

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

СОВРЕМЕННЫЙ УЧЕБНИК



ТЕРМОДИНАМИКА

СПЕЦИАЛЬНЫЙ КУРС

Часть 2

Допущено Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Российской Федерации по образованию в области авиации, ракетостроения и космоса в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений РФ, обучающихся по направлению подготовки дипломированного специалиста 160300 «Двигатели летательных аппаратов» и специальности 160304 «Авиационная и ракетно-космическая теплотехника»

МОСКВА

дрофа

2009

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73
Б91

Авторы:

В. П. Бурдаков (введение, гл. 17—20, заключение);
Б. В. Дзюбенко (гл. 15);
С. Ю. Меснянкин (гл. 1—16);
Т. В. Михайлова (гл. 3)

Рецензенты:

зам. заведующего кафедрой
теплотехники и тепловых двигателей
Самарского государственного аэрокосмического университета
им. С. П. Королева, д-р техн. наук, проф. *В. В. Бирюк*;
д-р техн. наук, проф. *В. Н. Кобельков*
(Военно-воздушная инженерная академия
им. проф. Н. Е. Жуковского)

Бурдаков, В. П.

Б91 Термодинамика : учебное пособие для вузов. В 2 ч.
В. П. Бурдаков, Б. В. Дзюбенко, С. Ю. Меснянкин,
Т. В. Михайлова. — М. : Дрофа, 2009.

ISBN 978-5-358-06127-9

Ч. 2. Специальный курс. — 361, [7] с. : ил.

ISBN 978-5-358-06140-8 (ч. 2)

Фундаментально изложены основные законы термодинамики и методы термодинамического расчета различных процессов и систем с идеальными и реальными веществами. Подробно рассмотрены термодинамические особенности практически всех известных в настоящее время двигателей летательных аппаратов и энергетических установок.

Книга хорошо иллюстрирована, в ней приведены исторические сведения, тематически подобранные задачи с решениями и комментариями, а также справочный материал, необходимый в практической деятельности.

Для студентов, аспирантов и преподавателей вузов, а также научных работников и инженеров авиационной и ракетно-космической отраслей.

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73

ISBN 978-5-358-06140-8 (ч. 2)
ISBN 978-5-358-06127-9

© ООО «Дрофа», 2009

Оглавление

Глава 15. Основы химической термодинамики	
15.1. Основные определения	5
15.2. Первый закон термодинамики и химические процессы	7
15.3. Тепловые эффекты химических реакций	8
15.4. Закон Гесса	12
15.5. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры	15
15.6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ	17
15.7. Отдельная химическая реакция	28
15.8. Методы расчета термодинамических свойств химически реагирующих систем	50
Задачи и их решение	76
Глава 16. Третий закон термодинамики	
16.1. Тепловая теорема Нернста	106
16.2. Формулировка третьего закона термодинамики	108
16.3. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля	111
Задачи и их решение	112
Глава 17. Принципы эксергетического анализа	
17.1. Эксергетический метод	115
17.2. Эксергия излучения	118
17.3. Химические превращения	120
17.4. Эксергетическая температура	120
17.5. Процессы разделения бинарных газовых смесей	121
17.6. Работа вихревой трубы	123
Задачи и их решение	127
Глава 18. Элементы статистической термодинамики	
18.1. Основные понятия	129
18.2. Статистический вывод выражения для энтропии	132
18.3. Законы распределения	137
18.4. Термодинамические функции	140
18.5. Флуктуации	144
Задачи и их решение	144
Глава 19. Основы термодинамики необратимых процессов	
19.1. Энтропия и энергия	163
19.2. Закон сохранения массы	166

19.3.	Закон сохранения количества движения	171
19.4.	Закон сохранения энергии	174
19.5.	Уравнение баланса энтропии	176
19.6.	Уравнения состояния	179
19.7.	Линейные уравнения связи потоков и термодинамических сил	181
19.8.	Принцип Кюри	183
19.9.	Соотношения взаимности	185
19.10.	Экстремальность скорости возрастания энтропии	187
19.11.	Принципы построения обобщенной термодинамики	189
19.12.	Нелинейная неравновесная термодинамика	196
19.13.	Колебания в неравновесных системах	205
19.14.	Теория катастроф	210
19.15.	Термодинамика и синергетика	214
	Задачи и их решение	216
Глава 20. Основы биологической термодинамики.		
Экоматермика		
20.1.	Вводные замечания	239
20.2.	Краткий исторический обзор	241
20.3.	Стратегия жизни	244
20.4.	Термодинамика энергетических функций организма	254
20.5.	Термодинамика транспортно-обменных функций организма	270
20.6.	Термодинамические аспекты безопасности	284
20.7.	Термодинамика производственных функций организма	286
20.8.	Термодинамические проблемы информатики организма	312
20.9.	Нерешенные проблемы	338
	Задачи и их решение	339
Заключение		341
Литература		345
Основные условные обозначения		350
Приложение		355

Основы химической термодинамики

15.1. Основные определения*

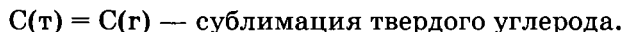
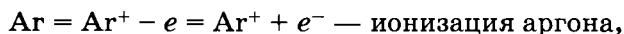
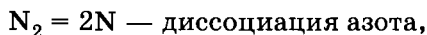
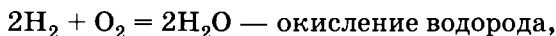
Химическая термодинамика изучает законы взаимопревращений химической энергии, теплоты и работы в различных химических процессах изменения состояния системы, в которой осуществляются химические превращения: образование новых веществ или разложение сложного вещества на его составляющие.

Для *химических процессов* характерно разрушение старых и возникновение новых связей между атомами. Выделение или поглощение энергии происходит в результате действия сил связей. Отличительным признаком *химических реакций* (ХР) является изменение состава системы в результате перераспределения массы между реагирующими веществами. Энергия, проявляющаяся только в результате ХР, называется *химической энергией*. Она является частью внутренней энергии системы, рассматриваемой в процессе химического превращения.

В химической термодинамике используются основные законы термодинамики и ее методы исследования для изучения химических процессов. При этом в каждом отдельном случае может быть установлен энергетический баланс химических процессов, возможное направление их протекания, состояние химической системы при равновесии, влияние на состояние равновесия внешних условий.

* Во второй части нумерация глав и параграфов продолжает нумерацию первой части учебного пособия.

В этой главе рассматриваются различные типы химических реакций, например:



В общем виде химические реакции записываются следующим образом:

$$\nu'_1 \text{B}'_1 + \nu'_2 \text{B}'_2 + \dots = \nu''_1 \text{B}''_1 + \nu''_2 \text{B}''_2 + \dots \quad (15.1)$$

или

$$\sum_i \nu'_i \text{B}'_i = \sum_i \nu''_i \text{B}''_i, \quad (15.2)$$

где ν'_i , ν''_i — стехиометрические коэффициенты левой и правой частей уравнения химической реакции; B'_i , B''_i — символы исходных веществ и продуктов реакции.

Выражение (15.2) можно записать, перенеся все слагаемые в сторону продуктов реакции (вправо),

$$\sum_i \nu_i \text{B}_i = 0, \quad (15.3)$$

где B_i — символы всех участников реакции; ν_i — стехиометрические коэффициенты, связанные с введенными ранее коэффициентами с помощью соотношений $\nu_i = -\nu'_i$ для исходных веществ, $\nu_i = \nu''_i$ для продуктов реакции. Стехиометрические коэффициенты левой части уравнения химической реакции ν'_i считаются отрицательными, так как они убывают в ходе прямой химической реакции. Коэффициенты правой части уравнения химической реакции ν''_i считаются положительными.

Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

$$\nu'_1 = 2; \nu'_2 = 1; \nu''_1 = 2,$$

а для той же реакции, записанной в виде $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$, по форме (15.3):

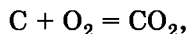
$$\nu_1 = 2; \nu_2 = -2; \nu_3 = -1.$$

Реакцию, идущую слева направо, т. е. в сторону образования конечных продуктов, принято называть **реакцией соединения** или **образования**. Реакцию, идущую справа налево, т. е. в сторону образования исходных реагентов, принято называть **реакцией разложения** или **диссоциацией**, если при этом имеет место процесс разложения молекул.

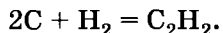
Как известно, все химические реакции сопровождаются тепловыми явлениями.

Реакции, идущие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**, а реакции, идущие с поглощением теплоты, — **эндотермическими**.

Примером экзотермической реакции может служить процесс окисления углерода:



примером эндотермической реакции — реакция образования ацетилена:



В зависимости от внешних условий, в которых осуществляются реакции, различают *изохорные*, протекающие при постоянном объеме, и *изобарные*, — при постоянном давлении. Если в процессе таких реакций температура остается постоянной, то они соответственно будут называться *изохорно-изотермическими* и *изобарно-изотермическими*.

15.2. Первый закон термодинамики и химические процессы

Первый закон термодинамики, являясь математическим выражением количественной стороны закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам, устанавливает, что количество теплоты, подведенное к системе, затрачивается на изменение внутренней энергии и на совершение различных работ [см. (2.2)]:

$$\delta Q = dU + \delta L + \delta A. \quad (15.4)$$

Протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов в молекулах реагирующих веществ. При этом

происходит изменение внутренней энергии, которое может проявляться в виде теплоты и различных работ.

С учетом того что в ходе химической реакции основным источником энергии является внутренняя энергия, изменение которой идет на свободную выделяющуюся теплоту (теплоту реакции) и различные работы, основное уравнение первого закона применительно к химическим реакциям записывают в виде

$$\Delta U = Q - L - A, \quad (15.5)$$

где Q — теплота реакции; $L = \int p \, dV$ — работа объемной деформации (против внешних сил); A — сумма работ против электрических, световых, магнитных, звуковых и других сил, проявляющихся в ходе химической реакции и сопутствующих воздействий.

Таким образом, уравнение (15.5) представляет собой наиболее общее выражение первого закона термодинамики, написанное для произвольного химического процесса.

Алгебраические знаки величин, входящих в уравнение (15.5), устанавливаются как принято в термодинамике — положительной считают теплоту, подводимую извне (эндотермическая реакция), при этом в ходе реакции происходит поглощение теплоты (отвод от ТС). Положительной принимают работу, которая производится системой.

Необходимо отметить, что применительно к химическим реакциям практикуется запись первого закона не для 1 кг, а для 1 моль вещества.

15.3. Тепловые эффекты химических реакций

Если системой совершается работа объемной деформации, то при протекании химических реакций величина A в выражении (15.5) будет обусловлена величиной работы самого химического процесса $A_{\text{хим}}$. В этом случае упомянутое уравнение для участка процесса 1—2 можно переписать в виде

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV - A_{\text{хим}}. \quad (15.6)$$

Уравнение первого закона термодинамики, выраженное через энтальпию, можно представить в виде

$$\Delta H = Q + \int_{p_1}^{p_2} V dp - A_{\text{хим}}. \quad (15.7)$$

Рассмотрим процессы, когда фиксированными являются два параметра: $V, T = \text{const}$ или $p, T = \text{const}$.

Для процесса при $V, T = \text{const}$ уравнение (15.6) запишется в виде

$$\Delta U_{V, T} = Q_{V, T} - A_{\text{хим } V, T}. \quad (15.8)$$

Для процесса при $p, T = \text{const}$ уравнение (15.7) будет иметь вид

$$\Delta H_{p, T} = Q_{p, T} - A_{\text{хим } p, T}. \quad (15.9)$$

Перепишем уравнения (15.8) и (15.9) таким образом, чтобы работы химических процессов $A_{\text{хим } V, T}$ и $A_{\text{хим } p, T}$ были положительными:

$$-\Delta U_{V, T} = (U_1 - U_2)_{V, T} = -Q_{V, T} + A_{\text{хим } V, T}; \quad (15.10)$$

$$-\Delta H_{p, T} = (H_1 - H_2)_{p, T} = -Q_{p, T} + A_{\text{хим } p, T}. \quad (15.11)$$

В приведенных уравнениях изменения внутренней энергии и энтальпии происходят за счет отвода теплоты и совершения работы.

Рассмотрим более подробно выражение (15.10).

Если зафиксировать начальное (точка 1) и конечное (точка 2) состояния системы, то ΔU не будет зависеть от протекания процесса между точками 1 и 2. Можно совершить процессы, в которых реализуются различные теплоты $Q_{V, T}$ и работы $A_{\text{хим } V, T}$. В предельных случаях будем иметь

$$(-Q_{V, T})_{\text{max}}, (A_{\text{хим } V, T})_{\text{min}};$$

$$(-Q_{V, T})_{\text{min}}, (A_{\text{хим } V, T})_{\text{max}}.$$

При этом надо учитывать, что минимальная работа химического процесса равна нулю: $(A_{\text{хим } V, T})_{\text{min}} = 0$ (максимально необратимый процесс).

