парогенератора *5* раствора, содержание аммиака в котором значительно снизилось в результате выпаривания, то этот бедный аммиаком раствор дросселируется в редукционном вентиле *7* от давления p_1 до давления p_2 и затем поступает в абсорбер *3*, где, как мы уже отмечали, он обогащается аммиаком за счет абсорбируемого аммиачного пара. Следует заметить, что при дросселировании в вентиле *7* температура бедного раствора практически не изменяется [2)]. Следовательно, практически $T_1 = T_I$.

Из приведенной схемы установки видно, что абсорбционный узел этой установки, состоящий из абсорбера *3*, генератора аммиачного пара *5*, насоса *4* и редукционного вентиля *7*, служит в конечном итоге для сжатия аммиачного пара от давления p_2 на выходе из испарителя до давления p_1 на входе в конденсатор. Преимущество этого способа сжатия аммиачного пара заключается в том, что если в обычной парокомпрессионной установке на сжатие пара затрачива-

[1)] При растворении аммиака в воде температура раствора возрастает, при этом уменьшается растворимость аммиака в воде. Поэтому, если не отводить от раствора теплоту, процесс абсорбции вскоре прекратится.

[2)] Поскольку слабый водный раствор аммиака по своим свойствам близок к воде, а температура этого раствора в холодильных установках заведомо меньше 248 °С — температуры, ниже которой коэффициент Джоуля—Томсона для воды в жидкой фазе отрицателен, дросселирование раствора сопровождается некоторым увеличением температуры, однако это изменение температуры пренебрежимо мало (для воды при $T = 20$ °С $\alpha_1 = -0{,}2 \cdot 10^{-5}$ м$^2 \cdot$ К/кг).

ется значительная работа, то в случае абсорбционной установки насос повышает давление жидкости (водоаммиачный раствор), причем затрата работы на привод этого насоса пренебрежимо мала по сравнению с затратой работы в компрессоре, да и сам насос компактен и конструкционно прост. Конечно, выигрыш в работе, затрачиваемой на привод компрессора, компенсируется затратой теплоты в генераторе аммиачного пара *5*; эта теплота отводится затем охлаждающей водой в абсорбере *3*, так что $q_{\text{абс}} = q_{\text{пг}}$ (если пренебречь работой насоса).

Коэффициент теплоиспользования абсорбционной холодильной установки определяется соотношением

$$\xi = \frac{q_2}{q_{\text{пг}}}; \tag{13.26}$$

здесь q_2 — теплота, отводимая из охлаждаемого объема, а $q_{\text{пг}}$ — теплота, подводимая в генераторе аммиачного пара.

Ранее абсорбционные холодильные установки были довольно широко распространены, однако с развитием компрессоростроения они были вытеснены компрессионными холодильными установками. Однако абсорбционное охлаждение и сейчас иногда применяется в холодильной технике (в том числе в некоторых типах бытовых холодильников). Абсорбционные холодильные установки целесообразно применять в том случае, когда для выпаривания аммиака из раствора в генераторе аммиачного пара может быть использован отработавший пар или другие теплоносители низкого температурного потенциала.

13.6. Цикл термоэлектрической холодильной установки

Термоэлектрический метод охлаждения основан на использовании эффекта Пельтье, рассмотренного в § 12.1. Напомним, что существо этого эффекта заключается в том, что если в термоэлектрической цепи пропускается ток от внешнего источника, то один из спаев цепи поглощает теплоту, а другой ее выделяет. Как показано в § 12.1, количество теплоты Q, поглощаемой или выделяющейся в спае, пропорционально силе тока в цепи:

$$Q = \alpha T I.$$

Если температуру среды, в которую помещен спай, выделяющий теплоту, обозначить T_1, а температуру среды, в которую помещен спай, поглощающий теплоту — T_2, то выражения для количеств теплоты, выделяющейся (Q_1) и поглощаемой (Q_2) в спаях, можно записать следующим образом:

$$Q_1 = \alpha T_1 I; \tag{13.27}$$

$$Q_2 = \alpha T_2 I. \tag{13.28}$$

Отсюда следует, что если $T_1 > T_2$, то и $Q_1 > Q_2$, т.е. в горячем спае выделяется большее количество теплоты, чем поглощается в холодном. Очевидно, что разность

$$Q_1 - Q_2 = \alpha I (T_1 - T_2) \tag{13.29}$$

равна затрате электроэнергии от внешнего источника. Эта энергия расходуется на совершение работы перемещения тока против разности электрических потенциалов, которая возникает в этой цепи при неравенстве T_1 и T_2 в соответствии с законом Зеебека; в самом деле, в соответствии с уравнением (12.2) разность потенциалов в цепи

$$\Delta E = \alpha (T_1 - T_2)$$

и, следовательно, работа электрического тока в этой цепи, равная, как известно, произведению силы тока на разность потенциалов, составит:

$$L = \alpha I(T_1 - T_2),$$

что совпадает с (13.29).

Если поместить спай, поглощающий теплоту, в охлаждаемый объем (температура спая T_2), а спай, выделяющий теплоту, в область более высокой температуры (T_1), то мы получим термоэлектрическую холодильную установку (рис. 13.20).

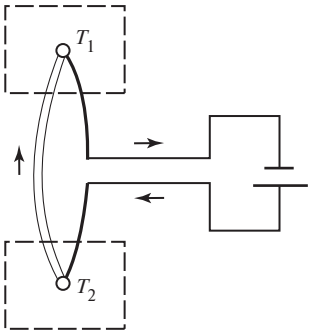


Рис. 13.20

Цикл термоэлектрической холодильной установки представляет собой обратный цикл термоэлектрического генератора, рассмотренного в гл. 12.

Если бы протекание тока по термоэлектрической цепи не сопровождалось необратимыми потерями, то холодильный коэффициент такой установки в соответствии с (13.2а) был бы равен:

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 I}{\alpha I(T_1 - T_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \qquad (13.30)$$

Эта величина совпадает с холодильным коэффициентом обратимого холодильного цикла Карно. Это и не удивительно: отвод теплоты из охлаждаемого объема происходит при постоянной температуре T_2 = const, а отдача теплоты горячему источнику — также при постоянной температуре T_1 = const, и, кроме того, мы предположили, что необратимые процессы отсутствуют.

В действительности работа термоэлектрической холодильной установки сопровождается необратимыми потерями двух типов: во-первых, распространение тока по проводнику сопровождается неизбежными джоулевыми потерями и, во-вторых, по проводникам, из которых составлена цепь, непрерывно перетекает теплота от горячего спая к холодному за счет теплопроводности.

Джоулевы потери определяются соотношением (12.21)

$$Q_{\text{дж}} = I^2 r,$$

где r — сопротивление термоэлектродов. Величина r в свою очередь определяется соотношением (12.22):

$$r = \left(\frac{\rho_{\text{I}}}{\sigma_{\text{I}}} + \frac{\rho_{\text{II}}}{\sigma_{\text{II}}}\right) l.$$

Приток теплоты к холодному спаю из горячего источника за счет теплопроводности вдоль проводников Q_λ определяется из уравнения (12.18)

$$Q_\lambda = \frac{\lambda_{\text{I}}\sigma_{\text{I}} + \lambda_{\text{II}}\sigma_{\text{II}}}{l}\,(T_1 - T_2),$$

или, что то же самое [см. (12.20)],

$$Q_\lambda = \Lambda(T_1 - T_2).$$

Как уже отмечалось в § 12.1, можно считать, что половина теплоты, выделяющейся в цепи в виде джоулевых потерь, поступает к холодному спаю, а половина — к горячему.

Следовательно, количество теплоты Q_2, отбираемой холодным спаем из охлаждаемого объема, будет меньше теплоты, определяемой уравнением

(13.28), на величину притока теплоты за счет джоулевых потерь (половина общей величины этих потерь) и за счет теплопроводности:

$$Q_2 = \alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_{\text{дж}} - Q_{\lambda}. \tag{13.31}$$

Работа цикла $L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2$, которая при отсутствии необратимых потерь определялась соотношением (13.29), должна включать и работу на преодоление электрического сопротивления цепи (джоулевы потери), так что

$$L_{\text{ц}} = \alpha I (T_1 - T_2) + Q_{\text{дж}}. \tag{13.32}$$

Следовательно, в соответствии с уравнением (13.2) выражение для холодильного коэффициента действительного цикла термоэлектрической холодильной установки можно записать в виде

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_{\text{дж}} - Q_{\lambda}}{\alpha I (T_1 - T_2) + Q_{\text{дж}}}. \tag{13.33}$$

Сравнение этого выражения с уравнением (13.30) показывает, как и следовало ожидать, что необратимые потери снижают величину холодильного коэффициента.

При этом очевидно, что чем выше значение α, чем меньше удельное сопротивление проводников, из которых составлена термоэлектрическая цепь (т.е. чем меньше $Q_{\text{дж}}$), и чем меньше коэффициент теплопроводности этих проводников (т.е. чем меньше Q_{λ}), тем выше значение холодильного коэффициента. Иными словами, холодильный коэффициент тем выше, чем выше значение коэффициента z, характеризующего свойства термоэлектрических материалов (этот коэффициент был введен в предыдущей главе при рассмотрении термоэлектрических генераторов).

Покажем это подробнее. Как видно из (13.33), холодильный коэффициент термоэлектрической холодильной установки зависит от величины тока I, т.е. от величины приложенного к термоэлектродам напряжения ΔE. Заменяя в (13.33) величину I из уравнения закона Ома

$$I = \frac{\Delta E}{r},$$

где r — сопротивление термоэлектродов, и подставляя значение Q_{λ} из уравнения (12.20), а $Q_{\text{дж}}$ — из уравнения (12.21), получаем:

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 - \frac{1}{2}\Delta E - \frac{r}{\Delta E}\Lambda (T_1 - T_2)}{\alpha (T_1 - T_2) + \Delta E}. \tag{13.34}$$

Значение ΔE, при котором холодильный коэффициент достигает максимума при данных T_1, T_2, α, Λ, r (обозначим это значение ΔE через ΔE^*), можно получить, дифференцируя уравнение (13.34) по ΔE и приравнивая полученный результат нулю, тогда

$$\Delta E^* = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \frac{2\alpha}{z} \left(1 + \sqrt{z \frac{T_1 + T_2}{2} + 1} \right); \tag{13.35}$$

здесь, как и в § 12.1, использовано обозначение (12.30)

$$z = \frac{\alpha^2}{\Lambda r},$$

для величины, характеризующей термоэлектроды термоэлектрической цепи. С учетом введенного в § 12.1 обозначения

$$\nu^* = \sqrt{z\,\frac{T_1 + T_2}{2} + 1}$$

получаем

$$\Delta E^* = \frac{\alpha(T_1 - T_2)}{\nu^* - 1}.$$

Подставляя это значение ΔE^* в уравнение (13.34), находим максимальное значение ε при данных T_1, T_2, α, Λ и r:

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}\;\frac{\nu^* - \dfrac{T_1}{T_2}}{\nu^* + 1}. \qquad (13.36)$$

Первый сомножитель, стоящий в правой части этого уравнения, представляет собой холодильный коэффициент обратного цикла Карно, а второй сомножитель учитывает уменьшение этого холодильного коэффициента вследствие необратимых процессов (теплопроводность и джоулевы потери).

Из уравнения (13.36) следует, что ε тем ближе к величине $T_2/(T_1 - T_2)$, чем больше значение ν^* по сравнению с T_1/T_2. В свою очередь, как видно из (12.34), ν^* тем больше, чем больше значение z. Следовательно, значение ε тем выше, чем больше z.

Как уже отмечалось в гл. 12, наибольшие значения z имеют полупроводниковые термоэлементы. Применение полупроводниковых термоэлементов позволяет получить значение ε на один-два порядка больше, чем в случае металлических термоэлементов.

Порядок величины ε для цикла термоэлектрической холодильной установки на полупроводниках может быть оценен на следующем примере. Рассмотрим полупроводниковую холодильную установку, термоэлектрическая цепь которой составлена из материалов, характеризуемых следующими свойствами: $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$ В/К; $\rho_I \approx \rho_{II} \approx 10^{-5}$ Ом · м; $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 1$ Вт/(м · К). Длину электродов примем равной $l = 0{,}01$ м, а плотность тока в электродах $j = 2 \cdot 10^5$ А/м^2 (0,2 А/мм^2). Температура охлаждаемого объема $T_2 = -5$ °С, а температура окружающей среды $T_1 = 20$ °С.

Вычислим холодильный коэффициент цикла этой установки. Расчеты будем вести на 1 мм^2 (т.е. $\sigma = 10^{-6}$ м^2) площади сечения каждого электрода.

В соответствии с уравнениями (12.19) и (12.20)

$$Q_{дж} = 2j^2\rho l\sigma = 2(2 \cdot 10^5)^2 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}01 \cdot 10^{-6} = 0{,}0080 \text{ Вт},$$

а в соответствии с уравнением (12.16)

$$Q_\lambda = \frac{2\lambda\sigma}{l}(T_1 - T_2) = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{0{,}01}\,25 = 0{,}0050 \text{ Вт}.$$

Далее,

$$\alpha T_2 I = 3 \cdot 10^{-4}(273{,}15 - 5) \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} = 0{,}0161 \text{ Вт};$$

$$\alpha(T_1 - T_2)I = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} = 0{,}0015 \text{ Вт}.$$

С учетом этих значений получаем из (13.31) и (13.32):

$$Q_2 = 0{,}0161 - \frac{1}{2} \cdot 0{,}0080 - 0{,}0050 = 0{,}0071 \text{ Вт};$$

$$L_{\text{ц}} = 0{,}0015 + 0{,}0080 = 0{,}0095 \text{ Вт},$$

так что

$$\varepsilon = \frac{0{,}0071}{0{,}0095} = 0{,}75\,.$$

Значение ε для холодильного цикла Карно, осуществляемого в этом интервале температур, равно в соответствии с (13.30):

$$\varepsilon = \frac{268{,}15}{25} = 10{,}7\,,$$

что более чем в 14 раз превышает значения для действительной холодильной установки.

Как видно из этого примера, термоэлектрические холодильные установки термодинамически весьма несовершенны. Однако благодаря простоте устройства и надежности в работе они получили определенное распространение в качестве небольших холодильных установок.

13.7. Принцип работы теплового насоса

В процессе работы всякой холодильной установки теплота отбирается из охлаждаемого объема и сообщается среде с более высокой температурой. Следовательно, результатом осуществления холодильного цикла является не только охлаждение теплоотдатчика, но и нагрев теплоприемника.

Это позволило Кельвину в 1852 г. выдвинуть предложение об использовании холодильного цикла для отопления помещений, т.е. о создании так называемого теплового насоса.

Тепловым насосом называют холодильную установку, используемую обычно для подвода теплоты к нагреваемому объему. Такого рода установку называют тепловым насосом потому, что она как бы «перекачивает» теплоту из холодного источника в горячий; в горячий источник поступает теплота q_1, равная сумме теплоты q_2, отобранной от холодильного источника, и работы $l_{\text{ц}}$, подводимой извне для осуществления этого холодильного цикла. По существу тепловым насосом является всякая холодильная установка, однако этот термин обычно применяется для обозначения тех установок, главной задачей которых является нагрев теплоприемника.

Эффективность теплового насоса оценивается так называемым отопительным коэффициентом, представляющим собой отношение количества теплоты q_1, сообщенной нагреваемому объему, к работе $l_{\text{ц}}$, подведенной в цикле:

$$\varepsilon_{\text{отоп}} = \frac{q_1}{l_{\text{ц}}}\,. \tag{13.37}$$

Нетрудно установить связь отопительного коэффициента $\varepsilon_{\text{отоп}}$ с холодильным коэффициентом ε той же установки; поскольку [см. (13.1)]

$$q_1 = q_2 + l_{\text{ц}},$$

то с учетом (13.2) получаем из (13.37):

$$\varepsilon_{\text{отоп}} = \varepsilon + 1. \tag{13.38}$$

Из этого соотношения следует, что чем выше холодильный коэффициент, тем выше и отопительный коэффициент цикла.

На осуществление любого холодильного цикла (в том числе, разумеется, и цикла установки, используемой в качестве теплового насоса) расходуется подводимая от внешнего источника работа $l_ц$[1)]. Эта работа затрачивается на привод компрессора или другого аппарата, осуществляющего сжатие хладагента. Разумеется, вся эта работа может быть полностью превращена в теплоту (например, в электронагревателе), которую можно будет использовать для нагрева помещения. Преимущество теплового насоса перед любыми другими отопительными устройствами состоит в том, что при затрате одного и того же количества энергии ($l_ц$) с помощью теплового насоса к нагреваемому помещению подводится всегда большее количество теплоты ($l_ц + q_2$), чем то, которое подводится при любом другом способе отопления (так, при использовании электронагрева количество теплоты, подведенной к нагреваемому объему, равно $l_ц$). Это не должно вызывать удивления: если электронагреватель лишь превращает работу в теплоту, то тепловой насос с помощью того же количества работы превращает теплоту низкого температурного потенциала в теплоту более высокого температурного потенциала («перекачивает» тепло).

Поскольку в тепловом насосе всегда $q_1 > l_ц$, следовательно, всегда $\varepsilon_{отоп} > 1$; это видно из уравнения (13.38).

Обычно отопительный коэффициент обратимых циклов тепловых насосов значительно больше единицы. Так, если в тепловом насосе осуществляется обратный цикл Карно, то в том случае, если температура охлаждаемого пространства $T_2 = 0$ °C, а температура нагреваемого помещения $T_1 = 25$ °C, отопительный коэффициент такого насоса, определяемый соотношением (13.38), с учетом (13.8)

$$\varepsilon_{отоп} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} + 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

будет равен:

$$\varepsilon_{отоп} = \frac{25 + 273{,}15}{25} = 11{,}9,$$

т.е. в этом случае в отапливаемое помещение подается теплота, количество которой в 11,9 раза превышает работу, затраченную в цикле.

Отопительные коэффициенты тепловых насосов, в которых используются циклы холодильных установок, менее совершенные, чем цикл Карно, имеют меньшее значение.

Уменьшение $\varepsilon_{отоп}$ в реальных установках вызывается также неизбежными потерями вследствие необратимости процессов в различных элементах установки. Отопительный коэффициент реальных тепловых насосов может составлять 3, 4 и более.

Впервые парокомпрессионная аммиачная теплонасосная установка была использована для отопления помещения в 1930 г. С тех пор было сооружено большое число тепловых насосов. Особенно быстро количество тепловых насосов растет в последние десятилетия; сфера их применения непрерывно расширяется.

[1)] В циклах пароэжекторной и абсорбционной установок подводится, как помнит читатель, не работа, а теплота.

В тепловых насосах используются циклы воздушных, парокомпрессионных и термоэлектрических холодильных установок.

Следует заметить, что холодильные установки могут использоваться и для совместного получения теплоты и холода. Например, еще в 1943 г. была сооружена аммиачная холодильная установка, предназначенная для катка с искусственным льдом; при этом вода, охлаждавшая конденсатор этой установки и за счет этого заметно нагревавшаяся, поступала в сеть городского теплоснабжения.

13.8. Методы сжижения газов

В лабораторной и производственной практике зачастую возникает необходимость кратковременного поддержания низких температур в том или ином объеме. Было бы неоправданным в каждом таком случае сооружать специальную холодильную установку. Гораздо более удобен способ, обычно применяемый в этих случаях,— использование сжиженных газов. Сжиженные газы используются также в энергетике, на транспорте, в пищевой промышленности, для ректификационных процессов и т.д. Все шире применяется транспортировка природного газа в сжиженном виде.

В табл. 13.2 приведены температуры кипения некоторых сжиженных газов при атмосферном давлении.

Если каким-либо образом сжижить газ, например азот, и затем залить этот жидкий азот в охлаждаемый объем, то, поскольку процесс испарения всякой чистой жидкости при постоянном давлении происходит при неизменной температуре, температура в охлаждаемом объеме будет сохраняться постоянной и равной температуре насыщения азота при атмосферном давлении, составляющей 77,4 К. Периодически восполняя потерю азота вследствие испарения (доливая жидкий азот в объем), можно поддерживать низкую температуру в охлаждаемом объеме.

Для длительного хранения сжиженных газов используют так называемые сосуды Дьюара — стеклянные или металлические сосуды с двойными стенками, разделенными вакуумным промежутком.

Если давление в объеме, в котором происходит испарение сжиженного газа, уменьшить по сравнению с атмосферным, то температура испаряющейся жидкости уменьшится и температура охлаждаемого объема станет несколько ниже. Практически для снижения давления газа, находящегося в равновесии со своей жидкостью, используется непрерывная откачка этого газа из охлаждаемого объема с помощью форвакуумных насосов; в этом случае охлаждаемый объем должен быть изолирован от окружающей атмосферы. Регулируя интенсивность откачки, можно изменять давление в охлаждаемом объеме и тем самым температуру испаряющейся жидкости.

Таблица 13.2. **Температуры кипения некоторых жидкостей при атмосферном давлении**

Вещество	T_s, К	Вещество	T_s, К
Кислород	90,2	Неон	27,3
Воздух [1)]	≈ 80	Водород	20,4
Азот	77,4	Гелий	4,2

[1)] Воздух является смесью нескольких газов, поэтому температура кипения сжиженного воздуха несколько изменяется (возрастает) в процессе кипения по мере уменьшения в жидкой фазе концентрации легкокипящего компонента (азота).