В данном случае уравнение (15.10) перепишется в виде

$$-\Delta U_{V, T} = (U_1 - U_2)_{V, T} = (-Q_{V, T})_{\text{max}} \quad (15.12)$$

или

$$(Q_{V,T})_{\max} = (U_2 - U_1)_{V,T}. \quad (15.13)$$

По аналогии выражение (15.11) можно представить как

$$(Q_{p,T})_{\max} = (H_2 - H_1)_{p,T}. \quad (15.14)$$

Максимальные теплоты ХР $(Q_{V,T})_{\max}$ и $(Q_{p,T})_{\max}$, для удобства записываемые в виде Q_V и Q_p , используются для расчета тепловых эффектов химических реакций, которые рассматриваются только для закрытых термодинамических систем.

Тепловой эффект химической реакции — это максимальная теплота процесса, выделяемая или поглощаемая термодинамической системой в результате химического превращения исходных веществ в продукты реакции при постоянных T , V и T , p и отнесенная к пробегу химической реакции ξ :

$$Q_V = \left(\frac{\partial Q'}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V}; \quad (15.15)$$

$$Q_p = \left(\frac{\partial Q'}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (15.16)$$

Поскольку текущее значение количества веществ n_i при протекании химической реакции можно представить в виде

$$n_i = n_i^H + \nu_i \xi,$$

где n_i^H — количество вещества i -го реагента в начальный момент; ξ — пробег химической реакции, а для всей системы

$$U = \sum_i n_i \hat{U}_i; \quad H = \sum_i n_i \hat{H}_i,$$

то в общем виде для реакций типа (15.2) и (15.3) тепловые эффекты химической реакции будут записаны так:

$$Q_V = \sum_i \nu_i'' \hat{U}_i'' - \sum_i \nu_i' \hat{U}_i' = \sum_i \nu_i \hat{U}_i; \quad (15.17)$$

$$Q_p = \sum_i \nu_i'' \hat{H}_i'' - \sum_i \nu_i' \hat{H}_i' = \sum_i \nu_i \hat{H}_i. \quad (15.18)$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции Q_V определяется разностью внутренних энергий конечных и исходных веществ в процессе при постоянных V , T , а тепловой

эффект химической реакции Q_p определяется разностью энтальпий участников реакции в процессе при постоянных p, T .

По формулам (15.17), (15.18) определяется тепловой эффект образования вещества. Тепловой эффект сгорания $\bar{Q}$ (*теплота сгорания*) равен *теплоте образования* с обратным знаком:

$$Q_{V \text{ сгор}} = \bar{Q}_V = - \sum v_i \hat{U}_i;$$

$$Q_{p \text{ сгор}} = \bar{Q}_p = - \sum v_i \hat{H}_i.$$

Тепловые эффекты Q_p и Q_V связаны между собой.

Рассмотрим химическую реакцию, в которой реагирующие вещества находятся в газообразном и конденсированном (жидком или твердом) состоянии.

С учетом определений (15.17) и (15.18) тепловые эффекты ХР можно представить как сумму величин для газообразных и конденсированных составляющих:

$$Q_V = \sum_i v_i \hat{U}_i = \left(\sum_i v_i \hat{U}_i \right)_{\text{газ}} + \left(\sum_i v_i \hat{U}_i \right)_{\text{конд}}; \quad (15.19)$$

$$Q_p = \sum_i v_i \hat{H}_i = \left(\sum_i v_i \hat{H}_i \right)_{\text{газ}} + \left(\sum_i v_i \hat{H}_i \right)_{\text{конд}}. \quad (15.20)$$

Для 1 моль вещества можно записать:

- для газообразных веществ $\hat{H}_i = \hat{U}_i + p \hat{V} = \hat{U}_i + \hat{R}T$, при условии, что объемы молей веществ при одинаковой температуре одинаковы и в связи с этим отсутствует подстрочный индекс i при мольном объеме;
- для конденсированных веществ $\hat{H}_i = \hat{U}_i$, так как объемы конденсированных веществ во много раз меньше объемов газообразных веществ в реакциях.

Выражение (15.20) с учетом определения мольных энтальпий для газообразных и конденсированных веществ запишется в виде

$$\begin{aligned} Q_p &= \left[\sum_i v_i (\hat{U}_i + \hat{R}T) \right]_{\text{газ}} + \left[\sum_i v_i \hat{U}_i \right]_{\text{конд}} = \\ &= \sum_i v_i \hat{U}_i + \hat{R}T \left(\sum_i v_i \right)_{\text{газ}}, \end{aligned} \quad (15.21)$$

и окончательно

$$Q_p = Q_V + \hat{R}T \left(\sum_i \nu_i \right)_{\text{газ}}. \quad (15.22)$$

Напомним, что эта связь получена в пренебрежении объемами жидких и твердых реагентов, а $\left(\sum_i \nu_i \right)_{\text{газ}}$ — изменение стехиометрических коэффициентов в ходе химической реакции только для газообразных продуктов $\left[\left(\sum_i \nu_i \right)_{\text{газ}} = \left(\sum_i \nu_i'' \right)_{\text{газ}} - \left(\sum_i \nu_i' \right)_{\text{газ}} \right]$.

Из формулы (15.22) видно, что если химическая реакция идет с увеличением числа молей, а следовательно, с увеличением объема при $p = \text{const}$, то $Q_p > Q_V$, так как при этом протекание процесса связано с увеличением объема системы. В этом случае дополнительная энергия теплоты тратится на совершение работы расширения и Q_p становится больше величины Q_V .

Если же $\left(\sum_i \nu_i \right)_{\text{газ}} < 0$, т. е. в ходе химической реакции происходит процесс сжатия, то на эту работу сжатия приходится затрачивать часть теплоты и $Q_p < Q_V$.

При постоянном числе молей в реакции $\left(\sum_i \nu_i \right)_{\text{газ}} = 0$ и

$$Q_p = Q_V.$$

Важное практическое значение уравнения (15.22) заключается в том, что оно позволяет определить тепловой эффект реакции Q_p для многих реакций горения, для которых экспериментальные значения тепловых эффектов обычно находят при условии постоянного объема (калориметрические бомбы).

Тепловые эффекты реакций часто именуются в соответствии с типом реакции. Например, *тепловой эффект образования, сгорания, диссоциации, ионизации*.

15.4. Закон Гесса

Тепловой эффект ХР выражается через изменение функций состояния, поэтому определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от промежуточных

химических состояний, через которые система проходит. Следовательно, если из определенных исходных веществ с помощью различных промежуточных ХР получены определенные конечные продукты, то можно утверждать, что независимо от ряда промежуточных ХР суммарный тепловой эффект этих превращений одинаков.

Это положение было сформулировано Гессом в 1840 г. в виде закона:

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от пути, по которому протекает процесс, т. е. не зависит от промежуточных стадий процесса.

Этот закон справедлив для реакций, протекающих как при постоянных V , T , так и при p , T .

На основании закона Гесса уравнения химических реакций можно складывать, вычитать подобно алгебраическим уравнениям и вычислять тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены. Например, тепловой эффект Q_p реакции $C + 1/2 O_2 = CO$ нельзя определить непосредственным измерением, так как одновременно с этой реакцией всегда идет реакция образования CO_2 .

Для вычисления теплового эффекта приведенной реакции следует использовать тепловые эффекты реакций:

$CO + 1/2 O_2 = CO_2$, для которой $Q_p = -283\,010$ Дж/моль,

и

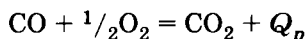
$C + O_2 = CO_2$, для которой $Q_p = -393\,510$ Дж/моль.

В соответствии с законом Гесса следует, что необходимо из последнего уравнения вычесть первое и точно так же поступить с тепловыми эффектами. Выполняя алгебраические действия со стехиометрическими уравнениями, будем иметь реакцию $C + 1/2 O_2 = CO$, тепловой эффект которой определится как

$$Q_p = -393\,510 - (-283\,010) = -110\,500 \text{ Дж/моль.}$$

Запись ХР с указанием тепловых эффектов реакции получила название *термохимического уравнения*.

Например, термохимическое уравнение сгорания окиси углерода может быть записано в виде



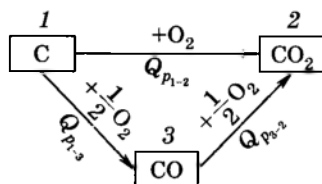
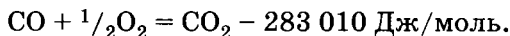


Рис. 15.1

или



Последнее уравнение показывает, что при образовании 1 моль диоксида углерода выделяется 283 010 Дж теплоты.

Полученные результаты и положения закона можно продемонстрировать на следующей схеме, где отображены участники реакции с простановкой номеров систем и соответствующих тепловых эффектов (рис. 15.1).

Из приведенной схемы и определения теплового эффекта химической реакции Q_p (15.18) можно записать

$$Q_{p_{1-2}} = Q_{p_{1-3}} + Q_{p_{3-2}} = H_3 - H_1 + H_2 - H_3 = H_2 - H_1.$$

Из закона Гесса вытекают несколько следствий.

- Тепловые эффекты реакций разложения химического соединения и его образования из продуктов разложения численно равны и противоположны по знаку, т. е. $Q_{p_{\text{разлож}}} = -Q_{p_{\text{обр}}}$. Это следует из свойств $(H_2 - H_1) = -(H_1 - H_2)$, или $Q_{p_{1-2}} = -Q_{p_{2-1}}$.
- Для двух химических систем, из которых разными путями образуются одни и те же конечные продукты, разность тепловых эффектов реакций равна тепловому эффекту превращения одной системы в другую.

Пусть система 3 образуется из систем 1 и 2 двумя путями (рис. 15.2):

а) непосредственно из системы 1 в систему 3 с тепловым эффектом $Q_{p_{1-3}}$,

б) из системы 1 через стадию 2 с тепловыми эффектами $Q_{p_{1-2}}$ и $Q_{p_{2-3}}$.

Согласно закону Гесса суммарные тепловые эффекты одинаковы, следовательно:

$$Q_{p_{1-3}} = Q_{p_{1-2}} + Q_{p_{2-3}}.$$

Отсюда тепловой эффект превращения системы 1 в систему 2

$$Q_{p_{1-2}} = Q_{p_{1-3}} - Q_{p_{2-3}}.$$

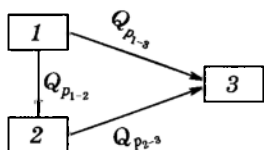


Рис. 15.2

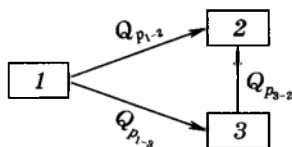


Рис. 15.3

- Если из одинаковой по химическому составу системы образуются двумя путями разные конечные продукты, то тепловой эффект превращения конечного продукта в другой равен разности между значениями тепловых эффектов реакций.

Например, пусть из системы 1 образуются разные конечные продукты 2 и 3 (рис. 15.3). В первом случае оба продукта реакции образуются непосредственно из системы 1 с тепловыми эффектами $Q_{p_{1-2}}$ и $Q_{p_{1-3}}$, а во втором — вещество 2 образуется из системы 1 через состояние 3.

Согласно закону Гесса

$$Q_{p_{1-2}} = Q_{p_{1-3}} + Q_{p_{3-2}},$$

отсюда тепловой эффект перехода конечной системы 3 в систему 2

$$Q_{p_{3-2}} = Q_{p_{1-2}} - Q_{p_{1-3}}.$$

15.5. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры

Опыты показывают, что тепловые эффекты химических реакций Q_p и Q_v хотя и незначительно, но все же изменяются с температурой.

Ранее было получено, что тепловые эффекты химических реакций Q_v и Q_p определяются по формулам (15.17) и (15.18). Возьмем производные от Q_v и Q_p по температуре. Тогда получим

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \hat{U}_i}{\partial T}\right)_v = \sum \nu_i'' \left(\frac{\partial \hat{U}_i''}{\partial T}\right)_v - \sum \nu_i' \left(\frac{\partial \hat{U}_i'}{\partial T}\right)_v; \quad (15.23)$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_i \left(\frac{\partial \hat{H}_i}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i'' \left(\frac{\partial \hat{H}_i''}{\partial T}\right)_p - \sum_i \nu_i' \left(\frac{\partial \hat{H}_i'}{\partial T}\right)_p. \quad (15.24)$$

С учетом определения молярных изохорной и изобарной теплоемкостей

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} = \hat{C}_V, \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial T} = \hat{C}_P \quad (15.25)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V = \sum v_i \hat{C}_{V_i} = \sum v_i'' \hat{C}_{V_i}'' - \sum v_i' \hat{C}_{V_i}'; \quad (15.26)$$

$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P = \sum v_i \hat{C}_{P_i} = \sum_i v_i'' \hat{C}_{P_i}'' - \sum_i v_i' \hat{C}_{P_i}'. \quad (15.27)$$

Отсюда следует, что зависимость тепловых эффектов химической реакции от температуры обусловлена тем, что теплоемкости исходных реагентов и конечных продуктов реакции различны и неодинаково изменяются с температурой.

Уравнения (15.26) и (15.27) получили наименование *уравнений Кирхгофа*, а производные $\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P$ и $\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V$ называются *температурными коэффициентами теплового эффекта химической реакции*, которые равны суммарной молярной теплоемкости конечных веществ за вычетом молярной теплоемкости начальных веществ, участвующих в химической реакции.

Из уравнений (15.26) и (15.27) следует, что знак производных $\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V$ и $\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P$ определяется знаком разности молярных теплоемкостей $\Delta \hat{C}_V = \hat{C}_V'' - \hat{C}_V'$ и $\Delta \hat{C}_P = \hat{C}_P'' - \hat{C}_P'$. Так, при $\Delta \hat{C}_P > 0$ будем иметь $\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P > 0$, и наоборот. Отсюда понятен и характер зависимости теплового эффекта от температуры.

В интегральной форме уравнение Кирхгофа (15.27) имеет вид

$$Q_P = Q_{P_0} + \int_{T_0}^T \Delta \hat{C}_P dT, \quad (15.28)$$

где Q_{P_0} — тепловой эффект при начальной температуре T_0 .

Уравнения Кирхгофа позволяют рассчитать тепловые эффекты реакций при любой температуре. Для проведения расче-

тов необходимо знать величину теплового эффекта реакции при какой-нибудь температуре и иметь температурную зависимость теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции.

15.6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ

15.6.1. Полная энтальпия вещества. В предыдущих разделах было выявлено, что количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в различных химических реакциях (или их тепловые эффекты), определяется через изменение внутренней энергии или энтальпии веществ (15.17), (15.18). Кроме того, было показано, что термодинамическими методами можно определить лишь изменения внутренних энергий и энтальпий. Для сравнения и систематизации тепловых эффектов было предложено внутренние энергии и энтальпии всех веществ отсчитывать от единой точки отсчета, получившей название *стандартного состояния*. Оно по рекомендации комиссии по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1975 г. определено следующим образом:

«Стандартным состоянием для газов является состояние гипотетического идеального газа при давлении в 1 физическую атмосферу (101 325 Па). Для жидкостей и твердых веществ стандартным состоянием является состояние чистой жидкости или соответственно чистого кристаллического вещества при давлении в 1 атм. Для веществ в растворах за стандартное состояние принято гипотетическое состояние, при котором энтальпия одномолярного раствора (1 моль вещества в 1 кг растворителя) равнялась бы энтальпии раствора при бесконечном разбавлении».

Свойства веществ в стандартных состояниях обозначаются надстрочным индексом 0, например p^0 .

В этом определении говорится о гипотетических состояниях газа и растворенного вещества, поскольку в реальных условиях состояния газов в большей или меньшей степени отличаются от идеального, а состояния растворов — от идеального раствора. Поэтому при использовании термодинамических свойств веществ в стандартных состояниях для реальных условий необходимо

вводить поправки на отклонение этих свойств от реальных. Если эти отклонения невелики, то поправки можно не вводить.

Поскольку энтальпия и внутренняя энергия связаны соотношением $H = U + pV$, то достаточно ввести систему отсчета лишь для одной из этих величин. Это делается для энтальпии.

Система отсчета энтальпий вводится с помощью следующего утверждения: *энтальпии равны нулю для веществ, являющихся чистыми химическими элементами, находящихся в стандартном и наиболее устойчивом в природе фазовом состоянии при температуре начала отсчета энтальпий T_0 . В настоящее время принято $T_0 = 0 \text{ К}$, или $T_0 = 298,15 \text{ К}$ (25°С).*

Приведем несколько примеров:

- энтальпия твердого графита C(т) при p^0 и T_0 равна нулю $H_{\text{C(т)}}(p^0, T_0) = 0$, при другой температуре его энтальпия отличается от нуля;
- энтальпия молекулярного кислорода (O_2) при p^0 и T_0 равна нулю $H_{\text{O}_2}(p^0, T_0) = 0$, а энтальпия атомарного кислорода (O) при p^0 и T_0 не равна нулю, так как, несмотря на то что атомарный кислород является чистым веществом, он находится в *неустойчивом состоянии*

$$H_{\text{O}}(p^0, T_0) \neq 0;$$

- энтальпия H_2O при p^0 и T_0 не равна нулю, так как это вещество не является чистым химическим элементом (химическое соединение), хотя и находится в наиболее устойчивом состоянии.

Полная энтальпия любого вещества при температуре T равна количеству теплоты, которое необходимо подвести в изобарном процессе, чтобы из чистых химических элементов при температуре T_0 получить данное вещество и нагреть его от температуры T_0 до температуры T .

Данное положение демонстрируется схемой рис. 15.4, где образование и нагрев идут последовательно. Для конечного результата не имеет значения, последовательно или одновременно идут процессы образования вещества и нагрев. С учетом того что в дальнейшем нас будут интересовать *мольные эн-*

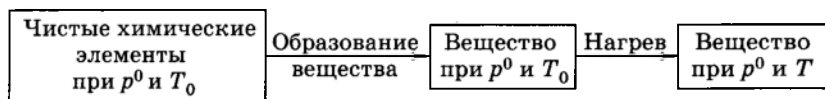


Рис. 15.4

тальнии, все дальнейшие рассуждения будем проводить для 1 моль химических элементов и веществ.

Затрата теплоты на образование вещества из чистых химических элементов при постоянном давлении называется *энтальпией образования вещества* и обозначается $\Delta_f \hat{H}^0(T_0)$, где T_0 соответствует выбранной температуре начала отсчета $T_0 = 0$ К или $T_0 = 298,15$ К. Затрата теплоты на нагрев полученного вещества от T_0 до T при постоянном давлении будет определяться разностью энтальпий $[\hat{H}^0(T) - \hat{H}^0(T_0)]$. Подстрочный индекс f получается от слова *formation* (образование).

Таким образом, мольную энтальпию любого вещества можно записать в виде

$$\hat{H}^0(T) = \Delta_f \hat{H}^0(T_0) + [\hat{H}^0(T) - \hat{H}^0(T_0)], \quad (15.29)$$

откуда следует, что $\Delta_f \hat{H}^0(T_0) = \hat{H}^0(T_0)$.

Величина $[\hat{H}^0(T) - \hat{H}^0(T_0)]$, входящая в последнее уравнение, получила название *избыточной энтальпии* и связана с мольной теплоемкостью вещества следующим соотношением:

$$[\hat{H}^0(T) - \hat{H}^0(T_0)] = \int_{T_0}^T \hat{C}_p^0(T) dT. \quad (15.30)$$

Для более компактной записи выражения (15.29) температуры T и T_0 будем обозначать подстрочными индексами

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{T_0}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_{T_0}^0), \quad (15.31)$$

где $\hat{H}_{T_0}^0 = \Delta_f \hat{H}_{T_0}^0$.

При $T_0 = 0$ К соотношение (15.31) перепишется в виде

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0). \quad (15.32)$$

При $T_0 = 298,15$ К

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_{298}^0). \quad (15.33)$$

Так как избыточная энтальпия ($\hat{H}_T^0 - \hat{H}_{298}^0$) в таблицах индивидуальных веществ не приводится, то комплекс ($\hat{H}_T^0 - \hat{H}_{298}^0$) в выражении (15.33) с учетом свойств аддитивности затрат теплоты представляется в виде затрат на нагрев полученного вещества на большем температурном интервале от 0 до T и вычетом избыточной энтальпии в интервале температур от 0 до 298,15 К ($\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0$):

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) - (\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0). \quad (15.34)$$

Численные значения энтальпий образования $\Delta_f \hat{H}_0^0$, $\Delta_f \hat{H}_{298}^0$ и избыточных энтальпий ($\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0$) для различных температур приводятся в справочной литературе.

В таблицах среди численных значений температур обязательно дана величина 298,15 К для того, чтобы можно было определить последнюю составляющую в уравнении (15.34).

Полные энтальпии, рассчитанные с использованием формул (15.32) и (15.34), имеют разные численные значения для конкретного вещества при данной температуре, поэтому при расчетах следует пользоваться какой-либо одной системой отсчета.

Необходимо отметить, что вычисления по формуле (15.32) несколько проще, чем по формуле (15.34), поэтому в термодинамических расчетах двигателей за начальную температуру T_0 часто принимают 0 К.

15.6.2. Приведенная энергия Гиббса и ее связь с другими величинами. Приведенная энергия Гиббса для 1 моль вещества $\hat{\Phi}_T^0$ имеет единицу величины Дж/(моль · К) и вводится следующим соотношением:

$$\hat{\Phi}_T^0 = - \frac{\hat{G}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T}, \quad (15.35)$$

где $\hat{G}_T^0$ — мольная свободная энергия Гиббса при стандартном давлении в Дж/моль; $\hat{H}_0^0$ — энтальпия вещества при $T = 0$ К (энтальпия образования вещества при нулевой температуре)

$$\hat{H}_0^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0. \quad (15.36)$$

Приведенная энергия Гиббса является функцией состояния и для газов, и для конденсируемых веществ и является функ-

цией температуры $\hat{\Phi}_T^0 = \hat{\Phi}^0(T)$. Она удобна для представления других термодинамических величин.

Получим ее связь с энтальпией и теплоемкостью. Возьмем производную от (15.35) по температуре при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\hat{G}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \hat{G}_T^0}{\partial T}\right)_p. \quad (15.37)$$

В приведенном уравнении производную от энергии Гиббса по температуре заменим с использованием дифференциального соотношения (5.43, ч. 1)

$$\hat{S}_T^0 = -\left(\frac{\partial \hat{G}_T^0}{\partial T}\right)_p, \quad (15.38)$$

а по определению (5.9, ч. 1)

$$\hat{G}_T^0 = \hat{H}_T^0 - T \hat{S}_T^0. \quad (15.39)$$

Подставляя (15.38) и (15.39) в (15.37), получаем

$$\left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\hat{H}_T^0 - T \hat{S}_T^0 - \hat{H}_0^0 + T \hat{S}_T^0}{T^2} = \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T^2} \quad (15.40)$$

или

$$T \left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T}. \quad (15.41)$$

Для практических задач удобнее брать производную по логарифму температуры. С учетом математической записи для производной от логарифма (5.66, ч. 1) перепишем уравнение (15.40) в виде

$$\frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T} = \left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial \ln T}\right)_p. \quad (15.42)$$

Запишем выражение (15.41) в виде

$$\hat{H}_T^0 = \hat{H}_0^0 + T^2 \left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial T}\right)_p \quad (15.43)$$

и возьмем производную по T от $\hat{H}_T^0$. Тогда, учитывая, что

$\hat{C}_p^0 = \left(\frac{\partial \hat{H}_T^0}{\partial T}\right)_p$, получаем

$$\hat{C}_p^0 = 2T \left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial T}\right)_p + T^2 \left(\frac{\partial^2 \hat{\Phi}_T^0}{\partial T^2}\right)_p. \quad (15.44)$$

Для практических задач данное выражение может быть представлено в форме

$$\hat{C}_p^0 = 2 \left(\frac{\partial \hat{\Phi}_T^0}{\partial \ln T}\right)_p + \left(\frac{\partial^2 \hat{\Phi}_T^0}{\partial \ln^2 T}\right)_p. \quad (15.45)$$

Из определения $\hat{\Phi}_T^0$ (15.35) получаем

$$\hat{G}_T^0 = \hat{H}_0^0 - T\hat{\Phi}_T^0, \quad (15.46)$$

а с учетом (15.39) можно найти выражение для мольной энтропии при стандартном давлении:

$$\hat{S}_T^0 = \hat{\Phi}_T^0 + \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T}. \quad (15.47)$$

Соотношения (15.42), (15.45) и (15.47) используются для получения аппроксимационных зависимостей по температуре термодинамических свойств индивидуальных веществ.

15.6.3. Аппроксимация термодинамических свойств индивидуальных веществ. В предыдущем разделе было отмечено, что для выполнения термодинамических расчетов очень удобной является приведенная энергия Гиббса $\hat{\Phi}_T^0$, зная которую, можно определить основные свойства индивидуального вещества: $(\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0)$, $\hat{C}_p^0$, $\hat{S}^0$.

В справочной литературе, в частности в справочнике под редакцией В. П. Глушко, который является наиболее полным, для одного моля вещества в зависимости от температуры приведены таблицы величин в интервале температур от 100 до 6000 К:

$\hat{C}_p^0(T)$, $\hat{\Phi}^0(T)$, $\hat{S}^0(T)$, $\hat{H}^0(T) - \hat{H}^0(0)$, $\lg \hat{K}^0(T)$ — десятичного логарифма константы равновесия реакции распада данного вещества на газообразные атомы, физический смысл которой будет дан в разд. 15.7.2. Кроме того, в справочнике имеются постоянные величины: безразмерная величина M — относительная молекулярная масса, численно совпадающая с молярной массой в кг/моль (см. разд. 1.6), тепловой эффект образования вещества из чистых химических элементов при $T_0 = 0$ и $T_0 = 298,15$ К ($\Delta_f \hat{H}_0^0$ и $\Delta_f \hat{H}_{298}^0$), тепловой эффект реакции распада вещества на газообразные атомы $\Delta_r \hat{H}_0^0$ и ядерная составляющая энтропии вещества $\hat{S}_{\text{яд}}^0$. При расчетах на ЭВМ вводить индивидуальные свойства веществ в виде таблиц неудобно, так как это занимает большой объем памяти. Гораздо удобнее использовать аппроксимации свойств по температуре.