Как видно из табл. 13.2, низшую температуру кипения при атмосферном давлении имеет гелий (4,2 К). Применение откачки газообразного гелия из охлаждаемого объема позволяет поддерживать температуру гелия равной примерно 0,71 К [при этом давление насыщения равно 0,48 Па ($3{,}6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)].

Сжиженные газы используются не только в качестве хладагентов, но и для других целей.

Для сжижения газов используются три основных метода — каскадный метод Пикте, метод Линде и метод Клода.

Метод Пикте — это наиболее старый метод сжижения газов. Он назван по имени швейцарского физика Р.П. Пикте, предложившего этот метод в 1877 г. Для сжижения газов методом Пикте используется комбинация нескольких парокомпрессионных холодильных циклов (каскад). Схема установки, в которой осуществляется каскадный метод сжижения, изображена на рис. 13.21.

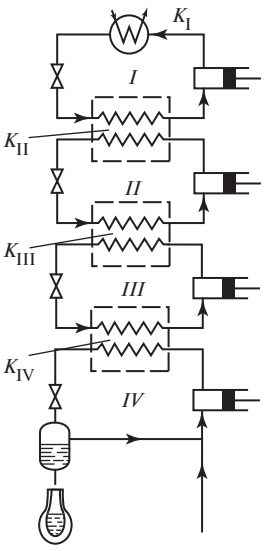


Рис. 13.21

В верхнем цикле *I* каскада конденсация хладагента в конденсаторе K_{I} осуществляется за счет отдачи теплоты охлаждающей воде. В цикле *II* используется другой хладагент, имеющий более низкую температуру кипения (при том же давлении), чем хладагент первого цикла. При этом конденсация хладагента второго цикла в конденсаторе K_{II} осуществляется за счет отдачи теплоты циркулирующему через этот конденсатор испаряющемуся хладагенту первого цикла (хладагент первого цикла выполняет для второго цикла ту же роль, что и охлаждающая вода для первого цикла)[1)].

При такой схеме организации цикла верхняя температура второго цикла T_1^{II} будет близка к нижней температуре первого цикла T_2^{I} (немного выше этой температуры) и, следовательно, нижняя температура второго цикла T_2^{II} будет в этом случае значительно ниже, чем в случае охлаждения конденсатора водой.

В следующем, третьем цикле каскада (*III*) используется еще более низкокипящий хладагент. В конденсаторе этого цикла K_{III} теплота от конденсирующегося хладагента третьего цикла отбирается испаряющимся хладагентом второго цикла; благодаря этому $T_2^{\mathrm{II}} \approx T_1^{\mathrm{III}}$.

В четвертом цикле каскада (*IV*) используется газ, подлежащий сжижению. В конденсаторе K_{IV} этот газ предварительно охлаждается до температуры T_1^{IV}, близкой к T_2^{III}.

Затем в редукционном вентиле этот газ расширяется до состояния, соответствующего двухфазной смеси. Жидкий компонент смеси отделяется (сепарируется) и выводится из циркуляционного контура, а несжиженная часть газа поступает на вход компрессора и повторяет цикл. Для компенсации сжиженного газа (выводимого из контура) в циркуляционный контур непрерывно добавляется газ извне.

[1)] С той разницей, что охлаждающая вода в конденсаторе не испаряется, а лишь несколько нагревается.

Следует обратить внимание на то, что по схеме каскадный цикл в известной мере сходен с бинарным теплосиловым циклом, рассмотренным в § 11.6 (с той разницей, что бинарный теплосиловой цикл составлен из прямых циклов, а каскадный — из обратных).

Число циклов (ступеней) в каскаде может быть различным в зависимости от того, какой газ сжижается. Например, для сжижения воздуха можно в принципе использовать четырехступенчатый каскад, аналогичный изображенному на рис. 13.21. В первом цикле используется аммиак, во втором — этилен, в третьем — кислород, а в четвертом сжижаемый газ — воздух. Эта же четырехступенчатая схема может быть использована и для сжижения азота. В принципе можно использовать пятиступенчатый каскад для сжижения неона или водорода, а шестиступенчатый— для сжижения гелия.

С помощью каскада Пикте в 1877 г. были сжижены кислород, азот и оксид углерода.

Схема ожижительной установки, выполненной по методу Пикте, очень сложна; эта установка состоит из нескольких циркуляционных контуров, включает в себя несколько компрессоров, конденсаторов, редукционных вентилей и т.д. Это затрудняет эксплуатацию таких установок, и в виде, показанном на рис. 13.21, такая установка в настоящее время не используется.

Значительно более компактна и проста в эксплуатации ожижительная установка, выполненная по методу Линде.

В *методе Линде*, впервые предложенном и осуществленном в 1895 г., сжижение достигается посредством охлаждения газа при адиабатном дросселировании с предварительным охлаждением этого газа перед дросселированием. Схема ожижительной установки, выполненной по методу Линде, изображена на рис. 13.22.

Газ, подлежащий сжижению, сжимается компрессором *1* до давления p_1, охлаждается посторонним хладагентом в теплообменнике-охладителе *2* и затем подается к редукционному вентилю *3*. Проходя через вентиль, газ дросселируется до давления p_2, и его температура при этом понижается (разумеется, если состояние газа перед дросселированием располагается под кривой инверсии), однако пока еще эта температура далека от температуры кипения этого вещества при давлении p_2, обычно равном атмосферному. Затем несколько охладившийся газ направляется в теплообменник *4*, где он противотоком омывает трубопровод (по которому газ подается к редукционному вентилю), и после этого поступает в компрессор. В результате процесса регенеративного теплообмена в теплообменнике температура газа, поступающего к вентилю, понижается; следовательно, понижается и температура газа за дросселем. В свою очередь этот газ в теплообменнике еще более охлаждает те порции газа, которые поступают к дросселю. Температура газа за дросселем становится еще более низкой и т.д. Процесс продолжается до тех пор, пока температура газа за редукционным вентилем не станет равна температуре насыщения при давлении p_2. Далее температура уже не понижается, а происходит конденсация газа при постоянной температуре. При этом из редукционного вентиля выходит двухфазная смесь. Жидкая фаза отделяется и выводится из установки, а газ через теплообменник возвращается в компрессор.

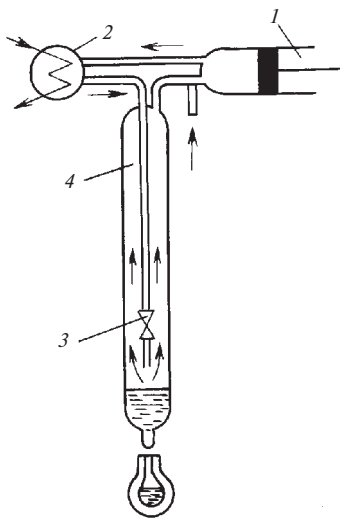


Рис. 13.22

Применение теплообменника-охладителя *2* необходимо в том случае, когда сжижается газ, у которого температура инверсии ниже, чем комнатная температура: в этом случае дросселирование газа будет приводить не к понижению, а к повышению температуры. Поэтому при сжижении кислорода по методу Линде используется предварительное охлаждение жидким аммиаком, при сжижении водорода ($T_{\text{инв}} \approx 183$ К) — жидким азотом, а при сжижении гелия ($T_{\text{инв}} \approx 38$ К) — жидким водородом.

Пользуясь методом Линде с предварительным охлаждением, английский физик Д. Дьюар в 1898 г. впервые получил жидкий водород. Метод Линде был использован и для сжижения гелия, имеющего по сравнению с любыми другими газами самую низкую точку кипения (4,2 К); впервые жидкий гелий был получен в 1908 г. голландским физиком Г. Камерлинг-Оннесом.

В ожижительных установках, работающих по *методу Клода*[1)], наряду с принципиально необратимым процессом расширения газа при адиабатном дросселировании используется адиабатное расширение с отдачей работы в детандере.

Как было показано в § 7.6, адиабатное расширение с отдачей внешней работы обеспечивает более эффективное охлаждение газа или жидкости, чем адиабатное дросселирование. В соответствии с уравнением (7.140)

$$\alpha_s > \alpha_h,$$

т.е.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s > \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h,$$

откуда следует, что при одних и тех же значениях p_1 и p_2 и одинаковой начальной температуре газа T_1 температура газа после расширения T_2 подчиняется неравенству

$$T_2^{(s)} < T_2^{(h)}, \tag{13.39}$$

где индекс (h) относится к адиабатному дросселированию, а (s) — к адиабатному расширению с отдачей работы.

Мы уже отмечали, что меньшая глубина охлаждения газа при адиабатном дросселировании по сравнению с охлаждением при адиабатном расширении с производством работы объясняется наличием принципиально неустранимых потерь вследствие необратимости в процессе дросселирования.

Схема ожижительной установки, работающей по методу Клода (обычно эти установки называют детандерными ожижителями), изображена на рис. 13.23. Отличие ее от установки Линде состоит в том, что вместо редукционного вентиля в ней используется детандер *2*. Так же как и в установке, работающей по схеме Линде, в детандерном ожижителе применяется предварительное охлаждение газа, сжатого в компрессоре *1*, в противоточном регенеративном теплообменнике *3*. Что же касается теплообменника-охладителя, то его применение в детандерном ожижителе необязательно: поскольку при расширении газа в детандере температура газа всегда понижается, можно сжижать газ и без предварительного охлаждения посторонним хладагентом. Такое предварительное охлаждение применяется в детандерных ожижителях лишь для уменьшения продолжительности пускового периода установки.

Обычно в детандерных ожижителях одновременно используются и дросселирование, и расширение в детандере. В этом случае (рис. 13.24) поток газа, выходящий из компрессора *1*, раздваивается: часть его расширяется в детандере *2*

[1)] Назван по имени французского инженера Ж. Клода, предложившего этот метод в 1902 г.

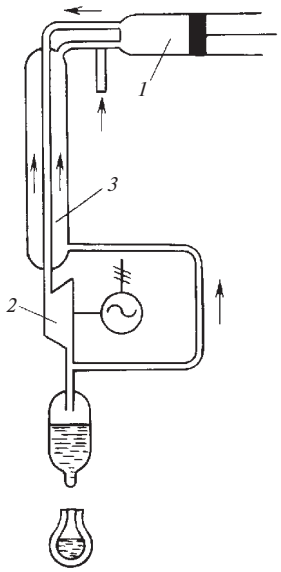


Рис. 13.23

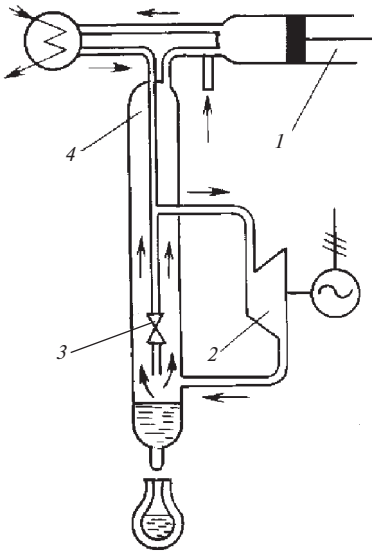


Рис. 13.24

и затем поступает в теплообменник *4*, где охлаждает другую часть газа, поступающего к редукционному вентилю *3*. Собственно сжиженный газ получается путем отделения жидкого компонента двухфазной смеси, выходящей из редукционного вентиля.

Понятно, что с точки зрения термодинамики детандерный ожижитель является более совершенным и эффективным аппаратом, чем ожижитель Линде, и требует лишь одного рабочего тела, хотя введение детандера несколько усложняет установку и увеличивает ее габаритные размеры.

Эффективность работы детандерных ожижителей в большой мере зависит от того, насколько велик внутренний относительный КПД собственно детандера. Коэффициент полезного действия современных поршневых детандеров имеет величину 0,65—0,90, как и турбодетандеров 0,85—0,92. Активно-реактивные турбодетандеры, конструкция которых разработана еще в 1938—1939 гг. советским физиком П.Л. Капицей, являются основой для крупных ожижительных установок.

Глава четырнадцатая

ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

14.1. Основные понятия

Со смесью сухого воздуха[1)] и водяного пара — влажным воздухом — приходится иметь дело в ряде теплотехнических процессов и прежде всего в процессе сушки. На тепловых электростанциях, расположенных далеко от источников водоснабжения, часто используется так называемое оборотное охлаждение циркуляционной воды, расчеты которого также требуют знания свойств влажного воздуха.

Влажный воздух представляет собой один из частных случаев газовой смеси.

Почему нужно особо рассматривать этот частный случай газовой смеси? Почему нельзя воспользоваться общими для газовых смесей закономерностями?

Ответ на эти вопросы заключается в следующем.

Для практики представляет интерес влажный воздух при атмосферном или близком к атмосферному давлении в интервале температур, ограниченном снизу не слишком низкими температурами (не ниже –50 °С). При этих параметрах сухой воздух может находиться только в газообразном состоянии, тогда как вода может находиться в паровой, жидкой или твердой фазе в зависимости от температуры смеси. Отсюда следует, что влажный воздух представляет собой такую смесь газов, один из компонентов которой — водяной пар — при снижении температуры может переходить в другую фазу (жидкую или твердую) и вследствие этого выпадать из смеси. Поэтому количество водяного пара в рассматриваемой смеси не может быть произвольным; в зависимости от температуры и полного давления смеси количество водяного пара во влажном воздухе, как мы увидим ниже, не может превышать определенного значения. В этом и состоит принципиальное отличие влажного воздуха от обычных газовых смесей.

Поскольку мы будем изучать влажный воздух при сравнительно невысоких (близких к атмосферному) давлениях, очевидно, что с достаточной для технических расчетов точностью можно рассматривать и сухой воздух, и содержащийся в нем водяной пар как идеальные газы[2)]. Это позволит при анализе термодинамических свойств влажного воздуха использовать закономерности, сформулированные ранее (§ 1.5) для идеально-газовых смесей.

Напомним, что в соответствии с законом Дальтона каждый отдельный газ ведет себя в газовой смеси так, как будто он один при температуре газовой смеси занимает весь объем смеси, или, что то же самое, сумма парциальных давлений газов, входящих в газовую смесь, равна общему давлению газовой смеси.

Обозначив парциальное давление сухого воздуха через $p_{\text{возд}}$, парциальное давление водяного пара через $p_{\text{п}}$ и давление смеси, т.е. влажного воздуха, через

[1)] Под термином «сухой воздух» подразумевается воздух, не содержащий водяного пара. Напомним, что относительная молекулярная масса воздуха $\mu_{\text{возд}} = 28{,}96$.

[2)] В справедливости этого положения можно убедиться на следующем примере. При $t = 50$ °С давление насыщения водяного пара составляет 12,3 кПа, а его удельный объем при этих параметрах $v'' = 12{,}03$ м^3/кг. Отсюда $z = pv/(RT)$ для такого пара составляет 0,997, что всего на 0,3 % отличается от значения z для идеального газа ($z_{\text{ид}} = 1$). Воздух при температуре 50 °С и атмосферном давлении имеет удельный объем $v = 0{,}917$ м^3/кг. Для воздуха при этих параметрах $z = 1{,}000$.

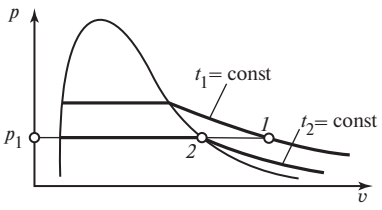


Рис. 14.1

p, получим в соответствии с законом Дальтона:

$$p = p_{\text{возд}} + p_{\text{п}}. \tag{14.1}$$

Так как обычно давление влажного воздуха равно атмосферному давлению (B), то можно написать:

$$B = p_{\text{возд}} + p_{\text{п}}. \tag{14.2}$$

Чем больше водяного пара находится в паровоздушной смеси, тем больше парциальное давление водяного пара в смеси.

Парциальное давление водяного пара во влажном воздухе не может быть выше p_s — давления насыщения при данной температуре влажного воздуха, т.е.

$$p_{\text{п}} \le p_s. \tag{14.3}$$

Максимальное парциальное давление водяного пара во влажном воздухе p_s определяется только температурой смеси и не зависит от давления смеси p.

Будем называть влажный воздух, в котором $p_{\text{п}} < p_s$, ненасыщенным, а влажный воздух, у которого $p_{\text{п}} = p_s$, — насыщенным. Водяной пар, содержащийся в ненасыщенном влажном воздухе (т.е. пар, у которого $p_{\text{п}} < p_s$), находится в перегретом состоянии. Если понижать температуру ненасыщенного влажного воздуха, сохраняя его давление постоянным, то можно достигнуть состояния насыщения (это очевидно из p, v-диаграммы воды, приведенной на рис. 14.1). При этом перегретый водяной пар, имеющий начальную температуру t_1 (точка *1* на рис. 14.1), будет охлажден до температуры t_2, для которой давление пара соответствует состоянию насыщения (точка *2*), и при дальнейшем понижении температуры из воздуха будет выпадать влага и уменьшаться парциальное давление пара. С этим явлением мы часто сталкиваемся в повседневной жизни: так как атмосферный воздух всегда содержит какое-то количество водяных паров, то часто при понижении температуры воздух становится насыщенным, о чем свидетельствует появление тумана или росы. Поэтому температура, при которой давление $p_{\text{п}}$ становится разным p_s, называется точкой росы.

Влагосодержание, абсолютная и относительная влажность. Введем некоторые новые понятия, удобные при рассмотрении влажного воздуха.

Будем называть массовым влагосодержанием d отношение массового количества влаги, содержащейся во влажном воздухе, $G_{\text{воды}}$ к массовому количеству сухого воздуха $G_{\text{возд}}$:

$$d = \frac{G_{\text{воды}}}{G_{\text{возд}}}. \tag{14.4}$$

Следовательно, d представляет собой массу влаги (в килограммах), приходящейся на 1 кг сухого воздуха [1)] или, что то же самое, на $(1 + d)$ кг влажного воздуха.

Иногда оказывается более удобным иметь дело с числом молей водяного пара и сухого воздуха. В этом случае можно определить мольное влагосодержание x как отношение числа молей водяного пара к числу молей сухого воздуха. Число молей водяного пара в смеси равно величине $G_{\text{воды}}/\mu_{\text{воды}}$, а число молей сухого воздуха — величина $G_{\text{возд}}/\mu_{\text{возд}}$, где $\mu_{\text{воды}}$ и $\mu_{\text{возд}}$ — молекулярные массы соответственно воды и воздуха. Отсюда следует, что

$$x = \frac{\mu_{\text{возд}} G_{\text{воды}}}{\mu_{\text{воды}} G_{\text{возд}}}. \tag{14.5}$$

[1)] Иногда d выражают в граммах влаги на 1 кг сухого воздуха.

Так как $\mu_{\text{возд}} = 28{,}96$ и $\mu_{\text{воды}} = 18{,}016$, то с учетом (14.4) получаем:

$$x = 1{,}61d \tag{14.6}$$

или

$$d = 0{,}622x. \tag{14.7}$$

Величины d и x характеризуют влажный воздух, в котором вода может находиться как в виде пара, так и в виде капелек влаги или кристалликов льда (снег).

Уравнение Клапейрона для одного моля сухого воздуха имеет вид:

$$p_{\text{возд}}V = \mu RT; \tag{14.8}$$

здесь V — объем, занимаемый одним молем сухого воздуха.

Если мольное влагосодержание равно x, то для x молей воды, занимающих тот же объем V, уравнение Клапейрона будет иметь вид:

$$p_{\text{п}}V = x\mu RT. \tag{14.9}$$

Деля (14.9) на (14.8), получаем:

$$x_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{возд}}} = \frac{p_{\text{п}}}{p - p_{\text{п}}}, \tag{14.10}$$

откуда с учетом (14.2) имеем для случая, когда влажный воздух находится при атмосферном давлении:

$$x_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}}. \tag{14.11}$$

Учитывая (14.7), находим:

$$d_{\text{п}} = 0{,}622\,\frac{p_{\text{п}}}{p - p_{\text{п}}}, \tag{14.12}$$

и для случая, когда влажный воздух находится при атмосферном давлении,

$$d_{\text{п}} = 0{,}622\,\frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}}. \tag{14.13}$$

Следует подчеркнуть, что если величины d и x, определяемые соотношениями (14.4) и (14.5), характеризуют влажный воздух, в котором вода может находиться как к виде пара, так и в виде капелек влаги (туман) или кристалликов льда (снег), то соотношения (14.10)—(14.13) относятся лишь к случаю, когда влага содержится в виде пара, так как только в этом случае может быть применено уравнение идеального газа (14.9). Поэтому величины d и x, фигурирующие в этих соотношениях, снабжены индексом «п». Мы будем называть величины $d_{\text{п}}$ и $x_{\text{п}}$ *паросодержанием*.

Парциальное давление водяного пара $p_{\text{п}}$ во влажном воздухе может меняться в пределах от нуля для сухого воздуха до величины B для чистого водяного пара. Из уравнений (14.11) и (14.13) следует, что величины $x_{\text{п}}$ и $d_{\text{п}}$ соответственно изменяются от нуля (сухой воздух) до бесконечности (чистый водяной пар, температура которого равна температуре насыщения при данном давлении или выше нее).