С учетом того что $\hat{C}_p^0$, $\hat{H}_T - \hat{H}_0$, $\hat{S}^0$ выражаются через $\hat{\Phi}^0(T)$ (15.45, 15.42, 15.47), достаточно иметь аппроксимацию по температуре только приведенной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned}\hat{\Phi}^0(T) &= \varphi \ln x + \sum_{n=-2}^{n=+3} \varphi_n x^n = \\ &= \varphi \ln x + \frac{\varphi_{-2}}{x^2} + \frac{\varphi_{-1}}{x} + \varphi_0 + \varphi_1 x + \varphi_2 x^2 + \varphi_3 x^3,\end{aligned}\quad (15.48)$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$ К; φ , φ_n — коэффициенты аппроксимации. Коэффициенты аппроксимации получены для соответствующего диапазона температур $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$ (для большинства веществ $T_{\min} = 500$ К, $T_{\max} = 6000$ К).

С помощью коэффициентов φ , φ_n можно рассчитать по уравнению (15.42) избыточную энтальпию вещества, а по уравнению (15.45) — теплоемкость:

$$\begin{aligned}\frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T} &= \varphi + \sum_{n=-2}^{n=+3} n \varphi_n x^n = \\ &= \varphi - 2 \frac{\varphi_{-2}}{x^2} - \frac{\varphi_{-1}}{x} + \varphi_1 x + 2 \varphi_2 x^2 + 3 \varphi_3 x^3,\end{aligned}\quad (15.49)$$

$$\begin{aligned}\hat{C}_p^0 &= \varphi + \sum_{n=-2}^{n=+3} n(n+1) \varphi_n x^n = \\ &= \varphi + 2 \frac{\varphi_{-2}}{x^2} + 2 \varphi_1 x + 6 \varphi_2 x^2 + 12 \varphi_3 x^3.\end{aligned}\quad (15.50)$$

При использовании аппроксимаций мольную энтропию можно найти с помощью соотношения (15.47)

$$\begin{aligned}\hat{S}^0 &= \varphi + \varphi \ln x + \sum_{n=-2}^{n=+3} \varphi_n x^n + \sum_{n=-2}^{n=+3} n \varphi_n x^n = \\ &= \varphi + \varphi \ln x - \frac{\varphi_{-2}}{x^2} + \varphi_0 + 2 \varphi_1 x + 3 \varphi_2 x^2 + 4 \varphi_3 x^3.\end{aligned}\quad (15.51)$$

При выборе $T_0 = 298,15$ К для полного задания всех термодинамических свойств индивидуальных веществ химически реагирующих систем при температуре T для расчетов на ЭВМ необходимо ввести следующие величины:

$$\varphi; \varphi_{-2}; \varphi_{-1}; \varphi_0; \varphi_1; \varphi_2; \varphi_3; T_{\min}; T_{\max}; \Delta_f \hat{H}_{298}^0; \hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0; M,$$

т. е. всего 12 параметров. При выборе $T_0 = 0$ К вместо величины $\Delta_f \hat{H}_{298}^0$ вводится $\Delta_f \hat{H}_0^0$, а $\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0$ из списка исключаются, остаются 11 параметров:

$$\varphi, \dots, \varphi_n (n = -2 \dots 3); T_{\min}; T_{\max}; \Delta_f \hat{H}_0^0; M.$$

15.6.4. Свойства индивидуальных веществ при давлениях, не совпадающих со стандартным. В справочной литературе приводятся свойства индивидуальных веществ при стандартном состоянии (при давлении $p^0 = 101\,325$ Па).

Молярные энтальпия $\hat{H}$, теплоемкости $\hat{C}_p$, $\hat{C}_V$ и внутренняя энергия $\hat{U}$ зависят только от температуры и не зависят от давления: $\hat{H} = \hat{H}^0$; $\hat{U} = \hat{U}^0$; $\hat{C}_p = \hat{C}_p^0$; $\hat{C}_V = \hat{C}_V^0$.

Молярные энтропия $\hat{S}$, свободная энергия Гиббса $\hat{G}$, свободная энергия Гельмгольца $\hat{F}$ зависят как от температуры, так и от давления.

Установим связь между величинами $\hat{S}$, $\hat{G}$, $\hat{F}$ и их значениями при стандартном состоянии $\hat{S}^0$, $\hat{G}^0$, $\hat{F}^0$, которые определяются с использованием справочных величин.

Получим сначала выражение для свободной энергии Гиббса. Из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики для простой закрытой ТС и для обратимых процессов для 1 моль вещества имеем

$$d\hat{G} = -\hat{S} dT + \hat{V} dp. \quad (15.52)$$

При $T = \text{const}$ ($dT = 0$) получаем $d\hat{G} = \hat{V} dp$, где $\hat{V} = f(p)$. Откуда после интегрирования в диапазоне давлений от p^0 до p имеем

$$\int_{\hat{G}^0(T)}^{\hat{G}(T,p)} d\hat{G} = \int_{p^0}^p \hat{V} dp$$

или

$$\hat{G}(T, p) = \hat{G}^0(T) + \int_{p^0}^p \hat{V} dp, \quad (15.53)$$

где $\hat{G}^0(T)$, $\hat{G}(T, p)$ — молярная свободная энергия Гиббса при $p^0 = 1$ атм и давлении $p \neq p^0$. Зависимость (15.53) справедлива для газообразных и конденсированных веществ при $T = \text{const}$.

Для вещества, являющегося идеальным газом, $p\hat{V} = \hat{R}T$, следовательно, $\hat{V} = \frac{\hat{R}T}{p}$, а интеграл в (15.53) $\int_{p^0}^p \hat{V} dp = \hat{R}T \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = \hat{R}T \ln \frac{p}{p^0}$. Обозначив через $\tilde{p} = p/p_0$ — безразмерное или нормированное давление, численно совпадающее с давлением в физических атмосферах, так как $p^0 = 101\,325$ Па. Для идеального газа

$$\int_{p^0}^p \hat{V} dp = \hat{R}T \ln \tilde{p},$$

а после подстановки в (15.53) значения интеграла получим

$$\hat{G}(T, p) = \hat{G}^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{p}, \quad (15.54)$$

где величина $\hat{G}^0(T)$ находится с использованием справочных величин по формулам (15.39) или (15.46)

$$\hat{G}_T^0 = \hat{H}_T^0 - T\hat{S}_T^0; \quad (15.55)$$

$$\hat{G}_T^0 = \hat{H}_0^0 - T\hat{\Phi}_T^0. \quad (15.56)$$

В выражении (15.54) член $\hat{R}T \ln \tilde{p}$ учитывает отличие в значениях молярной свободной энергии Гиббса при давлениях, отличающихся от стандартного.

Если вещество находится в газовой смеси, то для i -го компонента смеси по аналогии с (15.54) можно записать в виде

$$\hat{G}_i(T, p_i) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{p}_i, \quad (15.57)$$

где нормированное парциальное давление $\tilde{p}_i$ и нормированное давление смеси $\tilde{p}$ связаны известным соотношением $\tilde{p}_i = x_i \tilde{p}$, учитывающим молярную долю x_i соответствующего вещества. Давление смеси газов $\tilde{p} = \sum_i \tilde{p}_i$.

Окончательно выражение (15.57) перепишется в виде

$$\hat{G}_i(T, p_i) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{p} + \hat{R}T \ln x_i, \quad (15.58)$$

где x_i — молярная доля i -го компонента смеси веществ в рассматриваемой фазе. Величина $\hat{G}^0(T)$ вычисляется по формуле (15.55) или (15.56).

Молярные свободные энергии Гиббса конденсированных веществ от давления не зависят, поскольку можно пренебречь их объемами по сравнению с газообразными компонентами. Тогда для конденсированных веществ вместо (15.58) имеем

$$\hat{G}_i(T, x_i) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln x_i, \quad (15.59)$$

где $\hat{G}_i^0(T)$ — свободная энергия Гиббса чистого конденсированного вещества при $p = p^0 = 101\,325$ Па, определяется по справочным данным; x_i — молярная доля i -го вещества относительно фазы, в которой оно находится.

При применении формул (15.57) и (15.59) пренебрегают некоторыми изменениями молекулярных взаимодействий, происходящих при смешении компонентов. Однако при этом точно учитывается вклад в $\hat{G}$, обусловленный химическими связями, которые образуются или нарушаются в реакции. Энергия связи учтена в значении $\hat{G}^0$ для каждой молекулы. По сравнению с энергией связи энергия вандерваальсовых и других взаимодействий пренебрежимо мала.

Влияние давления на энтропию может быть определено из выражения для молярной свободной энергии Гиббса в записях для i -го вещества при произвольном давлении p и стандартном давлении p^0 :

$$\hat{G}_i(T, p_i) = \hat{H}_i(T) - T\hat{S}_i(T, p_i);$$

$$\hat{G}_i^0(T) = \hat{H}_i^0(T) - T\hat{S}_i^0(T).$$

Из приведенных соотношений следует, что

$$\hat{S}_i(T, p_i) = \frac{1}{T}[\hat{H}_i(T) - \hat{G}_i(T, p_i)];$$

$$\hat{S}_i^0(T) = \frac{1}{T}[\hat{H}_i^0(T) - \hat{G}_i^0(T)]. \quad (15.60)$$

Поскольку полные энтальпии веществ не зависят от давления $\hat{H}_i(T) = \hat{H}_i^0(T)$, с учетом (15.58) и (15.59) можно записать для i -го компонента идеального газа при давлении $p \neq p_0$

$$\hat{S}_i(T, p_i) = \hat{S}_i^0(T) - \hat{R} \ln \tilde{p}_i \quad (15.61)$$

и для i -го компонента конденсированного вещества

$$\hat{S}_i(T, x_i) = \hat{S}_i^0(T) - \hat{R} \ln x_i. \quad (15.62)$$

Величина $\hat{S}_i^0$ берется из справочника при $p^0 = 101\,325$ Па.

Изменение энтропии по давлению можно проиллюстрировать с помощью Ts -диаграммы (рис. 15.5).

В данном конкретном случае диаграмма должна быть построена для 1 моль вещества.

Поправка на отклонение давления от стандартного для свободной энергии Гельмгольца точно такая же, как и для свободной энергии Гиббса, исходя из их определения для идеального газа:

$$\hat{F} = \hat{G} - p\hat{V} = \hat{G} - \hat{R}T.$$

При расчете молярной свободной энергии Гиббса для реальных газов можно использовать формулу (15.57) с заменой парциального давления p_i на величину *летучести* f_i , измеряемую в паскалях (Па). Летучесть — это давление, определенное по уравнению состояния для реальных газов, оказывающее такое же действие на систему, как и в случае идеального газа. Фактически f_i — исправленное давление, которое характеризует отклонение системы от состояния, описываемого уравнением состояния для идеального газа.

Таким образом, для реальных газов величина молярной свободной энергии Гиббса будет оцениваться выражением

$$\hat{G}_i(T, f_i) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{f}_i, \quad (15.63)$$

где $\tilde{f}_i = f_i/p^0$; $f_i = f(p, T, \text{состава})$. С приближением состояния реального газа к состоянию идеального газа f_i стремится к парциальному давлению p_i .

Для реального раствора молярная свободная энергия Гиббса будет определяться по формуле (15.59) с заменой молярной доли x_i на *активность* a_i (a_i — величина безразмерная). Активность представляет собой, по предложению Льюиса, ис-

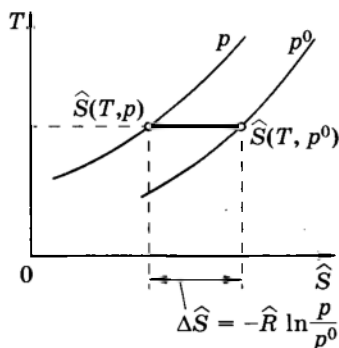


Рис. 15.5

правленную молярную долю, которая характеризует отклонение конденсированной системы от идеальных растворов, т. е. таких, которые образуются при постоянной температуре. С приближением реального раствора к идеальному состоянию активность a_i стремится к молярной доле x_i . Для слабых растворов $a_i = x_i$.

Таким образом, для реальных растворов

$$\hat{G}_i(T, a_i) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln a_i. \quad (15.64)$$

Численные значения $\hat{G}_i^0(T)$ и в этом случае имеют то же значение, что и в формуле (15.59), и рассчитываются с использованием справочных материалов.

Введение понятий летучести f_i и активности a_i позволило упростить расчет $\hat{G}_i$ для реальных газов и растворов.

15.7. Отдельная химическая реакция

15.7.1. Направление протекания и условия равновесия химической реакции. Каждая химическая реакция при соответствующих условиях может протекать как в прямом направлении с образованием продуктов реакции, так и обратном (разложение продуктов реакции в исходные вещества). В общем виде любая реакция может быть записана в виде

$$\sum_i \nu'_i B'_i = \sum_i \nu''_i B''_i. \quad (15.65)$$

По мере протекания реакции вправо количество исходных веществ уменьшается, следовательно, молекулы исходных веществ B'_i сталкиваются все меньше и скорость реакции уменьшается. Одновременно с этим увеличивается количество продуктов реакции (веществ B''_i), увеличивается число столкновений молекул B''_i и усиливается образование исходных веществ B'_i . Следовательно, любая химическая реакция обратима и может идти в обоих направлениях.

При вполне определенных условиях оба направления реакции приводят термодинамическую систему в состояние хими-

ческого равновесия, характеризующегося тем, что количество веществ, образующихся в процессе прямой реакции, становится равным количеству веществ, распадающихся при реакции в обратном направлении.

Состояние химического равновесия, в отличие от ранее рассмотренных условий равновесия, при которых отсутствуют какие-либо превращения, является динамическим. При таком состоянии химические процессы в системе продолжают протекать, но состав смеси с течением времени при заданных условиях сопряжения ТС с окружающей средой не меняется.

Таким образом, *химическое равновесие является динамическим.*

Рассмотрим термодинамическую систему, в которой протекает лишь одна химическая реакция. В химической реакции могут участвовать не все вещества, входящие в рабочее тело. Присутствие веществ, не участвующих в реакции, влияет на ход ХР. Текущее количество молей i -го исходного вещества B'_i к моменту времени τ от начала реакции определится соотношением

$$n'_i = n_i^{H'} - \Delta n'_i, \quad (15.66)$$

где $n_i^{H'}$ — количество i -го исходного реагирующего вещества в начальный момент химической реакции; $\Delta n'_i$ — количество вещества B'_i , прореагировавшего за рассматриваемый промежуток времени. Пробег химической реакции (степень превращения) ξ связана с $\Delta n'_i$ соотношением

$$\Delta n'_i = v'_i \xi, \quad (15.67)$$

откуда

$$n'_i = n_i^{H'} - v'_i \xi. \quad (15.68)$$

Применительно к веществам продуктов реакции B''_i (для веществ правой части уравнения химической реакции) по аналогии можно записать

$$n''_i = n_i^{H''} + v''_i \xi. \quad (15.69)$$

В общем случае для реакции, записанной в виде $\sum_i \nu_i B_i = 0$, и ранее предложенного правила знаков выбранных стехиометрических коэффициентов (15.3) получим

$$n_i = n_i^H + \nu_i \xi. \quad (15.70)$$

Стехиометрический коэффициент i -го компонента ν_i показывает, на сколько должно измениться число молей этого компонента при ХР. Величина пробега ξ , входящая в уравнения (15.67)—(15.70), определяется в молях и фактически соответствует числу элементарных реакций, измеряемых числами молей. Если реакция прошла путь от $\xi = 0$ до $\xi = 1$, то это означает, что произошло $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных реакций (N_A — число Авогадро). В общем случае число элементарных реакций равно $N_A \xi$.

Определим условия химического равновесия, исходя из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики в записи через свободную энергию Гиббса для обратимых процессов:

$$dG = -S dT + V dp - A d\xi + \sum_i \hat{G}_i \delta n_i. \quad (15.71)$$

При фиксации p и T , а это условие обязательно должно соблюдаться во всех частях рассматриваемой системы, для сложной закрытой системы ($\sum_i \hat{G}_i \delta n_i = 0$) имеем

$$dG_{p,T} = -A d\xi, \quad (15.72)$$

откуда химическое сродство

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}. \quad (15.73)$$

Химическое сродство представляет собой максимальную работу химической реакции в обратимом процессе длиной в один пробег. Единица величины A — Дж/моль.

С учетом того что возникновение и интенсивность протекания химических реакций зависит от способности различных веществ взаимодействовать между собой, можно сформулировать еще одно определение для химического сродства — это способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых веществ. По своей сути обе формулировки идентичны.

Применим формулу (15.73) к системе, в которой протекает одна химическая реакция $\sum_i \nu_i B_i = 0$.

Поскольку для всей системы

$$G_{p,T} = \sum_i n_i \hat{G}_i, \quad (15.74)$$

то с помощью равенства (15.73) и с учетом текущего количества вещества по формуле (15.70) получим

$$A = -\sum_i \nu_i \hat{G}_i = \sum_i \nu'_i \hat{G}'_i - \sum_i \nu''_i \hat{G}''_i. \quad (15.75)$$

По (15.75) проводится расчет химического сродства смесей идеальных и реальных газов и растворов для любых фазовых состояний. Из этого соотношения следует, что *химическое сродство является функцией состояния термодинамической системы*.

Если система (или реакция) находится в равновесии, то

$$dG_{p,T} = 0; \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0 \text{ и } A = 0.$$

Следовательно, условия равновесия можно записать в общем виде

$$\sum_i \nu_i \hat{G}_i = 0. \quad (15.76)$$

С учетом того что $\hat{G}_i \equiv \phi_i$ (5.35, ч. 1), условия химического равновесия позволяют свести проблему равновесия к определению химического потенциала ϕ_i , поскольку стехиометрические коэффициенты всегда известны из уравнения реакции. Параметры системы в момент равновесия обозначаются надстрочным символом *. При отклонении химической реакции от равновесия $d\hat{G}_{p,T} > 0$, при отклонении системы от равновесия вправо $d\xi > 0$ и $A < 0$, что следует из определения химического сродства по формуле (15.73). В данном случае реакция сместится влево. Если отклонить систему от равновесия влево, то $d\xi < 0$ и $A > 0$ (рис. 15.6), т. е. химическая реакция идет вправо, в направлении увеличения продуктов реакции. Для химического сродства можно изобразить график, представленный на рис. 15.7. При приближении к крайним значениям ξ для данной реакции ($\xi_{\min}$ и $\xi_{\max}$) химическое сродство A стремится к $\pm\infty$, поскольку один из участников реакции (левый или правый) исчезает. Для него $x_i \rightarrow 0$, а $\ln x_i \rightarrow -\infty$.

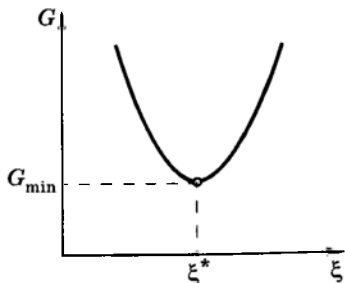


Рис. 15.6

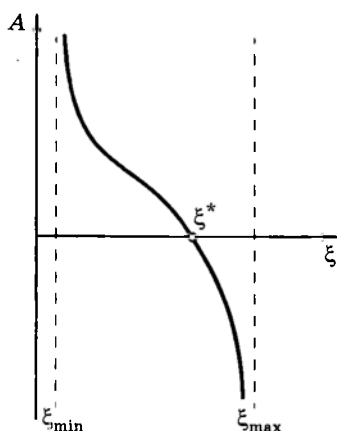


Рис. 15.7

Подставляя эти предельные значения в выражение (15.58), которое в упрощенной форме можно записать как

$$\hat{G}_i = \hat{G}_i^0 + \hat{R}T \ln \tilde{p} + \hat{R}T \ln x_i,$$

видно, что $\hat{G}_i \rightarrow -\infty$, а $A \rightarrow \pm\infty$. На приведенном рисунке ξ^* относится к равновесному состоянию.

Максимальное и минимальное значения пробега химической реакции $\xi_{\max}$ и $\xi_{\min}$ можно определить, рассуждая следующим образом. Реакция

слева направо продолжается до тех пор, пока в ТС присутствуют все вещества, имеющиеся в левой части уравнения ХР, или пока $n'_i > 0$, где $n'_i = n_i^{H'} - v'_i \xi$. Как только одно из исходных веществ будет исчерпано, реакция вправо ($d\xi > 0$) прекратится и при этом $\xi = \xi_{\max}$. Тогда для случая $n'_i = n_i^{H'} - v'_i \xi = 0$

$$\xi = \xi_{\max} = \frac{n_i^{H'}}{v'_i}.$$

Первым из исходных веществ израсходуется то, у которого $\frac{n_i^{H'}}{v'_i}$ имеет наименьшее значение, т. е.

$$\xi_{\max} = \min \left\{ \frac{n_i^{H'}}{v'_i} \right\}. \quad (15.77)$$

Фигурные скобки в приведенном уравнении указывают на необходимость рассмотрения отношения $\frac{n_i^{H'}}{v'_i}$ для всех реагентов, участвующих в ХР, и выбора наименьшего.

Аналогичные рассуждения для реакции, идущей справа налево с учетом, что $n''_i = n_i^{H''} + v''_i \xi$, дают

$$\xi_{\min} = -\min \left\{ \frac{n_i^{H''}}{v''_i} \right\}. \quad (15.78)$$

15.7.2. Закон действующих масс и константы равновесия. Количественное соотношение между веществами в момент равновесия ТС носит название закона действующих масс. Рассмотрим термодинамическую систему, в которой происходит одна химическая реакция. В состоянии равновесия химическое сродство

$$A = -\sum_i \nu_i \hat{G}_i = 0. \quad (15.79)$$

С учетом того что величина $\hat{G}_i$ по-разному определяется для газообразных (15.57) и конденсированных (15.59) веществ — участников реакции, рассмотрим последовательно все возможные случаи.

■ Все участники реакции газообразные.

Подставляя $\hat{G}_i$ из (15.57) в (15.79), получаем

$$\sum_i \nu_i \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \sum_i \nu_i \ln \tilde{p}_i = 0$$

или

$$\sum_i \nu_i \ln \tilde{p}_i = -\frac{1}{\hat{R}T} \sum_i \nu_i \hat{G}_i^0(T). \quad (15.80)$$

Правая часть этого соотношения является функцией только температуры. Введем для нее обозначение

$$\ln K^0(T) = -\frac{1}{\hat{R}T} \sum_i \nu_i \hat{G}_i^0(T). \quad (15.81)$$

Для рассматриваемой температуры $K^0(T)$ — величина постоянная и называется *константой равновесия* химической реакции. Константа равновесия ХР связывает между собой парциальные давления веществ в реагирующей системе.

Перепишем левую часть (15.80) через произведение парциальных давлений

$$\sum_i \nu_i \ln \tilde{p}_i = \ln K^0(T) = \sum_i \ln \tilde{p}_i^{\nu_i} = \ln \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}. \quad (15.82)$$

После потенцирования получаем закон действующих масс:

$$K^0(T) = \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i} \quad (15.83)$$

или

$$K^0(T) = \left(\prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i} \right)'' / \left(\prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i} \right)'. \quad (15.84)$$

Здесь числитель относится к правой части уравнения химической реакции, знаменатель — к левой. Выражения (15.83), (15.84) являются различными формами записи *закона действующих масс* (ЗДМ). Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ закон действующих масс имеет вид

$$K^0(T) = \frac{\tilde{p}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^2 \tilde{p}_{\text{O}_2}},$$

где

$$\ln K^0(T) = -\frac{1}{RT} (2\hat{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\hat{G}_{\text{H}_2}^0 - \hat{G}_{\text{O}_2}^0).$$

Поскольку в правой части (15.83) используются только парциальные давления, то в этом случае константа равновесия $K^0(T) = K_p$, где K_p — константа равновесия ХР, выраженная через парциальные давления.

■ *Все участники реакции являются конденсированными веществами.*

Подставляя $\hat{G}_i^0(T)$ из (15.59) в (15.79), находим

$$\sum_i \nu_i \ln x_i = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \hat{G}_i^0(T).$$

Вводя константу равновесия с помощью (15.81), получаем закон действующих масс в виде

$$K^0(T) = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (15.85)$$

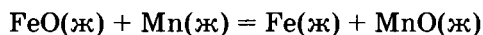
или

$$K^0(T) = \left(\prod_i x_i^{\nu_i} \right)'' / \left(\prod_i x_i^{\nu_i} \right)'. \quad (15.86)$$

Участники реакции могут находиться в различных фазах. Каждая фаза — идеальный твердый или жидкий раствор или чистое вещество. Если реагент находится в чистой фазе ($x_i = 1$), то он в законе действующих масс не учитывается.

Рассмотрим пример.

Для реакции



выражение (15.86) принимает вид

$$K^0(T) = \frac{x_{\text{Fe}} x_{\text{MnO}}}{x_{\text{FeO}} x_{\text{Mn}}}. \quad (15.87)$$

Поскольку в правой части (15.85) присутствуют только молярные доли, то константа равновесия $K^0(T) = K_x$, где K_x — константа равновесия, выраженная через молярные доли, если все реагенты — конденсированные вещества.

■ *Участники реакции находятся и в газообразном, и в конденсированном состоянии.*

При таких условиях закон действующих масс принимает вид

$$K^0(T) = \left(\prod_i \tilde{p}_i^{v_i} \right)_{\text{газ}} \cdot \left(\prod_i x_i^{v_i} \right)_{\text{конд}}$$

или

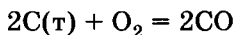
$$K^0(T) = \left[\left(\prod_i \tilde{p}_i^{v_i} \right)'' / \left(\prod_i \tilde{p}_i^{v_i} \right)' \right]_{\text{газ}} \cdot \left[\left(\prod_i x_i^{v_i} \right)'' / \left(\prod_i x_i^{v_i} \right)' \right]_{\text{конд}}. \quad (15.88)$$

При этом константа равновесия вводится с помощью (15.81), где учитываются все участники реакции. Выражение (15.88) с учетом $\tilde{p}_i = x_i \tilde{p}$ переписывается таким образом:

$$K^0(T) = \left(\prod_i \tilde{x}_i^{v_i} \right) \tilde{p}^{(\sum v_i)_{\text{газ}}}. \quad (15.89)$$

Здесь в сумме учитываются стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ, а в произведении — молярные доли всех участников реакции.