Максимально возможное паросодержание при заданной температуре влажного воздуха можно определить из уравнений (14.10)—(14.13), если только вместо парциального давления пара $p_{\text{п}}$ подставить его максимальное значение, т.е. давление насыщения при этой температуре p_s.

Тогда

$$x_s = \frac{p_s}{B - p_s}\ ; \tag{14.14}$$

$$d_s = 0{,}622\ \frac{p_s}{B - p_s}\ . \tag{14.15}$$

Из этих соотношений следует, что максимальное паросодержание зависит, во-первых, от давления влажного воздуха (барометрического давления B) и, во-вторых, от температуры влажного воздуха, так как величина p_s однозначно определяется температурой. Так как давление насыщения водяного пара увеличивается с ростом температуры, то, следовательно, чем выше температура воздуха, тем выше его максимальное паросодержание.

Из уравнений (14.14) и (14.15) для случая $p = B$ следует, в частности, что при температуре 100 °С, когда давление насыщения водяного пара равно барометрическому, величины x_s и d_s обращаются в бесконечность (так как стоящая в знаменателе величина $B - p_s$ обращается в нуль).

Введем еще одно понятие, удобное при описании влажного воздуха, — понятие относительной влажности. Относительной влажностью называют отношение парциального давления водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к давлению насыщения водяного пара при данной температуре (т.е. к максимально возможному парциальному давлению водяного пара при этой температуре):

$$\varphi = \frac{p_{\text{п}}}{p_s}. \tag{14.16}$$

Величина φ обычно выражается в процентах. Поскольку $0 \le p_{\text{п}} \le p_s$, то $0 \le \varphi \le 100\ \%$. Для сухого воздуха $\varphi = 0$, для насыщенного влажного воздуха $\varphi = 100\ \%$.

Относительная влажность сама по себе полностью не характеризует содержание пара во влажном воздухе; для этого нужно еще знать температуру влажного воздуха, однозначно определяющую величину p_s. Если паросодержание воздуха сохраняется постоянным, а температура воздуха повышается, то относительная влажность воздуха уменьшается, так как с ростом температуры растет p_s водяного пара.

Наконец, используется также отношение

$$\psi = \frac{d_{\text{п}}}{d_s}, \tag{14.17}$$

именуемое степенью насыщения.

Отсюда с учетом (14.13) и (14.15) получаем:

$$\psi = \frac{p_{\text{п}}}{p_s}\ \frac{B - p_s}{B - p_{\text{п}}} \tag{14.18}$$

или

$$\psi = \varphi\ \frac{B - p_s}{B - p_{\text{п}}}\ . \tag{14.19}$$

Если температура влажного воздуха не слишком велика, то p_s (а тем более $p_{\text{п}} \le p_s$) мало по сравнению с B и поэтому можно считать, что

$$\psi \approx \varphi. \tag{14.20}$$

Помимо понятия относительной влажности иногда используется понятие абсолютной влажности. Под абсолютной влажностью понимают парциальное давление водяного пара $p_{\text{п}}$ во влажном воздухе, обычно выражаемое в миллиметрах ртутного столба (напомним, что 1 мм рт. ст. = 133,322 Па). Иногда абсолютной влажностью называют массу водяного пара, содержащегося в 1 м^3 влажного воздуха, выраженную в граммах.

Численно эти две величины — парциальное давление водяного пара в миллиметрах ртутного столба и масса водяного пара в граммах на 1 м^3 влажного воздуха — почти равны, а при температуре 15,7 °С строго равны друг другу. Справедливость последнего утверждения нетрудно доказать следующим образом. Рассмотрим уравнение Клапейрона для некоторого количества водяного пара массой G, занимающего объем V:

$$p_{\text{п}} V = G R_{\text{п}} T;$$

в этом соотношении, как известно, $p_{\text{п}}$ должно быть выражено в паскалях, V — в кубических метрах, G — в килограммах, $R_{\text{п}}$ — в джоулях на килограмм на градус, T — в градусах Кельвина. Если же $p_{\text{п}}$ выражено в миллиметрах ртутного столба, а G — в граммах, то это уравнение запишется следующим образом:

$$\frac{p_{\text{п}}}{7{,}5 \cdot 10^{-3}} \; V = \frac{G}{10^3} \; R_{\text{п}} T .$$

Так как $p_{\text{п}}$ и G/V и есть те два определения абсолютной влажности, о которых речь шла выше, то очевидно, что температура, при которой эти величины численно равны друг другу, т.е. $p_{\text{п}}/(G/V) = 1$, определится из этого уравнения следующим образом [1)]:

$$T = \left(p_{\text{п}} \frac{V}{G} \right) \frac{10^6}{7{,}5 \cdot 4602} = \frac{10^6}{7{,}5 \cdot 4602} = 288{,}84 \; ,$$

т.е. 15,7 °С.

Рассмотрим теперь вопрос о вычислении плотности влажного воздуха.

В соответствии с уравнением (1.62) газовая постоянная смеси двух идеальных газов — сухого воздуха и водяного пара — определяется выражением

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{r_{\text{возд}} \mu_{\text{возд}} + r_{\text{п}} \mu_{\text{п}}} \; , \qquad (14.21)$$

где $r_{\text{возд}}$ и $r_{\text{п}}$ — объемные доли соответственно сухого воздуха и водяного пара в смеси. Поскольку, как известно, объемные доли каждого из компонентов могут быть выражены как отношение парциального давления газа в смеси к общему давлению смеси, то

$$r_{\text{возд}} = \frac{p_{\text{возд}}}{p} = \frac{p - p_{\text{п}}}{p} \qquad \text{и} \qquad r_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}}}{p} .$$

С учетом того, что $\mu_{\text{возд}} = 28{,}96$ и $\mu_{\text{п}} = 18{,}016$, получаем из (14.21):

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{\dfrac{p - p_{\text{п}}}{p} \; 28{,}96 + \dfrac{p_{\text{п}}}{p} \; 18{,}016}$$

[1)] Напомним, что $R_{\text{п}} = 461{,}526$ Дж/(кг · К).

или, преобразовав знаменатель правой части этого соотношения,

$$R_{\text{см}} = \frac{8314}{28{,}96 - 10{,}94\,\dfrac{p_{\text{п}}}{p}}. \tag{14.22}$$

Зная $R_{\text{см}}$, запишем уравнение состояния влажного воздуха:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{8314T}{28{,}96 - 10{,}94\,\dfrac{p_{\text{п}}}{p}}, \tag{14.23}$$

откуда

$$\rho = \frac{28{,}96p - 10{,}94\,p_{\text{п}}}{8314T}. \tag{14.24}$$

Из этого соотношения следует, что чем больше влажность воздуха (т.е. чем выше парциальное давление водяного пара в воздухе $p_{\text{п}}$), тем меньше плотность воздуха. Следовательно, влажный воздух всегда легче, чем сухой.

Калорические свойства влажного воздуха. Энтальпия $(1 + d)$ кг влажного воздуха, которую мы обозначим H, равна сумме энтальпии 1 кг сухого воздуха $h_{\text{возд}}$ и энтальпии содержащихся в этом воздухе d кг водяного пара:

$$H = h_{\text{возд}} + h_{\text{п}}d. \tag{14.25}$$

При расчете энтальпии смесей всегда очень важно иметь одно и то же начало отсчета энтальпии каждого из компонентов. В соответствии с установившейся практикой энтальпия воды отсчитывается от 0 °С [1]. Энтальпию сухого воздуха также будем отсчитывать от 0°С.

Рассчитаем теперь энтальпию каждого из компонентов паровоздушной смеси. Энтальпия водяного пара при температуре t и давлении p определяется из уравнения

$$h_{\text{п}} = r\,(0\ ^\circ\text{C}) + \int_0^t c_p^{\text{п}}\,\mathrm{d}t + \int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\,, \tag{14.26}$$

где r (0 °С) — теплота парообразования при t = 0 °С; $c_p^{\text{п}}$ — теплоемкость водяного пара на изобаре p_0 = 610,8 Па = 0,006228 кгс/см^2 (давление насыщения при t = 0 °С), а последнее слагаемое представляет собой изменение энтальпии с ростом давления на изотерме t. Поскольку в данном случае водяной пар может рассматриваться как идеальный газ, то, учитывая, что теплоемкость и энтальпия идеальных газов не зависят от давления, а теплоемкость водяного пара в идеально-газовом состоянии $c_{p_0}^{\text{п}}$ для рассматриваемого малого интервала температур может быть принята постоянной [$c_{p_0}^{\text{п}}$ = 1,93 кДж/ (кг · К)], соотношение (14.26) может быть существенно упрощено:

$$h_{\text{п}} = r\,(0\ ^\circ\text{C}) + c_{p_0}^{\text{п}}\,t\,. \tag{14.27}$$

[1] Как отмечалось в § 2.4, в соответствии с решением VI Международной конференции по свойствам водяного пара (1963 г.) нуль отсчета калорических величин воды выбран следующим образом: принято, что внутренняя энергия воды в тройной точке (0,01 °С) равна нулю. В этом случае энтальпия воды при температуре 0 °С равна –0,0400 кДж/кг; это величина, пренебрежимо малая по сравнению с энтальпией водяного пара при этой температуре (2500 кДж/кг), так что для технических расчетов влажного воздуха можно считать, что энтальпия воды равна нулю при 0 °С, т.е. отсчитывается от 0 °С.

Поскольку r (0 °С) = 2501 кДж/кг, то

$$h_{\text{п}} = 2501 + 1{,}93t. \tag{14.28}$$

Сухой воздух также рассматривается нами как идеальный газ. С учетом этого и в соответствии с выбранным нами началом отсчета энтальпии сухого воздуха можно записать:

$$h_{\text{возд}} = c_{p_0}^{\text{возд}} t\,. \tag{14.29}$$

Для рассматриваемого интервала температур величина $c_{p_0}^{\text{возд}}$ =1 кДж/(кг · К) и, таким образом,

$$h_{\text{возд}} = t. \tag{14.30}$$

С учетом (14.28) и (14.30) соотношение (14.25) для подсчета энтальпии влажного воздуха запишется следующим образом:

$$H = t + d_{\text{п}}(2501 + 1{,}93t). \tag{14.31}$$

Как видно из этого уравнения, энтальпия влажного воздуха не зависит от давления; это естественно, поскольку компоненты смеси мы считаем идеальными газами, не реагирующими между собой.

Напомним, что здесь величина H относится к 1 кг сухого воздуха или к (1 + d) кг влажного воздуха.

В наиболее общем случае влажный воздух может содержать влагу не только в виде пара, но и в виде жидкости (туман) или льда (снег). В этом случае влагосодержание d может быть выражено следующим образом:

$$d = d_{\text{п}} + d_{\text{ж}} + d_{\text{т}}, \tag{14.32}$$

где $d_{\text{ж}}$ и $d_{\text{т}}$ — содержание соответственно воды и льда, а выражение для энтальпии такого воздуха по аналогии с (14.25) можно записать в виде

$$H = h_{\text{возд}} + d_{\text{п}} h_{\text{п}} + d_{\text{ж}} h_{\text{ж}} + d_{\text{т}} h_{\text{т}}, \tag{14.33}$$

где $h_{\text{ж}}$ и $h_{\text{т}}$ — энтальпия соответственно воды и льда.

Поскольку теплоемкость воды при температурах 0—100 °С можно принять равной $c_p^{\text{в}}$ = 4,19 кДж/(кг · К), то энтальпия воды, содержащейся в воздухе, $h_{\text{ж}} = c_p^{\text{в}} t$ может быть выражена в виде, кДж/кг,

$$h_{\text{ж}} = 4{,}19t. \tag{14.34}$$

Энтальпия льда при 0 °С меньше энтальпии воды при этой же температуре (а она, как известно, принимается равной нулю) на значение теплоты плавления льда 335 кДж/кг, т.е. энтальпия льда при 0 °С отрицательна и равна $h_{\text{т}}$ (0 °С) = = –335 кДж/кг. Теплоемкость льда равна примерно $c_p^{\text{т}}$ = 2,1 кДж/(кг · К). Следовательно, энтальпия льда при температуре t равна:

$$h_{\text{т}}(t) = h_{\text{т}}(0\ ^\circ\text{C}) + c_p^{\text{т}} t\,,$$

или, кДж/кг,

$$h_{\text{т}}(t) = -335 + 2{,}1t. \tag{14.35}$$

С учетом (14.31), (14.34) и (14.35) получаем из (14.33), кДж/кг,:

$$H = t + d_{\text{п}}(2501 + 1{,}93t) + 4{,}19 d_{\text{ж}} t + d_{\text{т}}(-335 + 2{,}1t). \tag{14.36}$$

В том случае, когда в воздухе содержится вода или лед, паросодержание является максимально возможным, т.е. при $d_{\text{ж}} > 0$ или $d_{\text{т}} > 0$ имеем $d_{\text{п}} = d_s$.

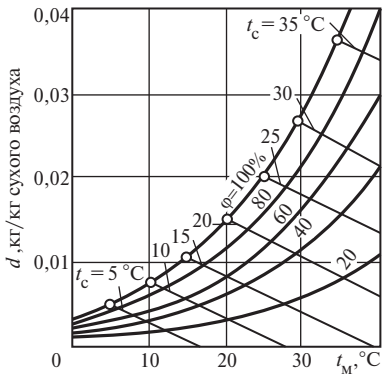


Рис. 14.2

Психрометр. Для измерения влажности часто применяют прибор, называемый *психрометром*. Он состоит из двух ртутных термометров — сухого и так называемого мокрого. Мокрый термометр отличается от сухого тем, что его ртутный шарик обернут тканью, смоченной водой. Когда поток влажного воздуха обдувает ртутные шарики этих термометров, сухой термометр показывает температуру влажного воздуха. Мокрый термометр показывает температуру, которую имеет вода, содержащаяся во влажной ткани, покрывающей ртутный шарик этого термометра. Очевидно, что при обдувании влажного термометра воздухом происходит испарение воды с поверхности мокрой ткани (если только влажный воздух не является насыщенным). При этом вода будет испаряться тем интенсивнее, чем суше воздух, обдувающий ткань (т.е. чем меньше парциальное давление пара в воздухе). Поскольку на испарение влаги затрачивается теплота, равная теплоте парообразования воды, отбираемой в первую очередь от самой воды, то температура влажной ткани будет понижаться. Если бы не было притока теплоты к мокрому термометру извне, из окружающих слоев воздуха, то температура влажной ткани снижалась бы до тех пор, пока не стала бы равна температуре насыщения воды при давлении, равном парциальному давлению водяного пара в изучаемом воздухе, т.е. температуре точки росы для данного парциального давления водяного пара. В этом случае вода в ткани перестает испаряться и температура будет оставаться неизменной во времени. Измерив эту температуру точки росы и найдя для нее давление насыщения водяного пара (с помощью таблицы или диаграммы для p_s, T_s-зависимости воды), мы определим парциальное давление водяного пара во влажном воздухе и, следовательно, влажность воздуха.

В действительности, однако, при понижении температуры влажной ткани вследствие появляющейся при этом разности температуры воды в ткани и температуры окружающего воздуха происходит приток теплоты к влажной ткани из близлежащих слоев воздуха. Благодаря этому равновесие (неизменность температуры влажной ткани) устанавливается не при температуре точки росы, а при несколько более высокой температуре. Эта температура носит название температуры мокрого термометра.

Разность между температурой сухого термометра $t_с$ и температурой мокрого термометра $t_м$ пропорциональна влажности воздуха: чем суше воздух, тем больше разность $t_с - t_м$; если же воздух насыщен паром, то $t_с = t_м$, так как парциальное давление водяного пара в воздухе равно давлению насыщения водяного пара при этой температуре $t_с$.

Зависимость влагосодержания воздуха d от $t_с$ и $t_м$ устанавливается путем экспериментов, по результатам которых составляются специальные психрометрические диаграммы (рис. 14.2) или таблицы. С помощью этих диаграмм и таблиц можно по показаниям психрометра легко определить влагосодержание воздуха.

14.2. *H, d*-диаграмма влажного воздуха

Если по оси ординат отложить энтальпию влажного воздуха H, а по оси абсцисс — влагосодержание d, то получим H, d-диаграмму, с помощью которой удается значительно упростить расчеты, связанные с влажным воздухом, в частности определение параметров и исследование процессов сушки. Прямоуголь-

ная *H*, *d*-диаграмма влажного воздуха показана на рис. 14.3. Наносимые в этой диаграмме значения *H* в зависимости от *d* для разных температур рассчитаны по уравнению (14.31).

Рассмотрим в этой диаграмме изотермы насыщенного воздуха. Дифференцируя по $d_{\text{п}}$ при t = const уравнение (14.25) с учетом (14.27), получаем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial d_{\text{п}}}\right)_t = r\,(0\ ^\circ\text{C}) + c^{\text{п}}_{p_0} t\,. \qquad (14.37)$$

Отсюда очевидно, что изотермы ненасыщенного воздуха в *H*, *d*-диаграмме являются прямыми, так как коэффициенты наклона $(\partial H/\partial d_{\text{п}})_t$ являются для заданных температур постоянными величинами. Из (14.37) следует также, что чем выше температура, тем круче идет изотерма (рис. 14.3). Наименьший наклон имеет изотерма 0 °С, исходящая, как видно из уравнения (14.31), из начала координат.

Для того чтобы нанести на этой диаграмме линию насыщения влажного воздуха водяным паром (линию φ = 100 %), необходимо для каждой из температур определить величину d_s. Точка на данной изотерме, соответствующая d_s, будет принадлежать линии насыщения. Величина d_s определяется с помощью соотношения (14.15) по известному атмосферному давлению *B* и давлению насыщения водяного пара p_s. Величина d_s будет различной для различных изотерм. Напомним, что, как установлено нами ранее, чем выше температура, тем больше величина d_s. Следовательно, в *H*, *d*-диаграмме линия насыщения влажного воздуха водяным паром имеет положительный наклон (см. рис. 14.3)[1)].

Из рис. 14.3 видно, что изотермы ненасыщенного воздуха (между линией насыщения и изотермой 100 °С) занимают узкую полосу на плоскости диаграммы. Как следует из уравнения (14.31), энтальпия влажного воздуха сильно меняется с изменением $d_{\text{п}}$, но сравнительно мало с изменением температуры воздуха. Так, при d = 0 энтальпия воздуха при 0 °С равна нулю, а при 100 °С равна 100 кДж/кг сухого воздуха, тогда как при d = 0,5 энтальпия воздуха при 0 °С равна 1250, а при 100 °С — 1447 кДж/кг сухого воздуха. Диаграмма в таком виде очень неудобна для пользования, так как интересная для практических расчетов область ненасыщенного воздуха слишком сжата, а попытка увеличить масштаб энтальпии по оси ординат приводит к растягиванию диаграммы по вертикали. Поэтому весьма удобной оказывается *H*, *d*-диаграмма с осью абсцисс, совмещенной с изотермой 0 °С. В этом случае ось *d* оказывается наклоненной к оси абсцисс под углом α, тангенс которого определяется из соотношения (14.37) для случая, когда t = 0 °С, т.е. $(\partial H/\partial d_{\text{п}})_{0\,^\circ\text{C}}$ = 2501 кДж/кг пара. Таким образом, *H*, *d*-диаграмма в этом варианте является косоугольной (рис. 14.4). Как видно из рисунка, область ненасыщенного воздуха в этом слу-

[1)] На рис. 14.3 нанесена линия насыщения для барометрического давления 98 кПа; для других давлений $d_s = 0{,}622 p_s/(p - p_s)$, где p — давление влажного воздуха. Очевидно, что чем больше p, тем меньше значение d_s на данной изотерме. Поэтому чем больше p, тем выше расположена линия насыщения в *H*, *d*-диаграмме.

Что же касается изотерм ненасыщенного воздуха, расположенных левее линии насыщения, то, как отмечено в § 14.1, энтальпия влажного воздуха не зависит от давления. Следовательно, каждая из изотерм является общей для различных давлений влажного воздуха (разумеется, при условии, что эти давления не слишком велики, так что сохраняется справедливость идеально-газового приближения влажного воздуха).

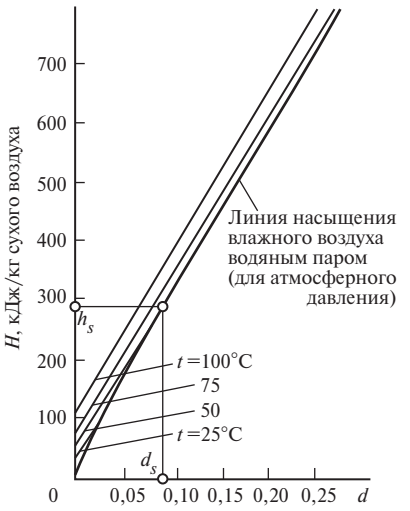


Рис. 14.3

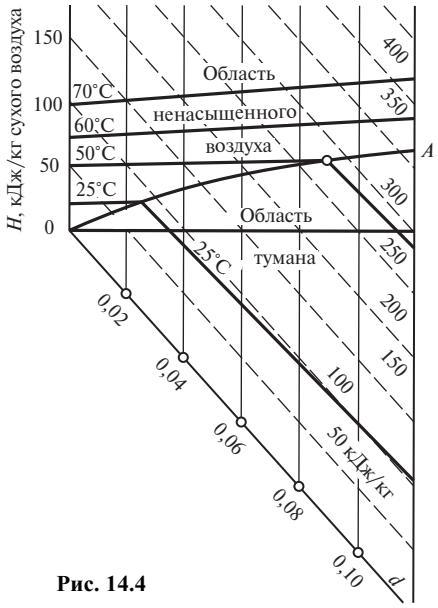


Рис. 14.4

чае занимает значительно бóльшую площадь диаграммы. Линии d = const в этой косоугольной диаграмме располагаются вертикально, параллельно оси ординат.