Для химической реакции окисления твердого углерода С(т)



закон действующих масс принимает вид

$$K^0(T) = \frac{\tilde{p}_{\text{CO}}^2}{\tilde{p}_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{x_{\text{C(т)}}^2}. \quad (15.90)$$

Если твердый углерод находится в чистой фазе ($x_{\text{C(т)}} = 1$), то вместо (15.90) получаем

$$K^0(T) = \frac{\tilde{p}_{\text{CO}}^2}{\tilde{p}_{\text{O}_2}},$$

т. е., как уже отмечалось, конденсированные вещества в чистой фазе в законе действующих масс не учитываются. Для

данного примера логарифм константы равновесия определяется зависимостью (15.81) в виде

$$\ln K^0(T) = -\frac{1}{RT} \left[2\hat{G}_{\text{CO}}^0 - 2\hat{G}_{\text{C(т)}} - \hat{G}_{\text{O}_2}^0 \right].$$

Для реальных газов и растворов закон действующих масс может быть использован, если в выражениях для констант равновесия применены летучести и активности составляющих смеси (15.63), (15.64). Тогда закон действующих масс имеет вид

$$K^0(T) = \left(\prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i} \right)_{\text{газ}} \cdot \left(\prod_i \tilde{a}_i^{\nu_i} \right)_{\text{конд}}.$$

При решении многих практических задач нет необходимости использовать понятие летучести, так как большинство газообразных веществ могут считаться подчиняющимися законам идеальных газов. Однако при больших давлениях и низких температурах летучесть f_i сильно отличается от парциального давления p_i .

При расчетах термодинамических свойств многофазных химически реагирующих систем для задания состава удобно использовать молярные доли x_i . При этом закон действующих масс может быть выражен через константы равновесия K_c , K_p и K_x , которые связаны между собой. Получим эту связь. Из формулы (15.83) и определения K_p следует, что если все реагенты ХР — газообразные вещества, то

$$K^0(T) = K_p = \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}, \quad (15.91)$$

где K_p — константа равновесия, выраженная через парциальные давления.

Выразим $\tilde{p}_i$ через молярные доли x_i : $\tilde{p}_i = x_i \tilde{p}$. Тогда

$$K_p = \prod_i (x_i \tilde{p})^{\nu_i} \quad (15.92)$$

или

$$K_p = \left(\prod_i x_i^{\nu_i} \right) \tilde{p}^{\sum \nu_i}. \quad (15.93)$$

С учетом определения K_x (15.85) получаем

$$K_p = K_x \tilde{p}_i^{\sum v_i}, \quad (15.94)$$

где $K_x = \prod_i x_i^{v_i}$ — константа равновесия, выраженная через произведение молярных долей. Тогда из (15.94) имеем

$$K_x = K_p \tilde{p}_i^{-\sum v_i}. \quad (15.95)$$

Если в выражение (15.91) подставить парциальное давление из уравнения состояния идеального газа

$$p_i = \frac{n_i}{V} \hat{R} T \quad (15.96)$$

и выразить p_i через молярные концентрации $\frac{n_i}{V} = C_i^*$, получим

$$p_i = C_i^* \hat{R} T$$

или

$$\frac{p_i}{p^0} = \tilde{p}_i = C_i^* \frac{\hat{R}}{p^0} T,$$

где $p^0 = 101\,325 \text{ Па/м}^2$.

Обозначая

$$\frac{\hat{R}}{p^0} = \mathfrak{R} = 8,20568 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

будем иметь

$$K_p = \prod_i (C_i^* \mathfrak{R} T)^{v_i} \quad (15.97)$$

или

$$K_p = (\prod_i C_i^{*v_i}) \cdot (\mathfrak{R} T)^{\sum v_i}, \quad (15.98)$$

где константа равновесия, выраженная через произведение молярных концентраций, определяется формулой

$$K_c = \prod_i C_i^{*v_i}.$$

Получим связь K_p с K_c :

$$K_p = K_c (\mathfrak{R} T)^{\sum v_i} \quad (15.99)$$

или

$$K_c = K_p (\mathfrak{R} T)^{-\sum v_i}. \quad (15.100)$$

Величина K_c используется в основном в физической химии для определения кинетики (расчета скоростей) химических реакций.

Таким образом, связь между K_p , K_x и K_c имеет вид

$$K_p^0(T) = K_x^0(T, p) \tilde{p}^{\sum_i \nu_i} = K_c^0(T) (\mathcal{RT})^{\sum_i \nu_i}.$$

Из приведенных соотношений следует, что связи между K_p , K_x и K_c определяются стехиометрическими коэффициентами реакций. Если $\sum_i \nu_i = 0$, то $K_p = K_c = K_x$. Если все реагенты ХР — газообразные, то $K^0(T) = K_p$. Если все реагенты ХР — конденсированные, то $K^0(T) = K_x$, а константу K_c использовать нельзя.

Константы равновесия являются важными величинами для практических расчетов химических реакций. Зная константы равновесия, можно рассчитать состав продуктов реакции в момент равновесия.

Форма записи констант равновесия связана с правилом знаков для стехиометрических коэффициентов и формой записи уравнения реакции. Для многофазных реагирующих систем удобно использовать для задания состава молярные доли x_i и выражать закон действующих масс через константу K_x .

15.7.3. Способы расчета констант равновесия химических реакций. При использовании таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ возможно применение следующих трех способов расчета $K^0(T)$.

1. Расчет константы $K^0(T)$ по выражению (15.81), определяющему константу равновесия:

$$\ln K^0(T) = - \frac{1}{\hat{R}T} \sum_i \nu_i \hat{G}_i^0(T), \quad (15.101)$$

где $\hat{G}_i^0$ — свободные энергии Гиббса веществ в стандартном состоянии, которые вычисляются по формуле

$$\hat{G}_i^0 = \hat{H}_i^0 - T \hat{S}_i^0. \quad (15.102)$$

Полные энтальпии $\hat{H}_i^0 = \Delta_f \hat{H}_{0i}^0 + (\hat{H}_{Ti}^0 - \hat{H}_{0i}^0)$ и энтропии $\hat{S}_i^0$ находятся с использованием справочной литературы.

2. Расчет с помощью приведенных энергий Гиббса $\hat{\Phi}_{Ti}^0$ основывается на формуле (15.35), из которой следует, что для i -го вещества

$$\hat{\Phi}_{Ti}^0 = -\frac{\hat{G}_{Ti}^0 - \hat{H}_{0i}^0}{T}$$

или

$$\hat{G}_{Ti}^0 = \hat{H}_{0i}^0 - T\hat{\Phi}_{Ti}^0. \quad (15.103)$$

Подставляя $\hat{G}_{Ti}^0$ в (15.101), получаем

$$\ln K^0(T) = \frac{1}{\hat{R}} \left(\sum_i \nu_i \hat{\Phi}_{Ti}^0 - \frac{\sum_i \nu_i \hat{H}_{0i}^0}{T} \right), \quad (15.104)$$

где величины $\hat{\Phi}_{Ti}^0$ и $\hat{H}_{0i}^0 = \Delta_f \hat{H}_{0i}^0$ определяются из таблиц справочной литературы.

3. Расчет константы равновесия химической реакции типа $\sum_{i=1}^k \nu_i B_i = 0$ через константы равновесия химических реакций распада реагентов на газообразные атомы $K_i^0(T)$.

Уравнение химической реакции разложения i -го вещества B_i на газообразные атомы в реакции имеет вид

$$B_i = \sum_j \alpha_{ji} A_j, \quad (15.105)$$

где α_{ji} — число атомов j -го вида в i -м веществе; A_j — символ j -го атома.

Для i -го вещества имеем

$$\ln K_i^0(T) = -\frac{1}{\hat{R}T} \left(\sum_j \alpha_{ji} \hat{G}_j^0 - \hat{G}_i^0 \right), \quad (15.106)$$

где $\hat{G}_j^0$ — молярная свободная энергия Гиббса в стандартном состоянии для j -го газообразного атома; $\hat{G}_i^0$ — молярная свободная энергия Гиббса для i -го вещества в любом агрегатном состоянии.

Из (15.106) следует

$$\hat{G}_i^0 = \hat{R}T \ln K_i^0(T) + \sum_j \alpha_{ji} \hat{G}_j^0.$$

Подставляя $\hat{G}_i^0$ в (15.101), имеем

$$\ln K^0(T) = -\sum_i \nu_i \ln K_i^0(T) - \frac{1}{\hat{R}T} \sum_i \nu_i \sum_j \alpha_{ji} \hat{G}_j^0. \quad (15.107)$$

Перепишем второе слагаемое в правой части этого выражения в виде

$$\frac{1}{\hat{R}T} \sum_i v_i \sum_j \alpha_{ji} \hat{G}_j^0 = \frac{1}{\hat{R}T} \sum_j \left(\sum_i v_i \alpha_{ji} \right) \hat{G}_j^0.$$

Очевидно, что

$$\sum_i v_i \alpha_{ji} = \left(\sum_i v_i \alpha_{ji} \right)'' - \left(\sum_i v_i \alpha_{ji} \right)' = 0, \quad (15.108)$$

поскольку числа атомов j -го вида в исходных веществах и в продуктах реакции равны. С учетом (15.108) соотношение (15.107) принимает вид

$$\begin{aligned} \ln K^0(T) &= -\sum_i v_i \ln K_i^0(T) = \\ &= \left(\sum_i v_i \ln K_i^0(T) \right)' - \left(\sum_i v_i \ln K_i^0(T) \right)'', \end{aligned} \quad (15.109)$$

где $K^0(T)$ — константа равновесия химической реакции типа $\sum_i v_i B_i = 0$; $K_i^0(T)$ — константа равновесия химической реакции распада i -го вещества на газообразные атомы.

Константы $K_i^0(T)$ для каждого индивидуального вещества при соответствующей температуре приводятся в справочниках в виде десятичных логарифмов ($\lg K_i^0(T)$). Тогда

$$\ln K_i^0(T) = \ln 10 \cdot \lg K_i^0(T) = 2,303 \cdot \lg K_i^0(T).$$

Из рассмотренных трех способов расчета константы равновесия химической реакции второй способ удобен при расчетах с помощью ЭВМ, поскольку позволяет легко рассчитать приведенную энергию Гиббса $\hat{\Phi}_i^0$ для каждого индивидуального вещества, используя коэффициенты аппроксимации, представленные в справочнике. Третий способ удобен при расчетах, проводимых без компьютера, с использованием таблиц из справочника.

15.7.4. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары химической реакции. По определению

$$\ln K^0(T) = -\frac{1}{\hat{R}T} \sum_i v_i \hat{G}_i^0 = -\frac{\sum_i v_i (\hat{H}_i^0 - T \hat{S}_i^0)}{\hat{R}T}.$$

Возьмем производную от $\ln K^0(T)$ по температуре при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\hat{R}T^2} \sum_i (v_i \hat{H}_i^0 - v_i T \hat{S}_i^0) + \frac{1}{\hat{R}T} \sum_i v_i \hat{S}_i^0.$$

После преобразований получим

$$\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\hat{R}T^2} \sum_i v_i \hat{H}_i^0. \quad (15.110)$$

Сумма правой части (15.110) равна изобарному тепловому эффекту химической реакции $Q_p^0 = \sum_i v_i \hat{H}_i^0$.

Тогда после преобразования зависимость константы равновесия от температуры примет вид

$$\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p^0}{\hat{R}T^2}, \quad (15.111)$$

или, с учетом того, что $\partial T/T = \partial \ln T$, имеем в безразмерном виде

$$\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p^0}{\hat{R}T}. \quad (15.112)$$

Последнее соотношение получило название **уравнения изобары химической реакции**. Оно устанавливает для идеального газа связь между константой равновесия, температурой и тепловым эффектом при условии постоянных T, p . Из уравнения видно, что с ростом температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических ($Q_p^0 > 0$) и уменьшается в экзотермических ($Q_p^0 < 0$) реакциях. В соответствии с этим при росте температуры эндотермическая реакция сдвигается в сторону продуктов реакции, т. е. вправо, а экзотермические ХР (реакции горения) — в сторону исходных веществ (влево) (рис. 15.8). Для увеличения полноты реакции эндотермические ХР

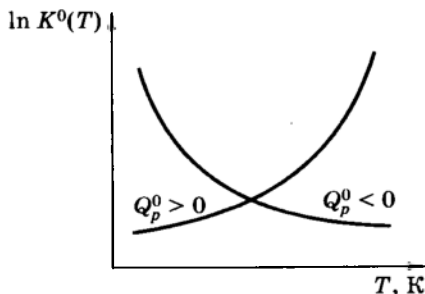


Рис. 15.8

надо вести при больших температурах, а экзотермические — при низких температурах. Напомним, что в эндотермических ХР теплота подводится извне, а в экзотермических ХР отводится для выполнения условия сопряжения ТС с окружающей средой: $p = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Поскольку $\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$, то вместо (15.111) имеем

$$\left[\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_p = -\frac{Q_p^0}{\hat{R}}. \quad (15.113)$$

Получим аппроксимацию константы равновесия по температуре. Перепишем это выражение при $Q_p^0 = \text{const}$

$$d \ln K^0(T) = \frac{Q_p^0}{\hat{R}} \frac{dT}{T^2}.$$

После интегрирования получаем

$$\ln K^0(T) = -\frac{Q_p^0}{\hat{R}T} + \text{const}. \quad (15.114)$$

Введем обозначения: $a_{-1} = -\frac{Q_p^0}{\hat{R}}$, $a_0 = \text{const}$. Тогда

$$\ln K^0(T) = \frac{a_{-1}}{T} + a_0, \quad (15.115)$$

т. е. зависимость $\ln K^0(T)$ от $1/T$ — линейная, ее наклон определяется величиной изобарного теплового эффекта Q_p^0 .

Соотношение (15.115) используется при расчетах аппроксимации констант равновесия $K^0(T)$ по температуре и для экспериментального определения изобарного теплового эффекта химической реакции.

Для определения теплового эффекта ХР Q_p^0 при нескольких температурах измеряют состав реагирующей смеси в состоянии равновесия и по нему рассчитывают парциальные давления p_i . Затем с помощью уравнения $K_p = \prod_i \tilde{p}_i^{\nu_i}$ вычисляют K_p и $\ln K_p$ и строят линейный график $\ln K_p$ в функции $1/T$ (рис. 15.9).

Тангенс угла наклона этой линейной зависимости следующий:

$$a_{-1} = \frac{\ln K_{p1} - \ln K_{p2}}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

С учетом того что $a_{-1} = -\frac{Q_p^0}{\hat{R}}$,

тепловой эффект химической реакции $Q_p^0 = -a_{-1}\hat{R}$.

Поскольку $K^0(T)$ зависит только от температуры и не зависит от давления

$$\left(\frac{\partial \ln K^0(T)}{\partial \ln p}\right)_T = 0. \quad (15.116)$$

Зависимость константы K_x от температуры и давления устанавливается с помощью подстановки (15.94) в (15.112). Тогда производные константы равновесия ХР K_x по температуре и давлению

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln T}\right)_p = \frac{Q_p^0}{\hat{R}T}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln p}\right)_T = -\sum_i (v_i)_{\text{газ}}, \quad (15.117)$$

где $\sum_i (v_i)_{\text{газ}}$ — изменение стехиометрических коэффициентов газообразных участников реакции.

Для производных по температуре и давлению от K_c газообразной системы в соответствии с (15.100) имеем

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial \ln T}\right)_p = \frac{Q_p^0}{\hat{R}T} - \sum_i (v_i)_{\text{газ}} = \frac{Q_V^0}{\hat{R}T}, \quad (15.118)$$

При этом $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial \ln p}\right)_T = 0$. Для нахождения связи Q_p и Q_V использовалась формула (15.22).

Уравнение (15.118) называется **уравнением изохоры химической реакции** при постоянных T, V .

Характер зависимости константы равновесия от температуры определяется типом реакции. В эндотермической реакции

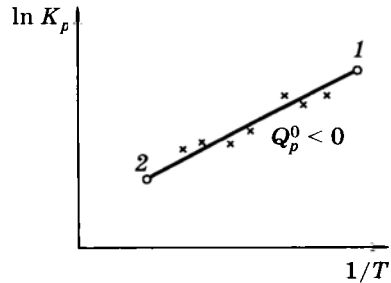


Рис. 15.9

теплота подводится ($Q_p^0 > 0$), а в экзотермической ХР — отводится ($Q_p^0 < 0$) для выполнения условия $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ при сопряжении системы с окружающей средой. Если реакция экзотермическая, то при $dT > 0$ равновесие смещается влево, т. е. в направлении уменьшения выделения теплоты. И наоборот, если реакция эндотермическая, то увеличение температуры смещает равновесие вправо, т. е. в направлении увеличения поглощения теплоты.

Это заключение представляет собой частный случай так называемого *принципа Ле Шателье—Брауна*. Данный принцип определяет реакцию равновесной термодинамической системы на внешнее влияние и дает возможность во многих случаях предвидеть направление процессов, возникающих в системе.

По принципу Ле Шателье—Брауна *всякая физико-химическая система, находящаяся в состоянии равновесия, стремится удержать это состояние и на любое влияние извне отвечает процессом, который стремится противостоять изменению, и смещает систему в новое состояние равновесия*.

Например, если увеличить давление в равновесной системе, то в ней должны возникнуть процессы, стремящиеся противостоять этому увеличению. Увеличению давления противостоит уменьшение объема системы, поэтому равновесие должно сместиться в направлении уменьшения объема.

В конечном счете можно сформулировать, что для экзотермической реакции ($Q_p^0 < 0$) с повышением температуры константа равновесия уменьшается и, следовательно, уменьшается полнота химической реакции. При этом реакция смещается влево. Для эндотермической реакции ($Q_p^0 > 0$) с ростом температуры $K^0(T)$ увеличивается полнота ХР и реакция смещается вправо.

15.7.5. Равновесие между конденсатом и паром. Закон Рауля. Рассмотрим *бесконечно разбавленный раствор*, в котором количество *растворенного вещества* мало по срав-

нению с количеством *растворителя*. Свойства, присущие таким растворам, большей частью сохраняются и при конечных концентрациях. Такие растворы в отношении растворителя являются *идеальными*. Константа равновесия между конденсатом (идеальный раствор) и паром (идеальный газ) для вещества А (рис. 15.10) определяется законом действующих масс (15.88). При фазовом переходе вещества А (испарение) уравнение реакции будет иметь вид $A(ж) = A(г)$, а закон действующих масс запишется в форме

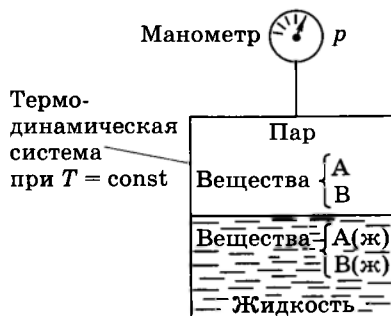


Рис. 15.10

$$K^0(T) = \frac{\tilde{p}_A}{x_{A(ж)}},$$

где $K^0(T)$ — константа равновесия; $\tilde{p}_A$ — нормированное парциальное давление пара вещества А; $x_{A(ж)}$ — молярная доля вещества А в жидкой фазе.

Если в сосуде находится только конденсат вещества А, т. е. его молярная доля $x_{A(ж)} = 1$, то константа равновесия будет равна давлению пара вещества А над чистым конденсатом:

$$K^0(T) = \tilde{p}_A^*,$$

где $\tilde{p}_A^*$ — нормированное давление пара вещества А над чистым конденсатом.

Подставив $\tilde{p}_A^*$ в закон действующих масс вместо K^0 , получим закон Рауля:

$$\tilde{p}_A = \tilde{p}_A^* x_{A(ж)}.$$

Закон Рауля формулируется следующим образом.

Парциальное давление пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым конденсатом при заданной температуре, умноженному на молярную долю этого компонента в жидкой фазе.

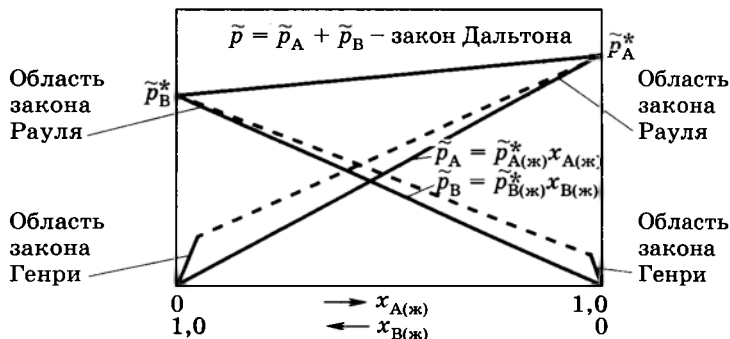


Рис. 15.11

На рис. 15.11 представлены графики зависимости нормированных давлений $\tilde{p}_A$ и $\tilde{p}_B$ для термодинамической системы, состоящей из двух веществ А и В, и от молярных долей этих веществ в жидкой фазе: $x_{A(ж)}$ и $x_{B(ж)}$. На рисунке пунктирная линия соответствует реальному раствору и пару. При этом закон Рауля

для вещества А

$$\tilde{p}_A = \tilde{p}_A^* x_{A(ж)};$$

для вещества В

$$\tilde{p}_B = \tilde{p}_B^* x_{B(ж)}.$$

Для реального газа вместо парциального давления $\tilde{p}_i$ используется понятие *летучести* $\tilde{f}_i$, а для реального раствора вместо молярной доли x_i — понятие *активности* a_i . Несовпадение коэффициента активности $\gamma_i = a_i/x_i$ с единицей может служить мерой отклонения раствора от идеального состояния подобно тому, как и отношение летучести к парциальному давлению $\tilde{f}_i/\tilde{p}_i$ служит мерой отклонения свойств реального газа от свойств идеального газа. При $\gamma_i \rightarrow 1$ и $\tilde{f}_i/\tilde{p}_i \rightarrow 1$ могут применяться модели идеального раствора (слабые растворы) и идеального газа (рис. 15.11). При выводе закона Рауля пар над жидкостью рассматривался как смесь идеальных газов. При этом общее давление смеси газов в системе определяется законом Дальтона, а растворитель в бесконечно разбавленном растворе ведет себя в парообразном состоянии как идеальный

газ. При $x_{A(ж)} \rightarrow 1$ выполняется закон Рауля для вещества А, но при этом $x_{B(ж)} \rightarrow 0$. Зависимость парциального давления $\tilde{p}_B$ от $x_{B(ж)}$ при постоянных p и T для растворенного вещества В — линейная:

$$\tilde{p}_B = \text{const } x_{B(ж)}.$$

Приведенная зависимость является законом Генри:

■ Растворимость газа пропорциональна давлению.

Он справедлив в некотором интервале концентраций для любого раствора, если при $x_{B(ж)} \rightarrow 0$ летучесть растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Такое происходит в случае малого давления насыщенного пара, а газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов.

В бесконечно разбавленном растворе парциальное давление (летучесть) растворителя вычисляется по закону Рауля, а парциальное давление (летучесть) растворенного вещества по закону Генри. Общее между этими законами то, что они устанавливают пропорциональность между парциальными давлениями раствора и его концентрацией. Но есть и различия. В законе Рауля константой пропорциональности является парциальное давление растворителя в чистой фазе, а в законе Генри константа пропорциональности не имеет физического смысла парциального давления чистого растворенного вещества, поскольку закон Генри справедлив для бесконечно разбавленного раствора, и его экстраполяция на конечные концентрации недопустима.

15.7.6. Химическое сродство. Возникновение и интенсивность протекания химических реакций зависит от способности различных веществ взаимодействовать между собой. Степень отклонения ХР от равновесия, т. е. способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых веществ, определяется химическим сродством (15.73).

■ Химическое сродство — это максимальная работа химической реакции в обратимом процессе длиной в один пробег.

Согласно положениям работ Гиббса и Вант-Гоффа установлено, что мерой химического сродства реагентов является максимальная работа A_{max} , которую может дать реакция в условиях термодинамической обратимости процессов.

Согласно первому закону термодинамики применительно к химическим процессам (15.6) и (15.7) можно записать

$$A_{V, T \max} = Q_{V, T \min} - \Delta U_{V, T}; \quad (15.119)$$

$$A_{p, T \max} = Q_{p, T \min} - \Delta H_{p, T}. \quad (15.120)$$

Выражая теплоту через изменение энтропии в виде $Q = T(S_2 - S_1)$ и учитывая, что

$$F = U - TS,$$

$$G = H - TS,$$

уравнения (15.119) и (15.120) переписутся в виде

$$A_{V, T \max} = (F_1 - F_2)_{T, V} = -\Delta F_{T, V}; \quad (15.121)$$

$$A_{p, T \max} = (G_1 - G_2)_{T, p} = -\Delta G_{T, p}. \quad (15.122)$$

Аналогичный результат можно получить из положений гл. 6, ч. 1, где было показано, что в системе при протекании обратимых процессов работа максимальна и равна уменьшению соответствующей характеристической функции.

В системе при постоянных V , T происходят процессы в направлении равновесия и свободная энергия Гельмгольца убывает, стремясь к минимуму по формуле (6.13). Если F_1 — энергия Гельмгольца до реакции и F_2 — энергия Гельмгольца после установления равновесия, то процесс начинается и будет идти, если $F_1 - F_2 > 0$. При этом чем больше эта разница, тем больше будет уменьшение энергии Гельмгольца, тем быстрее будет проходить реакция.

Следовательно, *убыль энергии Гельмгольца $F_1 - F_2$ является необходимым и достаточным критерием химического сродства для изотермических реакций при $V = \text{const}$.*

Следовательно, максимальная работа в процессе при постоянных V , T равна убыли энергии Гельмгольца (15.121) и является мерой химического сродства.

Аналогичный результат получается и для процесса постоянных p , T . В этих условиях свободная энергия Гиббса стремится к минимуму, а ее убыль является необходимым и достаточным критерием химического сродства (15.122).

Таким образом, за меру химического сродства принимают максимальную полезную работу химической реакции при об-

ратимом протекании данного процесса без учета работы, затраченной на преодоление сил внешнего давления.