В косоугольной H, d-диаграмме изоэнтальпы (штриховые линии на рис. 14.4) расположены параллельно оси d, т.е. под тем же углом α. Наклон изотерм в косоугольной системе также растет с ростом температуры, причем наклон изотермы 0 °С равен нулю.

Построение линии насыщения влажного воздуха водяным паром в косоугольной диаграмме (линия 0A на рис. 14.4) осуществляется точно так же, как это описано выше для прямоугольной диаграммы.

В соответствии с § 14.1 для атмосферного давления при t = 100 °С величина $d_s = \infty$. Следовательно, при атмосферном давлении линия насыщения влажного воздуха водяным паром в H, d-диаграмме с ростом температуры будет асимптотически приближаться к изотерме 100 °С.

Мы уже отмечали, что если воздух насыщен водяным паром, то дальнейшее впрыскивание воды в такой воздух не приводит к росту паросодержания — оно уже достигло максимально возможного значения и влага будет конденсироваться, образуя туман. Соответственно в H, d-диаграмме правее линии насыщения будет располагаться область насыщенного воздуха (так называемая область тумана). Если изотерма влажного воздуха продолжена правее линии насыщения, то хотя d растет, $d_{\text{п}}$ остается постоянным и равным d_s и, следовательно, рост d осуществляется только за счет роста $d_{\text{ж}}$ (твердая фаза выпадает лишь при $t \le 0$ °С, поэтому при $t > 0$ °С $d_{\text{т}} = 0$).

Определим теперь, как будут располагаться изотермы в области насыщенного воздуха (области тумана). Дифференцируя выражение (14.36) по d при t = = const с учетом того, что $d_{\text{п}} = d_s$ = const и $d_{\text{т}} = 0$, получаем:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial d_{\text{п}}}\right)_t = 4{,}19t. \qquad (14.38)$$

Отсюда видно, что изотермы в области насыщенного воздуха представляют собой прямые линии, угол наклона которых тем больше, чем выше температура. Из (14.37) и (14.38) следует, что при переходе через линию насыщения изотерма

претерпевает излом, причем наклон изотермы в области насыщенного воздуха значительно меньше, чем в области ненасыщенного. Из (14.38) следует также, что в области тумана изотерма 0 °С совпадает с изоэнтальпой, а так как температура обычно не очень велика, то изотермы $t > 0$ °С также очень близки по своему направлению[1)] к изоэнтальпам (см. рис. 14.4, изотермы 25 и 50 °С).

Рассмотрим теперь влажный воздух, охлажденный до $t = 0$ °С. Район изотермы 0 °С в *H*, *d*-диаграмме показан на рис. 14.5. Процесс отвода теплоты при постоянной температуре $t = 0$ °С от влажного воздуха, находящегося в состоянии насыщения, но не содержащего еще капель воды, будет, очевидно, направлен по изотерме области тумана. Однако в данном случае дело осложняется тем, что в зависимости от количества отнимаемой теплоты в паре могут появляться либо капли воды, либо частицы льда. Энтальпия влажного воздуха для какой-либо заданной величины *d* будет, конечно, меньше в том случае, если в воздухе находятся частицы льда, а не капли воды, причем уменьшение энтальпии будет соответствовать теплоте плавления льда.

Из сказанного следует, что изотерма 0 °С области тумана для воздуха, содержащего лишь частицы льда, будет иметь больший наклон, чем аналогичная изотерма для воздуха, содержащего лишь частицы воды (на рис. 14.5 соответственно линии *ab* и *ac* [2)]), а расстояние, взятое по вертикали между этими двумя изотермами, будет равно произведению теплоты плавления льда на содержание льда в воздухе.

Между этими двумя изотермами находится область состояний влажного воздуха — тумана, в котором содержатся как частицы воды, так и частицы льда.

При $t < 0$ °С влага в воздухе может присутствовать только в виде пара и льда. Для $t < 0$ °С получаем из (14.36) для области тумана, учитывая, что $d_{\text{п}} = d_s$ и $d_{\text{ж}} = 0$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial d_{\text{п}}}\right)_t = -335 + 2{,}1t. \qquad (14.39)$$

Отсюда следует, что изотермы тумана для $t < 0$ °С идут значительно круче изотерм тумана для $t > 0$ °С (см. рис. 14.5). Линия насыщения при $t = 0$ °С претерпевает излом. *H*, *d*-диаграмма нашла широкое применение в технике в первую очередь потому, что она оказывается весьма удобной в тех случаях, когда приходится иметь дело с процессом сушки какого-либо вещества. Воздух, используемый для сушки вещества, поглощает влагу и, конечно, при этом увлажняется. Для процесса сушки может быть использован только ненасыщенный воздух, причем желательно, чтобы его начальное влагосодержание было возможно меньшим. С этой точки зрения значительный интерес представляет выполняемый с помощью *H*, *d*-диаграммы анализ процесса охлаждения влажного воздуха (рис. 14.6).

[1)] Выше мы отметили, что если *H*, *d*-диаграмма строится для различных давлений влажного воздуха, то линии насыщения влажного воздуха водяным паром занимают различные положения. Для каждого из давлений, т.е. для каждого из положений линии насыщения, изотермы области тумана необходимо наносить заново.

[2)] Не следует удивляться тому, что на *H*, *d*-диаграмме, представленной на рис. 14.4, линия насыщения пересекает изотерму 0 °С практически в начале координат, а на *H*, *d*-диаграмме на рис. 14.5 эта же линия насыщения подходит к изотерме 0 °С при некотором конечном значении *d*. Это происходит из-за различия масштабов оси *d* на этих двух диаграммах. В самом деле, поскольку для водяного пара при 0 °С p_s = = 611,2 Па (0,006232 кгс/см^2), в соответствии с уравнением (14.15) при атмосферном давлении (98 кПа=1 кгс/см^2) получаем для $t = 0$ °С $d_s = 0{,}0039$ кг влаги/кг сухого воздуха (или 3,9 г влаги/кг сухого воздуха). В масштабе диаграммы на рис. 14.4 эта величина практически равна нулю. Масштаб же оси *d* на рис. 14.5 сильно увеличен.

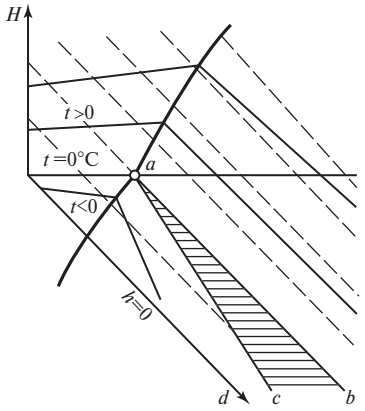


Рис. 14.5

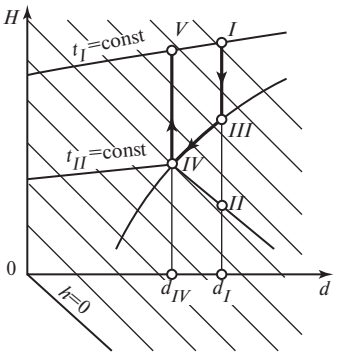


Рис. 14.6

Допустим, что начальное состояние влажного воздуха на H, d-диаграмме характеризуется точкой I (температура t_I, влагосодержание d_I). Отводя от влажного воздуха теплоту, охладим его до температуры t_{II}. При охлаждении воздуха его влагосодержание не изменяется, и, следовательно, этот процесс может быть представлен отрезком вертикали I-II. Точка II (конец процесса охлаждения) соответствует температуре t_{II} и влагосодержанию $d_{II} = d_I$. Прямая I-II пересекает, как это видно из рис. 14.6, линию насыщения влажного воздуха водяным паром в точке III (точка росы для воздуха состояния II). При охлаждении влажного воздуха ниже точки III водяной пар, содержащийся в этом влажном воздухе, будет конденсироваться и выпадать в виде тумана. Состояние II лежит в области тумана и представляет собой смесь насыщенного воздуха в состоянии IV и воды, состояние которой на диаграмме представлено быть не может (это состояние лежит в бесконечности, так как $d = \infty$). Если удалить воду, взвешенную во влажном воздухе в виде тумана,

$$d_{\text{ж}} = d_{III} - d_{IV} = d_I - d_{IV},$$

то мы получим насыщенный воздух в состоянии IV, соответствующем температуре t_{II} и влагосодержанию d_{IV}. Нагревая этот воздух, можно достичь состояния V, лежащего на начальной изотерме t_I, но при меньшем влагосодержании $d_{IV} < d_I$. Описанный процесс, наглядно изображаемый на H, d-диаграмме, представляет собой элементарный путь снижения влагосодержания (подсушки) воздуха.

Глава пятнадцатая

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основу химической термодинамики составляет приложение первого и второго законов термодинамики, а также закона Нернста, излагаемого в настоящей главе, к процессам, в ходе которых совершаются химические преобразования.

Применение первого закона термодинамики к химическим процессам позволило создать самостоятельный раздел науки — термохимию, с помощью которой оказалось возможным решение таких практически важных вопросов, как определение тепловых эффектов реакций и их зависимости от параметров, при которых реакции протекают.

Любой химический процесс может быть при необходимых условиях доведен до некоторого, внешне стабильного состояния равновесия. Для одной и той же реакции состояние равновесия зависит от ряда условий и прежде всего от температуры. Изучение химических равновесий на основе второго закона термодинамики позволяет выявить условия, при которых может протекать требуемый химический процесс, и пределы, до которых он может быть доведен, т.е. равновесный состав.

Для того чтобы показать, какое большое значение имеет изучение условий равновесия, приведем следующий пример. В результате сжигания углерода в кислороде воздуха в качестве конечных продуктов образуются CO и CO_2. Соотношение между CO и CO_2 в продуктах сгорания при соприкосновении с раскаленным углеродом (например, в слое угля, продуваемого нагретым воздухом) может резко меняться в зависимости от температуры. Так, при температуре выше 800 °C доля CO_2 составляет свыше 80 %, а доля CO — менее 20 %. При температуре же менее 550 °C соотношение CO и CO_2 становится обратным. Очевидно, что соотношение между CO и CO_2 имеет большое значение. Применительно, например, к топке котла необходимо стремиться к возможно более полному сгоранию (т.е. к увеличению доли CO_2 в продуктах сгорания), с тем чтобы наилучшим образом использовать сжигаемое топливо. В газогенераторной установке, в результате работы которой образуется горючий газ, наоборот, следует принимать меры к тому, чтобы сгорание было неполным и, следовательно, больше образовывалось CO и меньше CO_2. Для того чтобы наиболее эффективно организовать процесс окисления углерода, в обоих случаях необходимо осуществить соответствующие условия ведения процесса. Естественно, что эти условия для двух рассматриваемых случаев должны быть различными, а для правильного выбора условий протекания процесса необходимо изучение химического равновесия.

15.1. Термохимия. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа

Как известно, химические реакции можно разделить на *экзотермические*, т.е. протекающие с выделением теплоты, и *эндотермические*, т.е. протекающие с поглощением теплоты. Уравнение первого закона термодинамики для процесса, сопровождающегося химическими превращениями, имеет следующий вид [см. (2.38)]:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + \mathrm{d}L^*,$$

где $p\mathrm{d}V$ — дифференциал работы расширения; $\mathrm{d}L^*$ — дифференциал других возможных видов работы, совершающейся в процессе химической реакции (напри-

мер, электрической работы, магнитной работы). Выше уже отмечалось, что выбор знаков для теплоты и работы является условным. И хотя в термохимии часто полагают Q положительным при выделении теплоты системой в ходе реакции, мы будем по-прежнему считать положительными теплоту, сообщаемую системе, и работу, произведенную системой.

Под тепловым эффектом реакции понимается количество теплоты, выделяющейся (экзотермическая реакция) или поглощающейся (эндотермическая реакция) при неизменных V и T или при неизменных p и T и при условии, что системой может производиться только работа расширения ($\mathrm{d}L^* = 0$). В соответствии с этим в химической термодинамике пользуются двумя значениями тепловых эффектов: теплового эффекта изохорно-изотермической реакции Q_v и теплового эффекта изобарно-изотермической реакции Q_p.

Читателя не должно смущать то обстоятельство, что рассматриваются процессы, протекающие при двух неизменных параметрах: V и T или p и T. Если бы в системе не происходило химических изменений, то постоянство любых двух параметров означало бы невозможность протекания процесса и состояние системы изображалось бы соответствующей точкой, например в p, V- или T, S-диаграмме. В случае же, когда совершаются химические преобразования, система обладает еще хотя бы одной переменной, определяемой ее составом. Поэтому возможны процессы, протекающие при двух неизменных параметрах, в частности при $V = \mathrm{const}$ и $T = \mathrm{const}$ или $p = \mathrm{const}$ и $T = \mathrm{const}$. В этом смысле химическая реакция аналогична процессу фазового перехода, например процессу испарения, протекающему при постоянных давлении и температуре.

Для изохорно-изотермического процесса работа расширения равна нулю и, поскольку согласно условию $\mathrm{d}L^* = 0$, уравнение первого закона принимает вид

$$\mathrm{d}Q_v = \mathrm{d}U$$

или

$$Q_v = U_2 - U_1. \tag{15.1}$$

Для изобарно-изотермической реакции [1)]

$$\mathrm{d}Q_p = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}H$$

или

$$Q_p = H_2 - H_1. \tag{15.2}$$

Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермической реакции определяется изменением внутренней энергии системы, а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции — изменением энтальпии системы. Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, значения Q_v и Q_p однозначно определяются соответствующими начальными и конечными состояниями системы.

Изложенное составляет основу закона, открытого в 1840 г. русским химиком Г.И. Гессом. *Закон Гесса* может быть сформулирован так: *тепловой эффект реакции, состоящей из нескольких промежуточных стадий, не зависит от этих промежуточных стадий или их последовательности, а полностью определяется начальным и конечным состояниями системы*[2)].

Закон Гесса может быть выражен также следующим образом: если система посредством ряда химических превращений совершает круговой процесс при

[1)] Для этой реакции $V\mathrm{d}p = 0$.

[2)] Следует заметить, что этот закон был установлен Г.И. Гессом независимо от закона сохранения энергии и имел тогда особенно большое практическое значение. Теперь мы рассматриваем его как логическое следствие первого начала термодинамики.

неизменных температуре и объеме или неизменных температуре и давлении, то алгебраическая сумма тепловых эффектов реакций должна быть равна нулю. Эта формулировка закона Гесса не требует дополнительных разъяснений, так как хорошо известно, что в результате кругового процесса значения функций состояния остаются неизменными, в частности для кругового процесса $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$, а значит, как показано выше, алгебраическая сумма тепловых эффектов должна быть равна нулю.

С помощью закона Гесса можно решать многие практически важные задачи, в частности определять значения тепловых эффектов реакций, трудно измеряемых экспериментально, на основе известных тепловых эффектов некоторых других реакций. Рассмотрим один пример.

Допустим, что требуется определить тепловой эффект реакции неполного сгорания углерода при постоянном давлении

$$C + \frac{1}{2}\,O_2 = CO + Q_p.$$

Допустим также, что известны тепловые эффекты при p = const = 760 мм рт. ст. = = 101,325 кПа и t = const = 25 °С двух других реакций:

$$C + O_2 = CO_2; \quad Q_p = -393\,785 \text{ кДж/кмоль};$$

$$CO + \frac{1}{2}\,O_2 = CO_2; \quad Q_p = -283\,187 \text{ кДж/кмоль}.$$

Для решения такого рода задачи представим себе следующий изобарно-изотермический круговой процесс:

$$C + O_2 \xrightarrow{Q_{p1}} CO + \frac{1}{2}\,O_2$$
$$\downarrow \qquad\qquad \uparrow$$
$$CO_2 \quad (Q_{p3};\ Q_{p2})$$

(здесь Q_{p1}, Q_{p2} и Q_{p3} — тепловые эффекты соответствующих реакций).

Но в соответствии с законом Гесса

$$Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} = 0,$$

откуда искомый тепловой эффект реакции определяется следующим образом:

$$Q_{p1} = -Q_{p2} - Q_{p3} = 283187 - 393785 =$$
$$= -110598 \text{ кДж/кмоль CO}.$$

Из закона Гесса вытекают очевидные следствия, имеющие практическое значение, и в частности следующие:

1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено. Нетрудно видеть, что сказанное является не более чем несколько иным изложением первой приведенной нами формулировки закона.

2. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения до определенных продуктов равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов (это положение иногда называют законом Лавуазье и Лапласа).

3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую. Или наоборот: разность тепловых эффектов превращения двух одинаковых химических систем в различные продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одних продуктов реакции в другие. Так как в термохимических таблицах часто приводятся значения тепловых эффектов образования (теплот образования) веществ из элементов в изобарно-изотермическом

процессе при так называемых стандартных условиях (p = 760 мм рт. ст. = = 101,325 кПа и t = 25 °С), то это же следствие из закона Гесса можно сформулировать следующим образом: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, т.е.

$$Q_p = \sum_{i=1}^{n} (Q_{pi\,\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^{k} (Q_{pj\,\text{обр}})_{\text{исходн}}. \qquad (15.3)$$

Иногда в таблицах приводятся значения тепловых эффектов сгорания (теплот сгорания) веществ, обычно также в изобарно-изотермическом процессе или стандартных условиях. При этом имеется в виду, что осуществляется полное сгорание. Для этого случая третье следствие закона Гесса можно сформулировать так: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции, т.е.

$$Q_p = \sum_{i=1}^{k} (Q_{pj\,\text{сгор}})_{\text{исходн}} - \sum_{i=1}^{n} (Q_{pi\,\text{сгор}})_{\text{прод}}. \qquad (15.4)$$

Рассмотрим следующий пример. Допустим, требуется определить тепловой эффект реакции синтеза хлористого аммония из аммиака и хлористого водорода, если известны теплоты образования из простых веществ всех трех участников реакции. Реакцию

$$NH_4 + HCl = NH_4Cl + Q_p,$$

в которой искомой величиной является Q_p, можем представить в виде схемы, показанной на рис. 15.1.

Согласно закону Гесса

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

но

$$Q_{p1} = -(Q_{p\,\text{обр}})_{NH_3}; \quad Q_{p2} = -(Q_{p\,\text{обр}})_{HCl}; \quad Q_{p3} = (Q_{p\,\text{обр}})_{NH_4Cl}$$

и, следовательно,

$$Q_p = (Q_{p\,\text{обр}})_{NH_4Cl} - (Q_{p\,\text{обр}})_{NH_3} - (Q_{p\,\text{обр}})_{HCl}.$$

Рассмотрим другой пример. Зная теплоты сгорания C, H_2 и CH_4, определим тепловой эффект реакции синтеза метана (рис. 15.2):

$$C + 2H_2 = CH_4 + Q_p.$$

Согласно закону Гесса

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3},$$

но так как

$$Q_{p1} = (Q_{p\,\text{сгор}})_C; \quad Q_{p2} = (Q_{p\,\text{сгор}})_{2H_2}; \quad Q_{p3} = -(Q_{p\,\text{сгор}})_{CH_4},$$

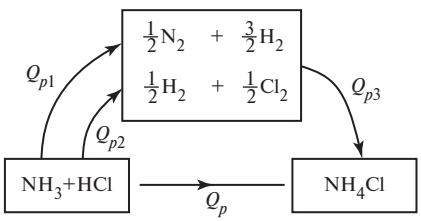


Рис. 15.1

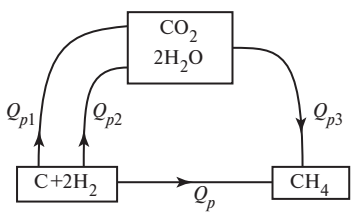


Рис. 15.2

то

$$Q_p = (Q_{p\ \text{сгор}})_{\text{C}} + (Q_{p\ \text{сгор}})_{2\text{H}_2} - (Q_{p\ \text{сгор}})_{\text{CH}_4}.$$

Два последних примера поясняют следствия из закона Гесса.

Значения тепловых эффектов Q_v и Q_p в общем случае различны. Это объясняется тем, что в изобарно-изотермическом процессе может быть произведена работа расширения. Разумеется, работа расширения будет отличной от нуля только в случае изменения объема системы. Практически изменение объема системы в изобарно-изотермическом процессе имеет место в результате изменения числа молей газообразных участников реакции.

Рассмотрим случай, когда все реагенты обладают свойствами идеального газа. Допустим, что суммарное число молей исходных веществ равно $\nu_{\text{исх}}$, а суммарное число молей продуктов реакции равно $\nu_{\text{прод}}$. Изменение числа молей в результате реакции $\Delta\nu = \nu_{\text{прод}} - \nu_{\text{исх}}$. Из уравнения Клапейрона (1.23), которое для ν молей идеального газа имеет вид:

$$pV = \nu\mu RT, \tag{15.5}$$

где V — объем, занимаемый ν молями, следует, что в случае реакции, протекающей при $dT = 0$ и $dp = 0$,

$$L = p(V_2 - V_1) = \Delta\nu\mu RT, \tag{15.6}$$

где индексы 1 и 2 относятся к состояниям соответственно до реакции и после нее. Принимая $\mu R \approx 8{,}3$ кДж/(кмоль · К), получаем отсюда (в кДж):

$$L = 8{,}3\Delta\nu T. \tag{15.7}$$

Так как в соответствии с (2.52), (15.1) и (15.2)

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) = Q_v + L, \tag{15.8}$$

то, кДж,

$$Q_p - Q_v = 8{,}3\Delta\nu T. \tag{15.9}$$

Уравнение (15.9) справедливо для газообразных участников реакции, обладающих свойствами идеального газа. Величина $8{,}3\Delta\nu T$ может быть положительной, отрицательной и равной нулю. Все зависит от того, изменяется ли, и если изменяется, то как именно, число молей участников реакции. Очевидно, что при $\Delta\nu > 0 \quad Q_p > Q_v$, при $\Delta\nu < 0 \quad Q_p < Q_v$ и при $\Delta\nu = 0 \quad Q_p = Q_v$.

Рассмотрим теперь вопрос о зависимости тепловых эффектов реакции от параметров, характеризующих состояние системы. Опыт показывает, что тепловые эффекты изменяются с изменением параметров системы и прежде всего температуры. К такому же выводу мы должны были бы прийти с помощью анализа, сделанного на основании определения понятия тепловых эффектов и знакомства с характером изменения калорических величин от температуры.

Действительно, тепловые эффекты реакции Q_v и Q_p представляют собой по определению разности соответствующих внутренних энергий и энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. Известно, что внутренняя энергия и энтальпия, например, идеальных газов изменяются с температурой. Эта зависимость в большой мере определяется атомностью молекул газа, и нет оснований полагать, что в общем случае зависимость U и H от температуры будет одинаковой как для исходных веществ, так и для продуктов реакции.

Остановимся на этом вопросе более подробно. Рассмотрим, как будет изменяться величина Q_p для идеально-газовой реакции в зависимости от температуры. Очевидно, что

$$Q_p = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \int_0^T c_{p\ \text{прод}}\,\mathrm{d}T + H_{0\,\text{прод}} - \int_0^T c_{p\ \text{исх}}\,\mathrm{d}T - H_{0\,\text{исх}} \quad ; \quad (15.10)$$

здесь индексы T и 0 относятся соответственно к температурам T и 0 К.

Поскольку по определению

$$H_{0\ \text{прод}} - H_{0\ \text{исх}} = Q_{p\,0}, \quad (15.11)$$

где $Q_{p\,0}$ — тепловой эффект реакции при $T = 0$ К, уравнение (15.10) можно представить в следующем виде:

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\int_0^T c_{p\ \text{прод}}\,\mathrm{d}T - \int_0^T c_{p\ \text{исх}}\,\mathrm{d}T\right]. \quad (15.12)$$

Второе слагаемое правой части последнего уравнения и будет определять зависимость Q_p от температуры.

Написав уравнение химической реакции в наиболее общем виде

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots, \quad (15.13)$$

где ν_1, ν_2 … — стехиометрические числа исходных веществ; A_1, A_2 … — химические символы исходных веществ; ν_1', ν_2' … — стехиометрические числа продуктов реакции и A_1', A_2' … — химические символы продуктов реакции, уравнение (15.12) для теплового эффекта изобарно-изотермической реакции можно представить в виде

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\sum_{i=1}^{n}\int_{T_1}^{T_2}\nu_i' c_{pi}'\,\mathrm{d}T - \sum_{i=1}^{m}\int_0^T \nu_i c_{pi}\,\mathrm{d}T\right], \quad (15.14)$$

откуда следует, что[1)]

$$\frac{\mathrm{d}Q_p}{\mathrm{d}T} = \sum_{i=1}^{n}\nu_i' c_{pi} - \sum_{i=1}^{m}\nu_i c_{pi}. \quad (15.15)$$

Последнее уравнение, выражающее зависимость Q_p от температуры, именуется уравнением Кирхгофа.

Повторив аналогичные рассуждения для $Q_v = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}}$, можно получить:

$$\frac{\mathrm{d}Q_v}{\mathrm{d}T} = \sum_{i=1}^{n}\nu_i' c_{vi} - \sum_{i=1}^{m}\nu_i c_{vi}. \quad (15.16)$$

Так как в таблицах обычно приводятся значения стандартных тепловых эффектов для $t = 25$ °С ($T = 298{,}15$ К), то уравнение (15.14) удобнее представить в виде

$$Q_p = Q_{p(T=298{,}15)} + \left[\sum_{i=1}^{n}\int_{T=298{,}15}^{T}\nu_i' c_{pi}'\,\mathrm{d}T - \sum_{i=1}^{m}\int_{T=298{,}15}^{T}\nu_i c_{pi}\,\mathrm{d}T\right]. \quad (15.17)$$

[1)] Поскольку для идеального газа калорические величины зависят только от температуры, мы берем здесь не частную, а полную производную — в данном случае между ними нет разницы.

Таблица 15.1. **Стандартные тепловые эффекты Q_p некоторых химических реакций**

Реакция	Q_p, кДж/кмоль
H_2 (г) = 2H (г)	432 295
H_2 (г) + $\frac{1}{2}$ O_2 (г) = H_2O (ж)	–286 021
$\frac{1}{2}$ Cl_2 (г) + $\frac{1}{2}$ H_2 (г) + $2O_2$ (г) = $HClO_4$ (ж)	–34 750
$\frac{1}{2}$ H_2 (г) + $\frac{1}{2}$ Br_2 (ж) = HBr (г)	–36 300
S (тв. ромбическая) + O_2 (г) = SO_2 (г)	–297 095
Si (тв) + O_2 (г) = SiO_2 (тв, α-кварц)	–911 550
Li (тв) + H_2O (ж) = Li OH (тв) + $\frac{1}{2}$ H_2 (г)	–199 375
NH_3 (г) = N (г) + 3H (г)	1 158 864
N_2H_4 (г) = $2NH_2$ (г)	252 883
2Al (тв) + $\frac{3}{2}$ O_2 (г) = Al_2O_3 (тв, корунд)	–1 676 395

Примечание. Буквы «г», «ж», «тв» указывают агрегатное состояние реагента.

Аналогичное уравнение может быть написано для теплового эффекта изохорно-изотермической реакции:

$$Q_v = Q_{v(T=298,15)} + \left[\sum_{i=1}^{n} \int_{T=298,15}^{T} \nu'_i c'_{vi} \, dT - \sum_{i=1}^{m} \int_{T=298,15}^{T} \nu_i c_{vi} \, dT \right] . \quad (15.18)$$

В табл. 15.1 приведены значения стандартных тепловых эффектов Q_p ряда реакций для p = 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа и t = 25 °С.

15.2. Химическое равновесие и второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики явился основой для составления балансовых уравнений; применение его сделало возможным определение важных зависимостей для тепловых эффектов реакций. Теперь мы должны, воспользовавшись вторым началом термодинамики, получить критерии, позволяющие определять возможность протекания интересующих нас химических процессов. Как уже отмечалось в гл. 3, наблюдаемые в природе процессы самопроизвольно протекают в одном направлении, например, теплота переходит от более нагретого тела к менее нагретому, газы имеют тенденцию к увеличению объема и к диффузии и т.д. Общим критерием протекания самопроизвольных, необратимых процессов в изолированных системах является увеличение энтропии. Мы должны теперь выяснить критерии самопроизвольного протекания химических процессов для некоторых частных условий.

На основании опыта было установлено, что возможность и интенсивность протекания химических реакций зависят от химической природы реагентов, их параметров (прежде всего температуры) и количества. Зависимость интенсивности протекания реакции от количества реагентов привела к заключению, в дальнейшем полностью подтвержденному опытом, что любая реакция может

протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Другими словами, все химические реакции химически обратимы[1]. Более того, химические превращения всегда происходят в обоих направлениях, но далеко не всегда с равными скоростями. Если реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \qquad (15.19)$$

в данный момент времени протекает слева направо, то это лишь означает, что в единицу времени образуется больше продуктов реакции A_1', A_2' …, чем исходных веществ A_1, A_2 … Именно поэтому в уравнении реакции вместо знака равенства часто пишут знак $\rightleftarrows$. С течением времени по мере увеличения количества веществ A_1', A_2' … и уменьшения количества веществ A_1, A_2 … суммарная скорость реакции снижается, и в конце концов будет достигнуто состояние динамического равновесия; внешне будет казаться, что никакой реакции вообще не происходит.

Такое состояние называют химическим равновесием. Важно отметить, что реакции никогда не доходят до конца, т.е. до полного исчезновения хотя бы одного реагента. Следовательно, при химическом равновесии в смеси реагентов всегда имеются как продукты реакции, так и исходные вещества. Правда, во многих случаях (хотя далеко не всегда), например для реакции взрыва гремучего газа

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O,$$

химическое равновесие сильно смещено в одну сторону: количество продуктов реакции очень велико по отношению к количеству исходных веществ, но это в принципе не меняет существа дела.

Количественный состав реагентов при химическом равновесии, или равновесный состав, для данной реакции в очень большой мере зависит от температуры, а также от других параметров. Следовательно, общее направление течения реакции может изменяться с изменением температуры.

Как уже указывалось выше, наиболее общим условием равновесия изолированной системы является

$$dS = 0, \qquad S = S_{\text{макс}}.$$

Однако это условие равновесия, справедливое для изолированной системы, неприменимо в качестве критерия равновесия для других систем, имеющих иные условия взаимодействия с окружающей систему средой. Поэтому ранее уже было введено понятие характеристических функций, изменение которых дает возможность судить о направлении процессов, происходящих в различных системах. Для того чтобы предугадать, в каком направлении будет протекать процесс в данных условиях, необходимо и достаточно определить значение соответствующей характеристической функции.

Ранее были введены следующие характеристические функции: внутренняя энергия U, являющаяся критерием равновесия в процессах при S = const и V = = const; энтальпия H, являющаяся критерием равновесия при S = const и p = = const; свободная энергия $F = U - TS$, являющаяся критерием равновесия при T = const и V = const; изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия) $\Phi = H - TS$, являющийся критерием равновесия при T = const и p = const. Все названные характеристические функции при соответствующих условиях, наложенных на систему, достигают минимального значения в равновесном

[1] Химическую обратимость реакций нельзя смешивать с их термодинамической обратимостью. Последняя присуща лишь идеальному процессу, протекающему при условии механического, теплового и химического равновесия.

состоянии системы, а при самопроизвольных, неравновесных процессах уменьшаются, стремясь к предельному значению.

Таким образом, если для системы, в которой может совершаться изобарно-изотермический процесс, обусловленный химическими превращениями, известны значения Ф в зависимости от состава (например, в функции концентрации вещества $A_1 - n_{A_1}$ (рис. 15.3), то все возможные состояния смеси реагентов на кривой $\Phi = f(n_{A_1})$ для заданной температуры будут неравновесными, исключая точку R, соответствующую $\Phi_{мин}$, и химическая реакция будет протекать с той или иной скоростью до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное состояние R с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала. Из рис. 15.3 видно, что если смесь реагентов характеризуется точкой A, то реакция

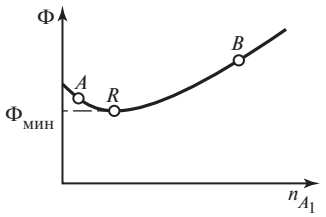


Рис. 15.3

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

будет протекать в направлении нижней стрелки, справа налево (количество вещества A_1 в смеси растет). Если начальное состояние соответствует точке B, то реакция будет протекать в направлении верхней стрелки, слева направо (количество вещества A_1 уменьшается).

Следует отметить, что из четырех названных выше характеристических функций наибольший практический интерес представляют свободная энергия F и свободная энтальпия Ф, так как они являются критериями равновесия для наиболее важных химических процессов, протекающих при T = const и V = const или при T = const и p = const. Уместно вспомнить, что именно для такого рода процессов в предыдущем параграфе были рассмотрены тепловые эффекты реакции Q_v и Q_p.

Иногда вместо свободной энтальпии $\Phi = H - TS$ используется производная величина, именуемая термодинамическим потенциалом Планка, или термиалом:

$$\mathcal{P} = -\frac{\Phi}{T} = S - \frac{H}{T}. \qquad (15.20)$$

Определение численных значений F, Ф и $\mathcal{P}$ обсуждается ниже (§ 15.4).

В § 5.2 было показано, что уменьшение характеристической функции в термодинамически обратимом процессе, для которого данная функция является критерием равновесия, равно полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления. Как известно, в механике работа постоянно действующих сил может быть представлена разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, причем разность потенциалов не зависит от пути протекания процесса. По аналогии с механикой характеристические функции U, H, F, Ф называют также термодинамическими потенциалами или просто потенциалами.

Термодинамические потенциалы имеют большое значение при определении так называемого *химического сродства*. Опытным путем было установлено, что одни химические вещества реагируют друг с другом легко и быстро, другие — с трудом, третьи вовсе не реагируют. Это дало повод к тому, чтобы ввести представление о химическом сродстве, которое можно определить как способность различных веществ реагировать друг с другом.

Что же является мерой химического сродства? Ответ на этот вопрос оказался непростым. Первоначально предполагали, что за меру химического сродства может

быть принята скорость протекания реакции между данными веществами. Но от этого предположения пришлось отказаться хотя бы уже потому, что скорость реакции зависит не только от химических свойств реагентов и параметров, при которых протекает реакция, но и от присутствия катализаторов — веществ, сколько-нибудь заметно в реакции не участвующих, но могущих весьма существенно влиять на ее скорость. Второе предположение заключалось в том, что химическое сродство зависит от теплового эффекта реакции. Но и это предположение не выдержало проверки, так как в разных реакциях тепловые эффекты имеют различные знаки.

Наконец, было установлено, что мера химического сродства лучше всего определяется изменением (уменьшением) термодинамического потенциала в результате реакции. Таким образом, характеристические функции (термодинамические потенциалы) имеют очень большое практическое значение в химии. Вычисляя термодинамические потенциалы, можно определить меры химического сродства различных веществ, возможность проведения химической реакции и ее пределы (равновесный состав) в зависимости от внешних условий и прежде всего от температуры.

Разность значений термодинамического потенциала системы в начале процесса и в конце его дает, как сказано выше, максимальную полезную работу, т.е. работу, получаемую в термодинамически обратимом процессе за вычетом работы против внешнего давления. Максимальная полезная работа может быть определена следующим образом.

Рассмотрим изобарно-изотермическую систему, характеристическая функция которой

$$\Phi = H - TS;$$

согласно (5.35)

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p,$$

и, следовательно, изобарно-изотермический потенциал может быть представлен в виде

$$\Phi = H + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \qquad (15.21)$$

Для начального и конечного состояний изобарно-изотермического процесса ($dp = 0$, $dT = 0$) можно написать:

$$\Phi_1 = H_1 + T\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T}\right)_p; \qquad (15.21а)$$

$$\Phi_2 = H_2 + T\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}\right)_p, \qquad (15.21б)$$

откуда с учетом уравнения (5.27) следует:

$$L_{p,\,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T\left[\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T}\right]_p. \qquad (15.22)$$

Так как

$$H_1 - H_2 = Q_p,$$

то уравнение (15.22) может быть представлено в следующем виде:

$$L_{p,\,T} = -Q_p + T\left(\frac{\partial L_{p,T}}{\partial T}\right)_p. \qquad (15.23)$$

Последнее уравнение, которое в общем виде может быть записано как

$$L_x = -Q_x + T\left(\frac{\partial L_x}{\partial T}\right)_p, \tag{15.24}$$

представляет собой математическое выражение двух основных законов термодинамики и является весьма важным для расчетов, связанных с химическим равновесием. Оно носит название уравнения Гиббса—Гельмгольца.

В главе, посвященной фазовым переходам (§ 5.2), было введено понятие о химическом потенциале. Для процессов, сопровождающихся химическими превращениями, химический потенциал имеет особо важное значение.

Например, для изобарно-изотермической системы, состав которой является переменным, можно написать:

$$\Phi = f(p, T, M_1, M_2 \ldots), \tag{15.25}$$

где M_1, M_2 … — числа молей отдельных веществ, входящих в систему; важно отметить, что отдельные вещества могут добавляться в систему и выводиться из нее без обязательного соблюдения условия

$$\sum_{i=1}^{n} M_i = \text{const}. \tag{15.26}$$

Очевидно, что в общем случае

$$\partial\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{T, M_1, M_2 \ldots} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{p, M_1, M_2 \ldots} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M_i}\right)_{p, T, M_j} \mathrm{d}M_i, \tag{15.27}$$

где индекс j означает неизменность числа молей всех веществ, кроме M_i. Величина

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M_i}\right)_{p,T,M_j} = \varphi_i \tag{15.28}$$

именуется, как сказано в § 5.2, химическим потенциалом [1].

Для выяснения физического смысла химического потенциала вспомним, что работа любого рода (механическая работа, работа расширения, работа объемная, химическая и т.д.) всегда выражается произведением обобщенной силы на изменение обобщенной координаты, например механическая работа $\mathrm{d}L_{\text{мех}} = f\,\mathrm{d}l$, где f — сила (обобщенная сила), $\mathrm{d}l$ — элементарный путь (обобщенная координата); работа расширения $\mathrm{d}L_{\text{расш}} = p\mathrm{d}V$, где p — давление (обобщенная сила), $\mathrm{d}V$ — приращение объема (обобщенная координата). Химическая работа должна быть по смыслу также произведением такого рода величин.

Нам известно, что изменение характеристической функции в соответствующем обратимом процессе имеет смысл изменения потенциала и равно максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления. Для изобарно-изотермического процесса ($\mathrm{d}p = 0$, $\mathrm{d}T = 0$) уравнение (15.27) приобретает следующий вид:

$$\mathrm{d}\Phi_{p,T} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M_i}\right)_{p,T,M_j} \mathrm{d}M_i = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \mathrm{d}M_i\,. \tag{15.29}$$

[1] В § 5.2 химический потенциал φ определен как $\varphi = (\partial\Phi/\partial G)_{p,T}$, где G — масса вещества в системе. Очевидно, что определение (15.28) идентично этому определению, ибо количество вещества в системе может быть выражено как через массу этого вещества, так и через количество молей этого вещества.

В соответствии со сказанным химический потенциал φ является обобщенной силой, а изменение числа молей данного вещества — обобщенной координатой.

На основании рассуждений, аналогичных изложенным выше, и с учетом уравнения (5.61), которое применительно к принятому в этом параграфе способу выражения количества вещества через число молей имеет вид:

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i}\right)_{p,T,M_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial M_i}\right)_{V,T,M_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial M_i}\right)_{p,S,M_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{V,S,M_j},$$

можно записать:

$$\mathrm{d}U_{V,S} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_{V,S,M_j}\mathrm{d}M_i = \sum_{i=1}^{n}\varphi_i \mathrm{d}M_i; \qquad (15.30)$$

$$\mathrm{d}H_{p,S} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial M_i}\right)_{p,S,M_j}\mathrm{d}M_i = \sum_{i=1}^{n}\varphi_i \mathrm{d}M_i\ ; \qquad (15.31)$$

$$\mathrm{d}F_{T,V} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial F}{\partial M_i}\right)_{T,V,M_j}\mathrm{d}M_i = \sum_{i=1}^{n}\varphi_i \mathrm{d}M_i\ . \qquad (15.32)$$

Напомним, что в соответствии с уравнением (5.43)

$$\varphi = h - Ts.$$

15.3. Константа равновесия и степень диссоциации

Закон действующих масс. Константа равновесия. Рассмотрим случай гомогенной реакции, участниками которой являются газообразные вещества, обладающие свойствами идеальных газов. Если стехиометрические числа реагентов равны единице, то уравнение реакции имеет вид:

$$A_1 + A_2 + \ldots \underset{w_1}{\overset{w}{\rightleftarrows}} A_1' + A_2' + \ldots \qquad (15.33)$$

С молекулярно-кинетической точки зрения скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул, а это последнее тем больше, чем выше концентрация веществ. Поэтому скорость протекания реакции слева направо

$$w = K[A_1]\,[A_2]\,\ldots, \qquad (15.34)$$

а скорость протекания реакции справа налево

$$w_1 = K_1[A_1'][A_2']\ldots, \qquad (15.35)$$

где $[A_1]$, $[A_2]$, …, $[A_1']$, $[A_2']$ … — концентрации реагентов, а K и K_1 — константы скоростей реакций, зависящие от химической природы веществ, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Уравнения (15.34) и (15.35) дают математическую форму закона действующих масс, который может быть сформулирован следующим образом: *химическое действие вещества пропорционально его активной массе (в случае гомогенной газовой реакции — концентрации)*.

Очевидно, что при химическом равновесии $w = w_1$ и, следовательно,

$$K[A_1][A_2]\ldots = K_1[A_1'][A_2']\ldots, \qquad (15.36)$$

откуда

$$\frac{K_1}{K} = \frac{[A_1][A_2]\ldots}{[A_1'][A_2']\ldots} = K_c; \tag{15.37}$$

величина K_c называется константой равновесия и для данной идеально-газовой реакции зависит от температуры. Константа равновесия, определяемая либо экспериментально, либо расчетным путем, имеет огромное значение в химии.

Для более общего случая реакции (15.13)

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \underset{w_1}{\overset{w}{\rightleftarrows}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

значения скоростей реакций могут быть определены уравнениями

$$w = K\,[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots \tag{15.38}$$

и

$$w_1 = K_1[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'}\ldots, \tag{15.39}$$

так как с молекулярно-кинетической точки зрения теперь уже существенны не только столкновения молекул различных веществ, но и столкновения молекул одного и того же вещества. Тогда для константы равновесия получаем:

$$K_c = \frac{[A_1]^{\nu_1}[A_1]^{\nu_1}\ldots}{[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'}\ldots}. \tag{15.40}$$

Последнее уравнение является универсальным. Для одних и тех же внешних условий величина K_c для данной реакции неизменна.

Если в объем, в котором происходит химическая реакция, добавить некоторое количество одного или нескольких реагентов или изменить температуру, то равновесие может быть нарушено. В этом случае возникший вновь химический процесс, направленный на восстановление нарушенного химического равновесия, следует правилу Ле-Шателье—Брауна: *каждое изменение одного из факторов равновесия вызывает превращение системы в таком направлении, что фактор, нарушивший равновесие, стремится к своему первоначальному значению*. Если, например, увеличить температуру реагентов, то в соответствии с правилом Ле-Шателье—Брауна возникший химический процесс будет идти с поглощением теплоты. Если добавить в смесь некоторое количество одного из реагентов, то возможная реакция будет направлена в сторону уменьшения количества этого реагента.

Рассмотрим идеально-газовую реакцию, протекающую без изменения числа молей, например реакцию образования йодоводорода

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

Обозначив число молей каждого реагента через M_i, мы можем для каждого из реагентов написать уравнение Клапейрона

$$p_i = \frac{M_i}{V}\,\mu RT = [A_i]\mu RT, \tag{15.41}$$

где $[A_i]$ — число молей данного вещества в единице объема, т.е. мольная концентрация данного вещества. В этом случае

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{p_{H_2}\,p_{I_2}}{p_{HI}^2}\,\frac{(\mu RT)^2}{(\mu RT)^2} = \frac{p_{H_2}\,p_{I_2}}{p_{HI}^2} = K_p, \tag{15.42}$$

где p_{H_2}, p_{I_2}, p_{HI} — парциальные давления, а K_p — константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления реагентов. Как видно из сказанного, в случае идеально-газовой реакции, протекающей без изменения числа молей, $K_p = K_c$.

Рассмотрим теперь наиболее общий случай — реакцию вида

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

при $\nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots = \Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — изменение числа молей реагентов при протекании реакции слева направо. Так как мольная концентрация реагента может быть по-прежнему представлена в виде

$$[A_i] = \frac{p_i}{\mu RT}, \tag{15.41a}$$

то

$$K_c = \frac{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots}{[A_1']^{\nu_1'}[A_2']^{\nu_2'}\ldots} = \frac{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2}\ldots}{p_{A_1'}^{\nu_1'} p_{A_2'}^{\nu_2'}\ldots} (\mu RT)^{\Delta\nu}, \tag{15.42a}$$

или

$$K_c = K_p(\mu RT)^{\Delta\nu}. \tag{15.43}$$

В практических расчетах газовых реакций часто используется константа равновесия K_p, так как состав смеси во многих случаях задается мольными долями реагентов, которые пропорциональны парциальным давлениям. Следует иметь в виду, что в литературе можно встретить различные значения констант равновесия для одних и тех же реакций и для одних и тех же внешних условий. Дело в том, что иногда в выражениях для констант равновесия в числителе фигурируют произведения концентраций (или парциальных давлений) исходных продуктов в соответствующих степенях, а в знаменателе — те же произведения для продуктов реакций; так, в частности, поступили и мы. В некоторых же случаях берется обратное соотношение.

Диссоциация. В химии часто используется понятие *диссоциации* — частичного или полного распада вещества на его составные части. Например, реакция

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4,$$

протекающая справа налево, представляет собой диссоциацию N_2O_4.

Под степенью диссоциации α понимается отношение числа молей первоначально взятого вещества, распавшегося на продукты диссоциации, ко всему первоначальному количеству вещества в молях M_0.

Следовательно, в состоянии равновесия общее число молей смеси M для приведенной выше реакции разложения N_2O_4 будет равно:

$$M = (1 - \alpha)M_0 + 2\alpha M_0 = (1 + \alpha)M_0, \tag{15.44}$$

где $(1 - \alpha)M_0$ — число молей N_2O_4; $2\alpha M_0$ — число молей NO_2.

Уравнение (15.44) справедливо для всех реакций, в результате которых 1 моль первоначально взятого вещества диссоциирует на 2 моля продуктов диссоциации.

Для того чтобы установить связь между константами равновесия и степенью диссоциации, выразим концентрации реагентов через степень диссоциации,

воспользовавшись снова примером разложения тетраксида азота. Из сказанного выше очевидно, что

$$[N_2O_4] = \frac{(1-\alpha)M_0}{V}$$

и

$$[NO_2] = \frac{2\alpha M_0}{V},$$

где V — общий объем смеси. Следовательно,

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{4\alpha^2 M_0^2}{V^2}\ \frac{V}{(1-\alpha)M_0} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\ \frac{M_0}{V}. \qquad (15.45)$$

Из уравнения Клапейрона

$$pV = M_0(1+\alpha)\mu RT \qquad (15.46)$$

получаем:

$$\frac{M_0}{V} = \frac{p}{(1+\alpha)\mu RT}. \qquad (15.47)$$

Подставляя выражение для $\frac{M_0}{V}$ в уравнение (15.45), имеем:

$$K_c = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\ \frac{M_0}{V} = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}\ \frac{1}{\mu RT}. \qquad (15.48)$$

Так как в соответствии с уравнением (15.43)

$$K_c = K_p(\mu RT)^{\Delta\nu}$$

и в данном случае $\Delta\nu = -1$, то

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}\ . \qquad (15.49)$$

Важно отметить, что в идеально-газовых реакциях рассмотренного типа (т.е. когда на 1 моль исходного продукта может быть получено 2 моля продуктов диссоциации) увеличение давления при постоянной температуре и, следовательно, при неизменных значениях K_c и K_p приводит, как видно из уравнения (15.49), к уменьшению степени диссоциации α. Тот же результат можно получить и на основе правила Ле-Шателье—Брауна. Действительно, увеличение давления в системе должно, согласно этому правилу, вызвать процесс, в результате которого давление смеси вновь снизится. Но это может произойти только при уменьшении степени диссоциации, так как в этом случае уменьшается число молей смеси, что при постоянной температуре должно повлечь за собой уменьшение давления в системе.

Вид зависимости между K_p и α определяется характером реакции. Используя приведенный выше метод, легко получить уравнения, дающие взаимосвязь между K_p и α для разных типов реакций. Ниже приведены соответствующие уравнения для некоторых, имеющих важное значение реакций.

1. Реакция типа

$$X + X \rightleftarrows X_2, \qquad (15.50)$$

уже рассмотренная нами выше, например $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$, $2N \rightleftarrows N_2$:

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}\ .$$

2. Реакция типа

$$X + Y \rightleftarrows XY, \tag{15.51}$$

например $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4C1$, $N + O \rightleftarrows NO$:

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}. \tag{15.52}$$

3. Реакция типа

$$2XY + X_2 \rightleftarrows 2X_2Y, \tag{15.53}$$

например $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$, $2OH + H_2 \rightleftarrows 2H_2O$, $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$:

$$K_p = \frac{\alpha^3 p}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}. \tag{15.54}$$

4. Реакция типа

$$X_2 + Y_2 \rightleftarrows 2XY, \tag{15.55}$$

например $Cl_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCl$, $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$:

$$K_p = K_c = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha^2)}. \tag{15.56}$$

5. Реакция типа

$$A + X_2 \rightleftarrows AX_2, \tag{15.57}$$

где A — символ химического вещества в твердом состоянии; в данном случае реакция является гетерогенной, концентрация твердого реагента рассматривается как величина постоянная и поэтому в уравнение константа равновесия не вводится. Примером подобной реакции является

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2$$

$$K_p = K_c = \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \tag{15.58}$$

6. Реакция типа

$$A + AX_2 \rightleftarrows 2AX, \tag{15.59}$$

например $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$:

$$K_p = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4p(1 - \alpha^2)}. \tag{15.60}$$

Диссоциация двухатомных газов. Для решения некоторых важных технических задач представляет особый интерес изучение термодинамических свойств диссоциирующих двухатомных газов (таких, в частности, как водород, кислород, азот и др.). При невысоких давлениях компоненты смеси (одноатомный и двухатомный газы) могут рассматриваться как идеальные газы. Константа равновесия K_p реакции диссоциации, уже рассмотренной нами выше, определяется уравнением (15.49). Это уравнение может быть переписано в виде

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}. \tag{15.61}$$

Соотношения, с помощью которых вычисляется величина K_p, будут получены несколько ниже [см. уравнение (15.107)]. Вычислив значение K_p для различных p и T, с помощью уравнения (15.61) можно определить зависимость α непосредственно от давления и температуры и тем самым определить состав смеси.

Зная состав смеси, можно определить ее основные термодинамические свойства. Мольная энтальпия рассматриваемого диссоциирующего идеального газа определяется соотношением

$$H_{\text{см}} = N_1 H_1 + N_2 H_2, \tag{15.62}$$

где H_1 и H_2 — мольные энтальпии компонентов смеси (соответственно одноатомного и двухатомного газа) в идеально-газовом состоянии, а N_1 и N_2 — мольные доли компонентов смеси. Напомним, что мольная доля N_i компонента смеси определяется уравнением (1.39)

$$N_i = \frac{M_i}{M},$$

где M_i и M — числа молей соответственно i-го компонента смеси и всей смеси. Поскольку, как показано выше для аналогичной реакции [уравнение (15.44)], $M_1 = (1 - \alpha)M_0$, $M_2 = 2\alpha M_0$ и $M = (1 + \alpha)M_0$, где M_0 — первоначальное (до начала диссоциации) количество вещества в молях, то очевидно, что

$$N_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}. \tag{15.63}$$

В соответствии с уравнениями (1.50) и (1.55) кажущаяся молекулярная масса рассматриваемой смеси одноатомного и двухатомного газов равна:

$$\mu_{\text{см}} = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2. \tag{15.64}$$

Учитывая (15.63) и имея в виду, что

$$\mu_2 = 2\mu_1 \tag{15.65}$$

(молекула диссоциирует на два атома), получаем из (15.64) для рассматриваемой смеси:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{2\mu_1}{1 + \alpha}. \tag{15.66}$$

Тепловой эффект изобарно-изотермической реакции диссоциации (так называемая теплота диссоциации $Q_p^{\text{дисс}}$) определяется очевидным соотношением

$$Q_p^{\text{дисс}} = 2H_1 - H_2. \tag{15.67}$$

С учетом (15.63), (15.66) и (15.67) получаем из (15.62) следующее соотношение для удельной энтальпии $\left(h_{\text{см}} = \frac{H_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}} \right)$ рассматриваемого диссоциирующего газа:

$$h_{\text{см}} = \frac{H_1 - \frac{1 - \alpha}{2} Q_p^{\text{дисс}}}{\mu_1} = h_1 - \frac{1 - \alpha}{2\mu_1} Q_p^{\text{дисс}}. \tag{15.68}$$

Дифференцируя величину $h_{\text{см}}$ по температуре при $T = \text{const}$ и учитывая, что в соответствии с законом Кирхгофа

$$\frac{\mathrm{d}Q_p^{\text{дисс}}}{\mathrm{d}T} = 2\mu c_{p_1} - \mu c_{p_2}, \tag{15.69}$$

получаем из (15.68) для теплоемкости c_p диссоциирующего газа:

$$c_p^{\text{см}} = \alpha c_{p_1} + (1 - \alpha) c_{p_2} + \frac{Q_p^{\text{дисс}}}{2\mu_1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p. \tag{15.70}$$

В уравнении (15.69) в отличие от уравнения закона Кирхгофа (15.15) фигурируют мольные теплоемкости, потому что, как видно из (15.67), здесь $Q_p^{\text{дисс}}$ — мольная теплота диссоциации.

Как видно из соотношения (15.70), теплоемкость c_p рассматриваемой нами химически реагирующей смеси отличается от теплоемкости c_p смеси нереагирующих идеальных газов на величину последнего слагаемого правой части уравнения (15.70) — так называемого химического вклада в теплоемкость. Неучет химического вклада может привести к грубым ошибкам при расчете теплоемкости такой смеси.

Поскольку на графике $\alpha = f(p, T)$ изобары имеют перегиб (это видно, например, из рис. 15.4), очевидно, что в точке этого перегиба фигурирующая в уравнении (15.70) величина $(\partial\alpha/\partial T)_p$ проходит через максимум. Понятно, что в той области температур, где эта величина имеет максимум, процесс диссоциации проходит наиболее интенсивно. Соответственно в этой области температур имеют перегиб изобары в h, T-диаграмме диссоциирующего газа и согласно уравнению (15.70) имеют максимумы изобары теплоемкости c_p.

Как отмечалось выше, при невысоких давлениях диссоциирующий газ можно рассматривать как смесь химически реагирующих идеальных газов. Следует подчеркнуть, что хотя каждая из составляющих смеси представляет собой в этом случае *идеальный газ* (у которого, в частности, энтальпия и теплоемкость не зависят от давления), вся система в целом ведет себя подобно *реальному газу* (в частности, энтальпия и теплоемкость c_p смеси оказываются зависящими от давления). Очевидно, что «степень неидеальности» такой смеси тем больше, чем больше тепловой эффект реакции диссоциации. Наличие некоторых реальных свойств у смеси реагирующих идеальных газов не вызывает удивления, поскольку имеет место определенная аналогия между такой системой и реальным газом — существует известное сходство между диссоциацией молекул и распадом межмолекулярных комплексов (ассоциаций).

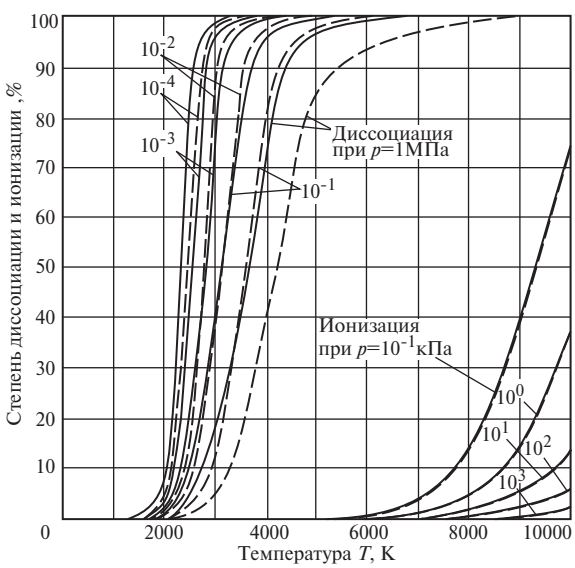


Рис. 15.4

Термическая ионизация. Уравнение Саха. В современных высокотемпературных установках и аппаратах все чаще приходится иметь дело с веществами в так называемом *плазменном состоянии*.

При высоких температурах в одноатомном газе происходит процесс термической ионизации — отрыва электронов с внешней электронной оболочки атома. В результате этого процесса образуется смесь отрицательно заряженных электронов, положительно заряженных ионов и электрически нейтральных атомов. Эта смесь электрически заряженных и нейтральных частиц, как уже отмечалось в гл. 12, является электропроводной. Состав этой смеси определяется давлением и температурой смеси.

Следует отметить, что термическую ионизацию можно рассматривать как химическую реакцию. Так, уравнение реакции однократной ионизации [1)] (отрыв от атома одного электрона) может быть записано в следующем виде:

$$A \rightleftarrows A^{+} + \mathrm{e}, \tag{15.71}$$

где символом A обозначен нейтральный атом; e — свободный электрон и A^{+} — положительно заряженный ион. Как и любая другая химическая реакция, эта реакция идет в обоих направлениях. Процесс, обратный ионизации, — образование электрически нейтрального атома при соединении иона и электрона — называют рекомбинацией.

Реакция ионизации характеризуется степенью ионизации, понятие о которой вводится аналогично понятию степени диссоциации для реакции диссоциации. Степенью однократной ионизации α называют отношение числа молей первоначально взятого нейтрального газа, распавшегося на продукты ионизации (ионы и электроны), ко всему первоначальному количеству молей нейтрального газа.

Уравнение для зависимости степени однократной ионизации одноатомного газа от константы равновесия K_p (при невысоких давлениях, когда плазма может рассматриваться как идеальный газ) может быть получено обычным путем с помощью закона действующих масс.

Понятно, что для рассматриваемой реакции однократной ионизации (15.71) в состоянии равновесия общее число молей смеси будет равно:

$$M = (1 - \alpha)\, M_0 + \alpha M_0 + \alpha M_0 = (1 + \alpha)\, M_0, \tag{15.72}$$

где $(1 - \alpha)M_0$ — число молей нейтрального газа; M_0 — число молей ионов, равное числу молей свободных электронов.

Мольные концентрации реагентов реакции однократной ионизации (15.71) определяются следующими очевидными соотношениями:

$$[A] = \frac{(1 - \alpha)M_0}{V} \quad \text{и} \quad [A^{+}] + [\mathrm{e}] = \frac{\alpha M_0}{V}, \tag{15.73}$$

где V — общий объем плазмы.

Из уравнения Клапейрона для рассматриваемой смеси в состоянии равновесия

$$pV = (1 + \alpha)M_0 \mu RT \tag{15.74}$$

получаем:

$$\frac{M_0}{V} = \frac{p}{1 + \alpha}\ \frac{1}{\mu RT}. \tag{15.75}$$

[1)] Процесс отрыва второго электрона (двукратная ионизация) начинается практически лишь при тех температурах, при которых уже закончилась однократная ионизация (т.е. все атомы ионизированы). Эта температура обычно весьма высока; например, у аргона однократная ионизация заканчивается при температурах порядка 20 000 К. Отрыв последующих электронов происходит при еще более высоких температурах.

В соответствии с уравнениями (15.40) и (15.73) выражение для константы равновесия K_c реакции ионизации запишется следующим образом:

$$K_c = \frac{[A]}{[A^+][\mathrm{e}]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}\,\frac{V}{M_0}, \tag{15.76}$$

откуда с учетом (15.75)

$$K_c = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p}\,\mu RT. \tag{15.77}$$

Величина изменения числа молей реагентов при протекании реакции (15.71) слева направо, $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$, в случае рассматриваемой реакции ($\nu_1 = 1$; $\nu_1' = 1$; $\nu_2' = 1$) будет равно $\Delta\nu = 1$. В этом случае из уравнения (15.43) следует:

$$K_p = \frac{K_c}{\mu RT}. \tag{15.78}$$

Из (15.77) и (15.78) очевидно, что для реакции ионизации

$$K_p = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 p} \tag{15.79}$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + pK_p}}; \tag{15.80}$$

такова зависимость степени ионизации от константы K_p этой реакции.

Вычислив значение K_p (как уже упоминалось, соотношения для расчета K_p будут приведены ниже), уравнение (15.80) можно преобразовать к виду $\alpha = f(p, T)$. Как показывает расчет, в этом случае уравнение (15.80) приобретает следующий вид:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\,p = CT^{5/2}\mathrm{e}^{-\frac{U_i}{kT}}; \tag{15.81}$$

здесь U_i — энергия ионизации данного газа (т.е., иными словами, тепловой эффект реакции ионизации); k — постоянная Больцмана; C — константа. Уравнение (15.81) для зависимости степени однократной ионизации α от температуры и давления носит название уравнения Саха (по имени индийского астрофизика М. Саха, получившего это уравнение в 1920 г.).

Значение константы C не может быть определено термодинамическим путем; эта величина, вычисляемая методами статистической физики, оказывается равной:

$$C = \frac{Z_i Z_e}{Z_\mathrm{a}}\left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} k^{5/2}, \tag{15.82}$$

где m_e — масса электрона; h — постоянная Планка ($h = 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ эрг $\cdot$ с $= 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж), Z_i, Z_e и Z_a — так называемые статистические суммы по состояниям соответственно для ионов, электронов и нейтральных атомов ($Z_e = 2$, а величины Z_i и Z_a подсчитываются более сложным путем). Следует подчеркнуть, что величина C является постоянной в том случае, если пренебречь зависимостью теплоемкости компонентов реагирующей смеси от температуры. При более точ-

ном расчете с учетом этой зависимости величина C оказывается зависящей от температуры [в уравнении (15.82) в этом случае зависят от температуры величины Z_i и Z_a].

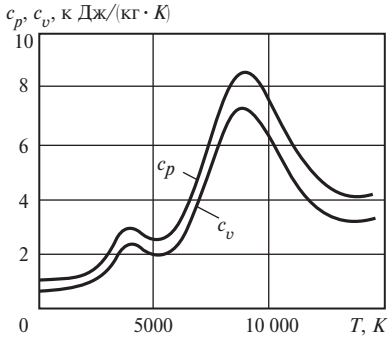


Рис. 15.5

Характер зависимости степени ионизации α от температуры и давления иллюстрируется графиком на рис. 15.4, где (в правой части графика) приведены значения α для водяного пара (сплошные линии) и водорода (пунктир) на разных изобарах. Как видно из этого графика, на котором нанесены также кривые зависимости степени диссоциации от p и T, ионизация на соответствующих изобарах начинается практически лишь при тех температурах, при которых уже заканчивается диссоциация газа (т.е. газ становится полностью диссоциированным).

Аналогично тому, как это имеет место при диссоциации, в случае ионизации в той области температур, где диссоциация происходит наиболее интенсивно [т.е. в районе перегиба изобары $\alpha = f(pT)$, где, следовательно, величина $(\partial\alpha/\partial T)_p$ проходит через максимум], теплоемкость плазмы проходит через максимум.

Таким образом, при повышении температуры газа его теплоемкость вначале проходит через максимум, обусловленный диссоциацией, а затем через максимум, обусловленный однократной ионизацией [1]. На рис. 15.5 приведен график зависимости теплоемкостей c_p и c_v воздуха от температуры (при стандартной плотности), на котором видны диссоциационные и ионизационные максимумы теплоемкости.

Расчет термодинамических свойств плазмы (для однократной термической ионизации при невысоких давлениях) производится по уравнению состояния (15.74), в котором значение α определяется с помощью уравнения Саха. Определение свойств плазмы при высоких давлениях (так называемой плотной плазмы) является значительно более сложной задачей.

Выше было установлено, что химическое равновесие характеризуется двумя факторами: минимумом соответствующей характеристической функции и константой равновесия. Мы рассмотрели оба названных критерия равновесия независимо друг от друга, но можно предполагать, что между ними существует вполне определенная связь.

Метод Вант-Гоффа. Для выявления взаимосвязи между этими двумя важнейшими факторами равновесия воспользуемся методом, предложенным голландским химиком Я. Вант-Гоффом, на примере идеально-газовой, термодинамически обратимой реакции:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Представим себе следующую схему (рис. 15.6). В сосудах A, B и D находятся чистые вещества H_2, O_2 и H_2O при давлениях соответственно P_{H_2}, P_{O_2} и P_{H_2O} с концентрациями c_{H_2}, c_{O_2} и c_{H_2O}. Эти давления и концентрации в общем случае являются неравновесными в отношении рассматриваемой реакции.

[1] Ионизация более высоких порядков также приводит к появлению максимумов теплоемкости.

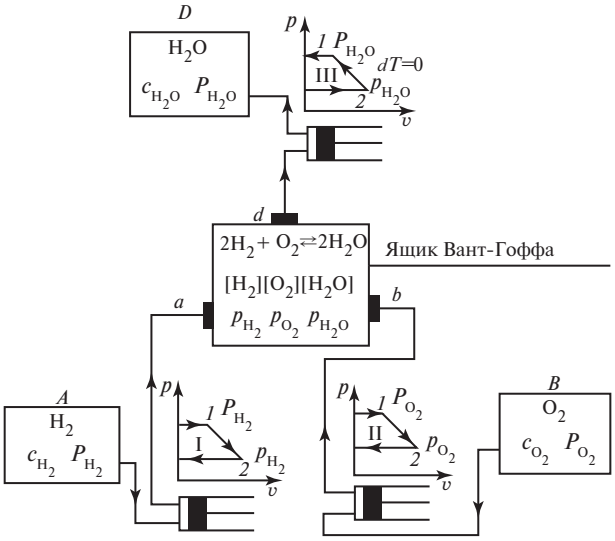


Рис. 15.6

Кроме того, имеется сосуд с полупроницаемыми перегородками, именуемый иногда ящиком (сосудом) Вант-Гоффа. Полупроницаемая перегородка *a* пропускает только водород, перегородка *b* — только кислород и перегородка *d* — только водяной пар. В сосуде Вант-Гоффа водород, кислород и водяной пар находятся в состоянии равновесия с соответствующими равновесными давлениями P_{H_2}, P_{O_2} и P_{H_2O} и концентрациями $[H_2]$, $[O_2]$ и $[H_2O]$.

Если, не нарушая равновесия в сосуде Вант-Гоффа, вводить в него весьма малыми порциями при параметрах, соответствующих параметрам компонентов смеси, H_2 и O_2 и выводить H_2O, то можно представить себе термодинамически обратимую реакцию. В схеме необходимо предусмотреть три цилиндра с поршнями, с помощью которых производится обратимое сжатие (или расширение) составляющих реакции.

Представим себе следующий термодинамически обратимый интегральный процесс, осуществляемый при постоянной температуре и неизменном объеме системы. В ящик Вант-Гоффа обратимо (мелкими порциями) вводятся 2 моля H_2 и 1 моль O_2, и из него выводится 2 моля H_2O. Объемы сосудов *A*, *B* и *D* выбраны достаточно большими, чтобы неравновесные давления и концентрации газов в них рассматривать постоянными. Это условие, однако, не является обязательным и вводится лишь для упрощения последующих рассуждений.

Очевидно, что при этом необходимо провести обратимое изотермическое расширение двух молей H_2 и одного моля O_2 от начальных давлений P_{H_2} и P_{O_2} до конечных p_{H_2} и p_{O_2} и сжатие двух молей H_2O от P_{H_2O} до p_{H_2O}. В результате будет получена работа *L*, равная алгебраической сумме трех работ, соответствующих трем названным процессам, и представляющая собой максимальную работу (все процессы термодинамически обратимы!), в которую не входит работа против внешнего давления (суммарный объем системы остается неизменным, а поршни возвращаются в исходное положение!), обозначаемая нами $L_{V,T}$ и равная уменьшению свободной энергии системы.

Следовательно,

$$L_{V,\,T} = \Sigma L = L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}}, \tag{15.83}$$

где (см. рис. 15.6)

$$L_{\mathrm{I}} = -\int_1^2 V\,\mathrm{d}p = \int_2^1 V\,\mathrm{d}p = 2\mu RT\ln\frac{P_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{H_2}}}. \tag{15.84}$$

Поскольку давления пропорциональны концентрациям, то

$$L_{\mathrm{I}} = 2\mu RT\ln\frac{c_{\mathrm{H_2}}}{[\mathrm{H_2}]} = \mu RT\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2}}}{[\mathrm{H_2}]^2}. \tag{15.85}$$

Аналогичным путем нетрудно получить:

$$L_{\mathrm{II}} = \mu RT\ln\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{p_{\mathrm{O_2}}} = \mu RT\ln\frac{c_{\mathrm{O_2}}}{[\mathrm{O_2}]}; \tag{15.86}$$

$$L_{\mathrm{III}} = -2\mu RT\ln\frac{P_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2O}}} = -\mu RT\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2O}}}{[\mathrm{H_2O}]^2}. \tag{15.87}$$

Таким образом,

$$L_{V,\,T} = L_{\mathrm{I}} + L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}} = \mu RT\left(\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2}}}{[\mathrm{H_2}]^2} + \ln\frac{c_{\mathrm{O_2}}}{[\mathrm{O_2}]} - \ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2O}}}{[\mathrm{H_2O}]^2}\right) =$$

$$= \mu RT\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{O_2}}[\mathrm{H_2O}]^2}{c^2_{\mathrm{H_2O}}[\mathrm{H_2}]^2[\mathrm{O_2}]} = \mu RT\left(\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{O_2}}}{c^2_{\mathrm{H_2O}}} - \ln\frac{[\mathrm{H_2}]^2[\mathrm{O_2}]}{[\mathrm{H_2O}]^2}\right). \tag{15.88}$$

Далее, поскольку в соответствии с уравнением (15.40)

$$K_c = \frac{[\mathrm{H_2}]^2[\mathrm{O_2}]}{[\mathrm{H_2O}]^2},$$

уравнение (15.88) может быть записано в следующем виде:

$$L_{V,\,T} = \mu RT\left(\ln\frac{c^2_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{O_2}}}{c^2_{\mathrm{H_2O}}} - \ln K_c\right). \tag{15.89}$$

Важно отметить, что на основании сделанных рассуждений можно заключить независимо от молекулярно-кинетических представлений о скорости реакции, что значение

$$K_c = \frac{[\mathrm{H_2}]^2[\mathrm{O_2}]}{[\mathrm{H_2O}]^2}$$

для данной реакции и заданных условий ее протекания постоянно, так как работа, полученная в обратимом процессе для заданных условий, всегда постоянна.

Для общего случая химической реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

уравнение (15.89) можно написать в виде

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\ln \frac{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots}{c_{A_1'}^{\nu_1'} c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots} - \ln K_c \right], \tag{15.90}$$

или, что то же самое,

$$L_{V,T} = \mu RT \left[\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln c_i) - \ln K_c \right], \tag{15.91}$$

где

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln c_i = \nu_1 \ln c_{A_1} + \nu_2 \ln c_{A_2} + \ldots - \nu_1' \ln c_{A_1'} - \nu_2' \ln c_{A_2'} - \ldots \tag{15.92}$$

Уравнение (15.91) может быть преобразовано и константа равновесия K_c заменена константой K_p. Из уравнения Клапейрона

$$p_i V = M_i \mu RT,$$

где M_i — число молей данного вещества, получаем:

$$c_i = \frac{M_i}{V} = \frac{p_i}{\mu RT}. \tag{15.93}$$

Следовательно, выражение (15.92) можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln c_i = \ln \left[\frac{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots}{c_{A_1'}^{\nu_1'} c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots} \right] =$$

$$= \ln \left[\frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \ldots}{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots} (\mu RT)^{\nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots} \right] =$$

$$= \ln \frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \ldots}{P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots} + \ln (\mu RT)^{\Delta\nu}, \tag{15.94}$$

где

$$\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 - \ldots$$

Но так как согласно (15.43)

$$K_c = K_p (\mu RT)^{\Delta\nu},$$

то

$$L_{V,\,T} = \mu RT\left[\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln c_i - \ln K_c\right] =$$

$$= \mu RT\left[\frac{\ln P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \ldots}{\ln P_{A_1'}^{\nu_1'} P_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots} + \ln (\mu RT)^{\Delta\nu} - \ln K_c\right]. \qquad (15.95)$$

Принимая во внимание, что, как это следует из (15.43),

$$\ln K_p = \ln K_c - \ln (\mu RT)^{\Delta\nu},$$

получаем из (15.95):

$$L_{V,\,T} = \mu RT\left[\sum_{i=1}^{m} \nu_i \ln P_i - \ln K_p\right]. \qquad (15.96)$$

Уравнения (15.91) и (15.96), дающие зависимость между максимальной работой изохорно-изотермического процесса $L_{V,\,T}$ и константами равновесия K_c и K_p, имеют большое значение. Однако для практических расчетов наибольший интерес представляют соотношения для изобарно-изотермического процесса. Эти соотношения легко могут быть получены.

Для того чтобы представить себе обратимую изобарно-изотермическую реакцию, сосуды A, B и D (рис. 15.6) нужно было бы снабдить поршнями, превратив их в емкости не постоянного объема, а постоянного давления. В этом случае уравнения для L_{I}, L_{II} и L_{III} необходимо было бы дополнить слагаемыми, учитывающими работу, связанную с изменением объема сосудов A, B и D. Иными словами, для изобарно-изотермического процесса

$$L_{\text{I}} = \mu RT \ln \frac{c_{\text{H}_2}^2}{[\text{H}_2]^2} + P_{\text{H}_2}\Delta V_A; \qquad (15.97)$$

$$L_{\text{II}} = \mu RT \ln \frac{c_{\text{O}_2}}{[\text{O}_2]} + P_{\text{O}_2}\Delta V_B; \qquad (15.98)$$

$$L_{\text{III}} = -\mu RT \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} + P_{\text{H}_2\text{O}}\Delta V_D, \qquad (15.99)$$

где ΔV_A, ΔV_B и ΔV_D — изменения объемов сосудов A, B, и D.

Но величина $L_{p,\,T}$ равна, как известно, работе обратимого изобарно-изотермического процесса за вычетом работы против внешнего давления, т.е.

$$L_{p,\,T} = L_{\text{I}} + L_{\text{II}} + L_{\text{III}} - \sum p\Delta V. \qquad (15.100)$$

Для данного примера

$$\sum p\Delta V = P_{\text{H}_2}\Delta V_A + P_{\text{O}_2}\Delta V_B + P_{\text{H}_2\text{O}}\Delta V_D, \qquad (15.101)$$

и поэтому в общем случае

$$L_{p,\,T} = \mu RT\left[\sum_{i=1}^{m} (\nu_i \ln c_i) - \ln K_c\right] \qquad (15.102)$$

и

$$L_{p,\,T} = \mu RT\left[\sum_{i=1}^{m}(\nu_i \ln P_i) - \ln K_p\right]. \qquad (15.103)$$

Сравнивая уравнения (15.91) и (15.102), а также (15.96) и (15.103), видим, что они не отличаются друг от друга. Однако из этого вовсе не следует, что значения $L_{V,T}$ и $L_{p,T}$ для одной и той же системы являются одинаковыми. Нельзя забывать, что при выводе уравнения для $L_{V,\,T}$ мы рассматривали систему неизменного объема, а это значит, что давление в сосудах A, B и D может быть переменным. Следовательно, значения неравновесных концентраций и парциальных давлений в уравнениях (15.91) и (15.96), с одной стороны, и в уравнениях (15.102) и (15.103), с другой, также могут быть различны.

Часто максимальная работа реакции определяется для случая, когда

$$\sum_{i=1}^{m}(\nu_i \ln c_i) = 0 \qquad (15.104)$$

или

$$\sum_{i=1}^{m}(\nu_i \ln P_i) = 0, \qquad (15.105)$$

т.е. при $c_i = 1$ и $P_i = 1$. Тогда уравнения максимальной работы, являющейся мерой химического сродства, для общего случая приобретают вид:

$$L = -\mu RT \ln K_c \qquad (15.106)$$

и

$$L = -\mu RT \ln K_p. \qquad (15.107)$$

Следует иметь в виду, что значения максимальной работы, найденные по уравнениям (15.106) и (15.107), не совпадают, так как в общем случае $K_p \neq K_c$. Если значения L вычислить как разности соответствующих термодинамических потенциалов для случаев (15.106) и (15.107), то различие результатов будет очевидным с учетом того, что исходные состояния системы, определяемые в одном случае условием $\sum_{i=1}^{m}(\nu_i \ln c_i) = 0$, а в другом — условием $\sum_{i=1}^{m}(\nu_i \ln P_i) = 0$, являются различными [1)].

15.4. Тепловой закон Нернста

Поскольку, как мы установили, изменение термодинамического потенциала на пути к состоянию химического равновесия, равное максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления, однозначно связано с константами равновесия, для практических расчетов весьма важно располагать значениями либо термодинамического потенциала, либо констант равновесия.

Экспериментальное определение констант равновесия с достаточно высокой степенью точности является делом весьма непростым. Поскольку, с одной стороны, требуется определить значения констант равновесия в широком диапа-

[1)] Условие $p_i = 1$ отвечает случаю $\frac{M_i}{V}\mu RT = 1$.

зоне температур, в том числе при весьма высоких температурах, а, с другой стороны, измерения концентраций и парциальных давлений при высоких температурах весьма затруднительны, то чаще всего прибегают к так называемому замораживанию реакции. Из опыта известно, что при низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Многие реакции практически останавливаются уже при умеренных, близких к комнатной температурах. Поэтому если химически реагирующую смесь газов, находящуюся в равновесном состоянии при высокой температуре, быстро охладить, то состав этой смеси в течение длительного времени будет оставаться практически неизменным. Этот прием и называется замораживанием реакции.

Однако, учитывая большие экспериментальные трудности непосредственного и точного определения констант равновесия, предпочтение оказывают нахождению значений термодинамического потенциала. Для практических расчетов требуется знать не абсолютное значение потенциала, а разности его значений; например, для изобарно-изотермической реакции

$$\Phi_1 - \Phi_2 = L_{p,\,T} = H_1 - H_2 - T(S_1 - S_2) \tag{15.108}$$

или с учетом (15.2)

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_p - T(S_1 - S_2), \tag{15.109}$$

где S_1 и S_2 — суммарные значения энтропии при температуре T соответственно для исходных веществ и продуктов реакции.

При экспериментальном определении первого слагаемого правой части уравнения (15.109), теплового эффекта реакции Q_p, сколько-нибудь существенных трудностей не возникает. Значения тепловых эффектов реакции известны в широком диапазоне температур. На рассмотрении второго слагаемого правой части уравнения (15.109) следует остановиться более подробно.

Очевидно, что S_1 и S_2 могут быть представлены выражениями

$$S_1 = f_1(p,\, T) + S_{1,0} \tag{15.110}$$

и

$$S_2 = f_2(p,\, T) + S_{2,0}, \tag{15.111}$$

где $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ относятся к температуре 0 К.

С учетом уравнения (4.44) можно для произвольного процесса записать эти соотношения в следующем виде:

$$S_1 = \int_{T=0}^{T} \frac{c_1}{T}\,\mathrm{d}T + S_{1,0}\ ; \tag{15.112}$$

$$S_2 = \int_{T=0}^{T} \frac{c_2}{T}\,\mathrm{d}T + S_{2,0}\ . \tag{15.113}$$

Для того чтобы вычислить значения энтропии по уравнениям (15.112) и (15.113), нужно знать характер зависимости теплоемкости от температуры при $T \to 0$. Если бы при $T = 0$ К теплоемкость все еще оставалась конечной величиной, то использование уравнений (15.112) и (15.113) оказалось бы невозможным: при $T = 0$ К интеграл имел бы бесконечно большое значение. Эксперимент не может дать прямого ответа на вопрос о значении теплоемкости при $T = 0$ К, так как теплоемкости хотя и измерялись при весьма низких температурах, очень

близких к абсолютному нулю, но никогда не определялись экспериментально при $T = 0$ К. Как будет видно из дальнейшего, этого нельзя сделать в принципе.

Кроме того, нужно знать константы интегрирования $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ уравнений (15.112) и (15.113). В тех случаях, когда речь идет о веществе неизменного химического состава, для определения разности энтропий, связанной с изменением параметров вещества, нет необходимости знать константу интегрирования, так как она при вычислении исключается. Но при химических процессах константы интегрирования $S_{1,0}$ и $S_{2,0}$ по своему значению различны, так как относятся к различным с точки зрения химического состава веществам.

Заслуга немецкого химика В. Нернста заключается в том, что он выдвинул предположение, в дальнейшем подтвержденное практикой и получившее наименование закона Нернста, позволяющее определять абсолютные (отсчитанные от 0 К) значения энтропии веществ. Нернст пришел к выводу о том, что *вблизи абсолютного нуля температуры энтропии всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой* [1)]. Сказанное и является содержанием теплового закона Нернста.

Нетрудно убедиться в том, что закон Нернста снимает отмеченные выше трудности, связанные с использованием уравнений (15.112) и (15.113).

Действительно, из закона Нернста следует, что поскольку энтропия вблизи $T = 0$ К не изменяется, то производные $(\partial s/\partial T)_v$ и $(\partial s/\partial T)_p$ при $T \to 0$ К должны обращаться в нуль. А поскольку в соответствии с (4.44)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x = \frac{c_x}{T},$$

следовательно, и

$$\lim_{T \to 0} \frac{c_x}{T} = 0;$$

из (4.44) очевидно также, что при $T \to 0$ обращаются в нуль и теплоемкости

$$c_x = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_x.$$

Этот вывод согласуется с многочисленными экспериментальными данными по определению теплоемкостей при температуре, близкой к абсолютному нулю, и, в частности, с формулой Дебая (6.10), согласно которой при достаточно низких температурах (порядка 20 К и ниже) значения теплоемкостей пропорциональны абсолютной температуре в третьей степени (см. § 6.1).

Из закона Нернста непосредственно следует также, что константы уравнений (15.112) и (15.113) при $T = 0$ К равны между собой:

$$S_{1,0} = S_{2,0} = \ldots = \text{const}. \qquad (15.114)$$

В дальнейшем Планк показал, что значения $S_{1,0}$, $S_{2,0}$ … не только равны между собой, но и равны нулю. Планк дал более общую формулировку закона Нернста: *энтропии всех тел конечного объема, имеющих однородный состав, безгранично уменьшаются при температуре, стремящейся к абсолютному нулю*.

В отношении определения абсолютных значений энтропии уместно сделать еще одно замечание.

[1)] Речь идет о конденсированных системах.

Интеграл

$$\int_{T=0}^{T} \frac{c_x}{T}\,\mathrm{d}T$$

должен вычисляться применительно к конкретному процессу x = const, например изобарному, и при этом должна быть использована известная для данного процесса зависимость теплоемкости c_x от температуры, например $c_p = f(T)$. Но в общем случае в процессе, например, изобарного нагревания будут происходить фазовые переходы, поэтому уравнение для абсолютного значения энтропии приобретает следующий вид (рис. 15.7):

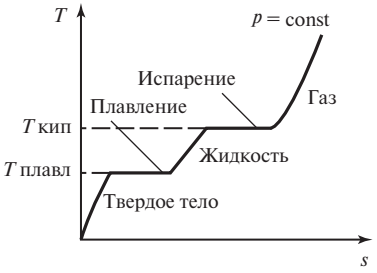


Рис. 15.7

$$S = \int_{T=0}^{T_{\text{плавл}}} \frac{c_{p_{\text{тв}}}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{r_{\text{плавл}}}{T_{\text{плавл}}} + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_{p_{\text{жидк}}}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{r_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{c_{p_{\text{газ}}}}{T}\,\mathrm{d}T\,. \quad (15.115)$$

Обозначения уравнения (15.115) понятны без пояснений.

Закон Нернста, как уже сказано, дает возможность вычислять абсолютные значения энтропии; в этом его большое практическое значение. В табл. 15.2 приведены значения абсолютной энтропии некоторых веществ при стандартных условиях (p = = 760 мм рт. ст., t = 20 °С); эта величина обычно обозначается $S_{298,15}$.

Для вычисления значения K_p нередко используется расчетная формула Планка. Из уравнения (15.107) следует:

$$L_{p,\,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = -\mu R T \ln K_p. \quad (15.116)$$

Ясно, что

$$\Phi_1 - \Phi_2 = (H_1 - H_2) - T(S_1 - S_2). \quad (15.117)$$

Учитывая, что

$$H_1 - H_2 = -Q_p,$$

а

$$Q_p = Q_{p_0} + H_2^* - H_1^*\,,$$

где H_1^* и H_2^* — абсолютные энтальпии при допущении, что $H_{1,0} = H_{2,0} = 0$, можно записать:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -Q_{p_0} + (H_1^* - H_2^*) - T(S_1 - S_2) = -\mu R T \ln K_p\,. \quad (15.118)$$

Таблица 15.2. **Абсолютная энтропия некоторых веществ при стандартных условиях**

Вещество	$S^{\circ}_{298,15}$, кДж/(кмоль · К)	Вещество	$S^{\circ}_{298,15}$, кДж/(кмоль · К)
H_2 (г)	130,63	NH_3 (г)	192,76
H_2O (ж)	70,13	Al_2O_3 (тв)	51,00
D_2 (г)	144,95	K (тв)	64,73
Cl_2 (г)	223,12	SO_2 (г)	248,24
N_2O_5 (г)	355,88		

Отсюда, переходя к десятичным логарифмам и учитывая, что $\mu R \approx$ $\approx$ 8,31 кДж//(кмоль · К), получаем:

$$\lg K_p = \frac{1}{19{,}14}\left[\frac{Q_{p_0}}{T} - \frac{H_1^* - H_2^*}{T} + (S_1 - S_2)\right]. \qquad (15.119)$$

С учетом уравнения (15.20) для термиала

$$\mathcal{P} = S - \frac{H}{T}$$

это соотношение может быть записано в следующем виде:

$$\lg K_p = \frac{1}{19{,}14}\left[\frac{Q_{p_0}}{T} + (\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)\right]. \qquad (15.120)$$

Это уравнение имеет большое практическое значение. Необходимо помнить, что при определении термиала значения энтальпий отсчитываются от абсолютного нуля, т.е. $H_{1,0}$ и $H_{2,0}$ принимаются равными нулю. Величина $\mathcal{P}_1$ представляет собой сумму термиалов исходных веществ, а $\mathcal{P}_2$ — сумму термиалов продуктов реакции.

Конечно же, значение закона Нернста выходит за рамки практики описанных выше расчетов. Из положения о том, что энтропия вещества вблизи абсолютного нуля температуры в любом процессе не может претерпевать изменений, следует, что вещества в этой области температур не способны к теплообмену. Это позволило Нернсту сформулировать свой тепловой закон также и следующим образом: *невозможно охладить вещество до температуры абсолютного нуля путем отвода теплоты; абсолютный нуль недостижим*.

Значение закона Нернста для термодинамики настолько велико, что его иногда называют *третьим началом термодинамики*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, закончено краткое изложение основных положений технической термодинамики, и нам хотелось бы еще раз обратить внимание читателя на следующее обстоятельство. Как уже отмечалось во введении, термодинамика построена весьма просто: опытным путем установлены два основных закона, и применение к ним обычного аппарата математического анализа позволило получить все те разнообразные выводы, которые были предложены вниманию читателя. В этой простоте — универсальность термодинамики, выделяющая ее из многих других физических теорий. Мы хотим закончить эту книгу словами А. Эйнштейна: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)».

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Вукалович М.П.** Термодинамика / М.П. Вукалович, И.И. Новиков. М.: Энергоиздат, 1972.
2. **Гухман А.А.** Об основаниях термодинамики / А.А. Гухман. М.: Энергоиздат, 1986.
3. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. — 3-е изд. М.: Госхимиздат, 1975.
4. **Кириллин В.А.** Термодинамика растворов / В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин, Э.Э. Шпильрайн. — 2-е изд. М.: Энергия, 1980.
5. **Ландау Л.Д.** Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Т. V. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2001.
6. **Сычев В.В.** Сложные термодинамические системы / В.В. Сычев. — 4-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986.
7. **Сычев В.В.** Дифференциальные уравнения термодинамики / В.В. Сычев. — 2-е изд. М.: Высшая школа, 1991.
8. **Теплоэнергетика и теплотехника** (справочник). — 3-е изд. Кн. 1. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент. М.: Издательство МЭИ, 2001.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная температура 10, 16
Абсолютная термодинамическая шкала 76
Абсолютное давление 10
— значение внутренней энергии 38, 170
— — энтальпии 174
— — энтропии 485
Агрегатное состояние вещества 141
Адиабатное расширение в вакуум 248
— течение 284
Адиабатный процесс 14, 223
Аллотропические модификации 142
Ассоциации молекулярные 142

Бинарная смесь 21
Бинодаль 213

Ван-дер-ваальсов газ 184
Вечный двигатель второго рода 58
— — первого рода 58
Вириальные коэффициенты 192
Вириальный ряд 192
Влагосодержание воздуха 446
Влажность воздуха абсолютная 449
— относительная 448
Влажный пар 197
— — — аппарата 300
— — — цикла 296
Внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа 184
— — идеального газа 41
— — , начало отсчета 38
— — реального газа 194
Воздух влажный 445
— сухой 445
Второй закон термодинамики 58
— — — , аналитическое выражение 94

Газовая постоянная 17
— — смеси 25
— — универсальная 20
Газотурбинная установка 344
Генератор магнитогидродинамический 406
Гетерогенная реакция 472
— система 128
Гомогенная реакция 468
— система 128

Давление 10
— внутреннее 170
— — в жидкостях 170
Давление динамическое 268
— критическое 178
— парциальное 23, 25
— полное 268
Давление приведенное 183
Двигатель внутреннего сгорания 309
Двигатель внутреннего сгорания поршневой 309
— газотурбинный 320
— реактивный 338
— ракетный 342
Двухфазная область 194
— смесь 198
Детандерные ожижители 443
Джоуль 29
Диссипация энергии 223
Диссоциация 470
— двухатомных газов 472
Дифференциал функции процесса 119
— — состояния 118
Диффузор 283
— сверхзвуковой 283
Дросселирование 236
— адиабатное 237
— идеального газа 243
— изотермическое 246
Дроссель-эффект дифференциальный 241
— интегральный 242

Закон Авогадро 18
— Бойля—Мариотта 15
— Гей-Люссака 15
— Гесса 458
— Грюнайзена 164
— Дальтона 23
— Дебая 163
— действующих масс 468
— Джоуля 41
— Дюлонга и Пти 162
— Кирхгофа 462
— Нернста 484
— — в формулировке Планка 484
— обращения воздействий 293
— соответственных состояний 193
— сохранения и превращения энергии 30

Идеальная жидкость 267
Идеально-газовая шкала температур 70
Идеальный газ 17
Изобарно-изотермический потенциал 133

Изобарный процесс 14, 218
Изолированная система 93
Изотерма ван-дер-ваальсова газа 182
— докритическая 178
— критическая 178, 204
— реального газа 186
— сверхкритическая 178, 185
Изотермический процесс 14, 220
Изохорно-изотермический потенциал 133
Изохорный процесс 14, 215
Изоэнтропа 86
Изоэнтропный процесс 86, 229
Индикаторная диаграмма 257
Инжектор 266
Интеграл Клаузиуса 82, 92
Интенсивные свойства вещества 10
Истечение в вакуум 345
— из отверстия 281
— — суживающегося сопла 275
— — трубы постоянного сечения 281
Источники теплоты 51

Кажущаяся молекулярная масса смеси 24
Калория 29
— международная 30
— пятнадцатиградусная 30
Квазистатический процесс 14
Кинетическая энергия потока 46
Кипение 142
Компрессоры 256
Конденсация 142
Константы равновесия 468
Коэффициент адиабатного дросселирования 241
— Джоуля—Томсона 242
— изотермического дросселирования 246
— использования тепла ТЭЦ 390
— обратимого адиабатного расширения 245
— Пельтье 393
— температурный линейного расширения 161
— — объемного расширения газов 162
— — — — жидкостей 171
— — — — твердых тел 161
— теплоиспользования 431
— полезного действия двигателя внутренний относительный 299
— — — теплосиловой установки абсолютный эффективный 301, 362
— — — — — эффективный 297
Коэффициент полезного действия турбогенераторной установки абсолютный электрический 360
— — — цикла внутренний 296
— — — — — — абсолютный 296, 359, 364
— — — — — — относительный 296
— — — — — термический 51, 298
— — — электрогенератора 360
— — — ГТУ с многоступенчатым сжатием и расширением рабочего тела 336
— — — — — с регенерацией 332
— — — эксергетический 306
Кривая Бойля 192
— затвердевания 144
— инверсии 243
— — в приведенных координатах 184
— кипения 144
— конденсации 144, 208
— насыщения 144, 208
Кривая плавления 208
— сублимации 146, 212
Кризис течения 292
Кристаллические модификации 142
Критическая температура 178
— точка 146, 178, 199
— — инверсии 244
Критические параметры 179, 203
Критический коэффициент 185
Критическое давление 178
— — в сопле 277
— состояние 178

Линии постоянной степени сухости 199

Макросостояние системы 102
Мера химического сродства 405
Метод Клода 443
— Линде 442
— Пикте 441
— расчета по обобщенным данным 194
Метод термодинамического подобия 194
Микросостояние системы 102
Молье диаграмма 209
Мятие — см. Дросселирование 237

Насыщенная жидкость 180
Насыщенный пар 180
Необратимость цикла внешняя 65
— — внутренняя 65
Нормальные физические условия 19

Обобщенная координата 33
— сила 33
Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики 98
Ожижение газов 440—444
Опыт Гей-Люссака—Джоуля 40
— Джоуля 29
Отбор производственный 390
— регенеративный 389
— теплофикационный 389
Отопительный коэффициент 438
— —, связь с холодильным коэффициентом 438

Парогазовая установка 384
Парообразование 146
Паросодержание влажного воздуха 447
Первый закон термодинамики 30, 34, 50
— — — для потока 47
Перегрев пара 351
— — промежуточный 354
Перегретая жидкость 185, 211
Перегретый пар 180, 197
Переохлажденный пар 185, 211
Плавление 149
Плазма термодинамически равновесная 411
Плазменное состояние 406
Плотность 11
Поверхностное натяжение 156
Поверхность раздела фаз 157
Пограничная кривая верхняя 197
— — нижняя 197
Показатель изоэнтропы 224
— — — идеального газа 226
— политропы 230
Полезная работа 110
— — максимальная 110—112
Политропный процесс 230
Постоянная Больцмана 104
— Планка 163
Потеря работоспособности системы 115
Правило Коппа—Неймана 164
— Максвелла 182
— параболы 200
— прямолинейного диаметра Кальете—Матиаса 195
— Трутона 196
— фаз Гиббса 143
Принцип Ле Шателье—Брауна — принцип смещения равновесия 138
— неразрывности потока 45
— эквивалентности теплоты и работы 28
Промежуточный перегрев пара 389
Процесс Джоуля — см. Адиабатное расширение в вакуум 148
— термодинамический 13
— необратимый 53
— неравновесный 13
— обратимый 53
— обратный 52
— прямой 52
— равновесный 13
— смешения 251
Прямая среды 305
Психрометр 452

Работа выхода 400
— компрессора техническая 258
— насоса техническая 353
— потока 46
— проталкивания 46, 238
— располагаемая 271
— расширения 31, 32
— системы максимальная полезная 109
— техническая 47
— цикла 50, 352
Работоспособность системы 109—111
— теплоты 112
Рабочее тело 49
— — бинарных циклов 381—383
Равновесие термодинамическое 128
— химическое 468
Равновесное состояние системы 93, 128
Равновесный процесс 13
— состав 457
Распространение возмущения в сжимаемой среде 271
Раствор 20, 128
Регенеративный подогреватель 375
— цикл 88, 370
Регенерация теплоты 88, 328
Реперные точки температурных шкал 79

Свободная энергия Гельмгольца — см. Изохорно-изотермический потенциал 133
— — Гиббса — см. Изобарно-изотермический потенциал 131
Сжатие адиабатное 261
— изотермическое 264
— политропное 262
Сжимаемость веществ адиабатная 273
— газа 186
— жидкости 170
— твердых тел 160
Скоростной коэффициент 285

Скорость звука 271
— — в абсолютно несжимаемой среде 274
— — в газах 274
— — в идеальном газе 274
— — в реальном газе 274
— — местная термодинамическая 273
Смеси идеальных газов 22
Смесь 128
Смешение 250
— в постоянном объеме 251
— в потоке 252
— при заполнении объема 254
Соответственные состояния 193
Сопла комбинированные 291
Сопло 275, 338
— геометрическое 291
— Лаваля 284
— механическое 291
— расходное 292
— сверхзвуковое 284
— суживающееся 284
— тепловое 290
Состояние лабильное 129
— метастабильное 129
— равновесия 128
— стабильное 129
Спинодаль 213
Средние температуры подвода и отвода теплоты 298
Степени свободы систем 143
Степень влажности двухфазной смеси 197
— диссоциации 470
— ионизации 475
— насыщения влажного воздуха 448
Степень необратимости процесса 98
— — цикла 294
— пересыщения пара 214
— предварительного расширения 314
— регенерации 329
— — предельная 330
Степень сжатия 312
— сухости двухфазной смеси 197
— — пара 372
Сублимация 142, 150
Сухой насыщенный пар 197

Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара 194
— термохимические 459
Температура абсолютная 10, 16
— абсолютного нуля 76
— адиабатного торможения 293
— Бойля 192
Температура критическая 178
— мокрого термометра 452
— нормального кипения 147
— приведенная 183
— термодинамическая 73
— фазового перехода 146
Температурные шкалы 79, 80
Теорема Карно 66, 69
Тепловой двигатель 49
— насос 438
Тепловой эквивалент работы 29
— эффект изобарно-изотермической реакции 458
— — изохорно-изотермической реакции 458
Теплоемкость 25
— ван-дер-ваальсова газа 184
— вдоль пограничной кривой 207
— идеального газа 43
— изобарная 27, 125
— изохорная 27, 125
— истинная 26
— массовая 27
— мольная 27
— объемная 27
— средняя 26
— удельная 26
Теплота дисгрегации 148
— диссоциации 473
— парообразования 147
— плавления 149
— сгорания топлива 363
— сублимации 150
— трения 286
— фазового перехода 146
Теплофикация 389, 390
Термиал — см. Термодинамический потенциал Планка 465
Термическая ионизация 475
Термодинамическая шкала температур 70
— логарифмическая шкала температур 75
— поверхность состояния 12, 209
— стоградусная шкала температур 78
— температура 72
— шкала Кельвина 75
— вероятность 103
— система 13
Термодинамическая диаграмма состояния 207
Термодинамически подобные вещества 193
Термодинамические параметры состояния 10

Термодинамический потенциал 133, 465, 482
— — Планка 465
Термометрическое вещество 70
Термоэлектрогенератор 394
Термоэлектродвижущая сила 391
Термоэлектронный преобразователь 400
Течение адиабатное 223, 267
— — в канале 282
— — — трубе постоянного сечения 291
— — обратимое 267
— — с трением 284, 288
— Бойля 193
Точка инверсии 243
— критическая 144
— кипения 142
— конденсации 142
— плавления 142
— росы 446
— сублимации 142
Третье начало термодинамики 486
Тройная точка 38, 144
Турбина газовая 319
— паровая 348

Удельный вес 11
— объем 11
— — газа 146, 150
— — жидкости 146
— — приведенный 183
— — твердого тела 149, 150
— расход топлива 364
Универсальная газовая постоянная 19, 126
Уравнение адиабаты Пуассона 225
— Бернулли 268
Уравнение Ван-дер-Ваальса 180
— Гиббса—Гельмгольца 467
— Гюи—Стодолы 115
— Дебая 162
— Кирхгофа 462
— Клапейрона — см. Уравнение состояния идеального газа 17
— состояния 12
— Клапейрона—Клаузиуса 146, 156, 179, 211
— кривой фазового перехода — см. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса
— Лапласа 158
— — для скорости звука 273
— Майера—Боголюбова 191
— неразрывности 282
— Планка—Гиббса 200
— Пойнтинга 154
Уравнение Саха 476
— состояния вещества 12
— — — калорическое 43
— — — термическое 43
— — идеального газа 17
— — реального газа 191
Уравнения Максвелла 121
— первого закона термодинамики 34
— второго закона термодинамики 95
— первого закона термодинамики для потока 45
Условия устойчивости и равновесия в изолированной однородной системе 136

Фаза 141
— устойчивость 151
Фазовая диаграмма 170
Фазовое равновесие 139
Фазовый переход 141, 146, 149, 152
Флуктуация 105
Формула Майера 44
— Планка 485
— Ричардсона 400, 401
Функция процесса 118
— состояния 118

Характеристическая функция 132
Химический потенциал 134
Химическое равновесие 464
— сродство 465
— — , мера 466
Хладагент 414
Холодильные установки 416
— — газовые 417
— — — воздушные 417
— — паровые 422
— — — абсорбционные 432
— — — парокомпрессионные 422
— — пароэжекторные 429
— — термоэлектрические 434
Холодильный коэффициент 415
Холодопроизводительность 416

Цикл 34, 39

Число Авогадро 18
— Маха 283
Чистое вещество 20

Эжектор 266
Экзотермические реакции 457
Эксергетический КПД 307

Эксергетический метод 302—307
Эксергия 111
— теплоты 114
Экстенсивные свойства вещества 10
Эндотермические реакции 457
Энтальпия 41
— , абсолютное значение 42
— , изменение 42
— идеального газа 41
— , начало отсчета 42
Энтропийная диаграмма 205
Энтропия 81, 84
— , изменение 84, 91
— , расчет 202
— , физический смысл 99
Эффект Джоуля—Томсона 242
— Зеебека 392
— Пельтье 392
Эффективный КПД установки 297
— — элемента установки 300

Ящик Вант-Гоффа 478

ПЕРЕЧЕНЬ ПРЕДЫДУЩИХ ИЗДАНИЙ УЧЕБНИКА «ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»

1. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968. 472 с.
2. Техническая термодинамика. — 2-е изд. М.: Энергия, 1974. 440 с.
3. Техническая термодинамика. — 3-е изд. М.: Наука, 1979. 512 с.
4. Техническая термодинамика. — 4-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1983. 416 с.

Издания в переводе на иностранные языки:

На английском языке:
1. Engineering Thermodynamics. Moscow: Mir Publishers, 1976. 560 c.
2. Engineering Thermodynamics. Moscow: Mir Publishers, 1981. 560 c.
3. Engineering Thermodynamics. Moscow: Mir Publishers, 1987. 560 c.

На французском языке:
1. Thermodynamique Technique. Moscou: Editions Mir, 1976. 592 c.
2. Thermodynamique Technique. Moscou: Editions Mir, 1981. 592 c.

На итальянском языке:
Termodinamica tecnica. Editori Riuniti, Roma – Edizioni Mir, Mosca—Roma. 607 c.

На испанском языке:
1. Termodinámica técnica. Editorial Mir, Moscu, 1976. 559 c.
2. Termodinámica técnica. Editorial Mir, Moscu, 1986. 559 c.
3. Termodinámica técnica. Primera Parte y Segunda Parte. Habana: Editorial Pueblo y Educación, 1986. 599 c.

На румынском языке:

Termodinamica. Bucureşti: Editura Ştiintifică şi Enciclopedică, 1985.
541 c.

На узбекском языке:

Техникавий термодинамика. Тошкент: Ўкитувчи, 1980. 440 с.

Учебное электронное издание

Кириллин Владимир Алексеевич
Сычев Вячеслав Владимирович
Шейндлин Александр Ефимович

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебник для вузов

Редактор *Л.Т. Васильева*
Корректоры *Е.П. Севостьянова, В.В. Сомова*
Компьютерная верстка *В.В. Пак*
Подготовка электронного издания *Д.О. Лазарев*

АО "Издательский дом МЭИ", 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14А
тел/факс: (495) 640-83-27, адрес в Интернете: http://www.idmei.ru,
электронная почта: info@idmei.ru