Примером обратимой реакции при постоянных p , T является реакция, происходящая в гальваническом элементе между электролитом и веществом положительного электрода при малой силе тока в замкнутой цепи, когда джоулевой теплотой можно пренебречь. По величине максимальной ЭДС элемента можно определить максимальную работу, а следовательно, и убыль свободной энергии Гиббса в данной реакции.

15.7.7. Уравнение максимальной работы Гиббса—Гельмгольца. Рассмотрим химические реакции, протекающие в системе при постоянных V , T .

По определению имеем $F = U - TS$; кроме того, из дифференциальных соотношений термодинамики [см. ч. 1 формулу

(5.48)] известно, что $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

Следовательно:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (15.123)$$

При переходе термодинамической системы из одного состояния в другое состояние в обратимом химическом процессе при постоянных V , T совершается максимальная работа, определяемая выражением (15.121)

$$A_{V, T \max} = (F_1 - F_2)_{V, T} = -\Delta F_{V, T}, \quad (15.124)$$

где F_1 и F_2 согласно (15.123) запишутся в виде

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V, \quad F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

Подставляя эти значения в формулу (15.124), получим

$$A_{V, T \max} = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V. \quad (15.125)$$

При записи теплового эффекта химической реакции в виде $Q_V = (U_2 - U_1)_{V, T}$ (см. 15.17) получаем

$$A_{V, T \max} = -Q_V + T\left(\frac{\partial A_{V, T \max}}{\partial T}\right)_V. \quad (15.126)$$

Аналогично, если рассмотреть химическую реакцию в условиях термодинамической обратимости, протекающую в изобарно-изотермической термодинамической системе при постоянных p, T , получим

$$G = H - TS, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p;$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad Q_p = (H_2 - H_1)_{p, T};$$

$$A_{p, T_{\max}} = -Q_p + T\left(\frac{\partial A_{p, T_{\max}}}{\partial T}\right)_p. \quad (15.127)$$

Уравнения (15.126) и (15.127) называются *уравнениями максимальной работы Гиббса—Гельмгольца*, в которых очень часто индекс «max» не пишут, так как знак равенства уже означает термодинамическую обратимость и, следовательно, максимальную работу реакции.

Можно отметить, что итоговые уравнения являются наиболее сжатым математическим выражением первого и второго законов термодинамики для термодинамических обратимых химических процессов и широко используются в учении о химическом равновесии.

15.8. Методы расчета термодинамических свойств химически реагирующих систем

15.8.1. Постановка задачи и порядок расчета. Рассчитать термодинамические свойства равновесной химически реагирующей системы — это значит найти:

1. *Состав многофазной системы* в абсолютных (в молях или килограммах) или относительных единицах (в молярных или массовых долях), содержание каждой составляющей в фазах и содержание фаз в системе. Обозначим через kc — количество веществ в системе, а через $k\phi$ — число фаз в системе. Тогда искомыми величинами будут количества веществ, составляющих систему — числа молей n_i , где $i = 1, 2, 3, \dots, kc$; массы веществ m_i или их молярные x_i (массовые $w_i = m_i/m$) доли.

С учетом того что вещества в рассматриваемой системе могут находиться в различных фазах ϕ ($\phi = 1, 2, \dots, k\phi$), искомыми также будут количества веществ (числа молей) в различных

фазах $n_{i(\varphi)}$ или их массы $m_{i(\varphi)}$ и суммарное количество веществ в соответствующих фазах $\bar{n}_{\varphi(i)}$. В подобной постановке молярная доля каждого вещества будет определяться по формуле

$$x_{i(\varphi)} = \frac{n_i}{\bar{n}_{\varphi(i)}}, \quad (15.128)$$

т. е. молярные доли веществ берутся по отношению к той фазе, в которой они находятся, $\sum_{i(\varphi)} x_{i(\varphi)} = 1$. Для многофазной

системы $\sum_{i=1}^{kc} x_i \neq 1$.

2. Давление и температуру в системе, если они не заданы.

3. Величины, характеризующие интегральные свойства термодинамической системы, которые определяются по известному составу, давлению и температуре для всей системы и для каждой из фаз.

К интегральным свойствам относятся, например, энтальпия H , внутренняя энергия U , энтропия S , плотность ρ , молярная масса $\hat{m}$, объем V и другие для всей системы и перечисленные величины для каждой из фаз $H_{(\varphi)}$; $U_{(\varphi)}$; $S_{(\varphi)}$; $\rho_{(\varphi)}$; $\hat{m}_{(\varphi)}$; $V_{(\varphi)}$ и др.

4. Величины, характеризующие дифференциальные свойства системы, и величины, определяемые по производным от состава для термодинамической системы в целом и для каждой из фаз.

К дифференциальным свойствам относятся термические коэффициенты, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука и др.

Исходными данными для решения конкретной задачи являются:

■ два независимых параметра для простой закрытой системы в зависимости от условий сопряжения ее с окружающей средой:

- в простейшем случае — p и T ;
- для камер сгорания воздушно-реактивных и ракетных двигателей (ВРД или ЖРД) — p и H ;
- для течения в реактивных соплах — p и S ;
- для камер сгорания поршневых двигателей и энергетических установок при сгорании топлива с $V = \text{const}$ — V и U ;

- константы, характеризующие химический состав системы:
 - содержание химических элементов в системе и их число (κx);
 - список составляющих систему веществ (κc);
 - распределение веществ по фазам и количество фаз (κf);
- термодинамические свойства индивидуальных веществ в зависимости от давления и температуры.

Перечисленные величины будут находиться в следующей последовательности:

- определяется состав реагирующей смеси, давление и температура путем решения системы уравнений химического равновесия;
- рассчитываются интегральные свойства;
- рассчитываются дифференциальные свойства и производные от состава.

Для нахождения состава, давления и температуры составляется и решается система алгебраических уравнений химического равновесия (СУХР), каноническая форма которой имеет вид

$$\text{СУХР} = \begin{cases} \text{СУХР-1}(p, T, \text{состав}), \\ Y_1(p, T, \text{состав}) = 0, \\ Y_2(p, T, \text{состав}) = 0. \end{cases} \quad (15.129)$$

В приведенной системе уравнений первое уравнение — СУХР-1 — это система нелинейных алгебраических уравнений химического равновесия для нахождения состава при заданных p и T . Вид СУХР-1 зависит от числа химических реакций. В дальнейшем будут рассмотрены случаи с одной и с любым числом реакций.

Последние два уравнения, входящие в СУХР (15.129), используются в случае, если давление и температура являются неизвестными величинами. Вид их зависит от того, какие два независимых параметра заданы для рассматриваемой системы. Это — уравнения баланса независимых параметров, задаваемых для системы. При этом

$$Y(p, T, \text{состав}) = Z(p, T, \text{состав}) - Z_c = 0,$$

где Z_c — заданный параметр для системы.

Получим выражения для Y при задании различных параметров.

Если заданы температура T_c и давление p_c системы, тогда

$$Y_1 = T - T_c = 0; \quad (15.130)$$

$$Y_2 = p - p_c = 0; \quad (15.131)$$

и СУХР состоит только из СУХР-1.

Если задан только один из этих параметров (либо давление, либо температура), то в СУХР, помимо СУХР-1, включается для второго независимого параметра уравнение баланса:

$$Y(p, T, \text{состав}) = 0.$$

Рассмотрим более подробно структуру уравнений $Y_1 = 0$ и $Y_2 = 0$ для частных случаев.

■ Расчет процесса сгорания в камере сгорания реактивного двигателя (ЖРД или ВРД).

Давление в камере сгорания p является заданным параметром, а искомой величиной является температура в конце процесса сгорания при достижении системой равновесного состояния. Процесс горения топлива в камере сгорания ЖРД и ВРД можно считать изобарно-адиабатным, так как давление не меняется $dp = 0$ ($p = \text{const}$) и теплота к системе извне не подводится ($\delta Q = 0$).

Будем рассматривать рабочее тело как простую систему, состояние которой задается двумя независимыми параметрами. Поскольку процесс в камере сгорания соответствует переходу системы из химически неравновесного состояния в равновесное, двух параметров достаточно для задания равновесной системы. При этом переходе происходит возрастание температуры и энтропии рабочего тела за счет необратимого процесса сгорания. При достижении системой состояния равновесия энтропия примет максимальное значение.

При протекании процесса сгорания происходит диссипация запаса упорядоченной химической энергии, за счет чего и выделяется тепловая (неупорядоченная) энергия, и поэтому возрастает температура и энтропия рабочего тела за счет слагаемого dS_{in} .

Из уравнения первого закона термодинамики для простой закрытой системы при $dp = 0$ и $\delta Q = 0$ следует, что

$$dH = \delta Q + V dp = 0, \quad (15.132)$$

т. е. процесс сгорания — процесс изохорный (энтальпия системы остается постоянной $H = \text{const}$), при котором задаются два независимых параметра p_c и H_c . Величина энтальпии исходных реагентов в начале процесса сгорания $H_c = H_{\text{топ}}$. В конце процесса сгорания энтальпия продуктов сгорания $H_{\text{пс}} = H_{\text{топ}}$ и уравнение баланса энтальпий записывается в виде

$$Y = H_{\text{пс}} - H_{\text{топ}} = 0. \quad (15.133)$$

При этом необходимо помнить, что продукты сгорания и топливо в исходном состоянии находятся при разных температурах.

С учетом того что $H_{\text{пс}} = \sum_i n_i \hat{H}_i$, где n_i и $\hat{H}_i$ — количество вещества и молярная энтальпия i -го для компонента, можно записать

$$\sum_i n_i \hat{H}_i - H_{\text{топ}} = 0. \quad (15.134)$$

■ Расчет процесса сгорания в камере сгорания при $V = \text{const}$.

В данном случае искомыми, кроме состава, являются и давление p , и температура T , т. е. будут два уравнения $Y_1 = 0$ и $Y_2 = 0$. Процесс сгорания — изохорно-адиабатный. Тогда из уравнения первого закона термодинамики для простой закрытой термодинамической системы следует

$$dU = \delta Q - p dV = 0, \quad (15.135)$$

так как $\delta Q = 0$ и $dV = 0$, то $dU = 0$ или $U_c = U_{\text{топ}}$ — внутренняя энергия исходных реагентов есть заданная величина. Рабочее тело — простая закрытая система, состояние которой задается двумя независимыми параметрами V_c и U_c . В конце процесса сгорания $U_{\text{пс}} = \sum_i n_i \hat{U}_i$, и уравнение баланса внутренних энергий примет вид

$$Y_1 = \sum_i n_i \hat{U}_i - U_{\text{топ}} = 0, \quad (15.136)$$

где $\hat{U}_i = \hat{H}_i - \sum_i (v_i)_{\text{газ}} \cdot \hat{R}T$ — для газообразных веществ и $\hat{U}_i = \hat{H}_i$ — для конденсированных веществ, поскольку их объемы во много раз меньше объемов газообразных участников реакции.

Уравнение баланса объемов имеет вид

$$Y_2 = V - V_c = 0,$$

где $V = \bar{n}_{\text{газ}} \hat{R}T/p$ — объем системы, выраженный через параметры в конце процесса сгорания.

Выражение $Y_2 = 0$ получается из записи термического уравнения состояния $pV = \bar{n}_{\text{газ}} \hat{R}T$, где $\bar{n}_{\text{газ}} = \sum_{i_{\text{газ}}} n_i$; $i_{\text{газ}}$ — список веществ в газообразной фазе в конце процесса сгорания.

Тогда

$$Y_2 = \bar{n}_{\text{газ}} \hat{R}T - pV_c = 0 \quad (15.137)$$

и

$$\text{СУХР} = \begin{cases} \text{СУХР-1}(p, T, \text{состав}), \\ Y_1(p, T, \text{состав}) = 0, \\ Y_2(p, T, \text{состав}) = 0. \end{cases}$$

■ Течение в соплах

Течение через сопло рассматривается как обратимый равновесный процесс (без потерь энергии на трение и без теплообмена с окружающей средой), т. е. изоэнтропийный процесс ($S(x) = \text{const}$). В этом случае энтропия системы $S_c = S_{\text{кс}}$, где $S_{\text{кс}}$ — энтропия продуктов сгорания в конце процесса сгорания. Таким образом, энтропия системы является заданной величиной и уравнение баланса имеет вид $Y = S - S_{\text{кс}} = 0$, где $S = \sum_i n_i \hat{S}_i$ — энтропия в рассматриваемом сечении сопла. Балансное уравнение будет иметь вид

$$Y = \sum_i n_i \hat{S}_i - S_{\text{кс}} = 0, \quad (15.138)$$

где $\hat{S}_i = \hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln \tilde{p}_i$; $\tilde{p}_i = x_i \tilde{p}_c$; $\tilde{p}_c = p_c/p^0$; p_c — давление системы в рассматриваемом сечении сопла (15.60) и (15.61).

Если процесс течения рассматривать с наличием трения, то $\Delta S_{\text{тр}}$ включается в энтропию продуктов сгорания в конце процесса в камере сгорания, а вид уравнения (15.138) при этом не изменится.

Для определения параметров рабочего тела в каком-либо сечении сопла необходимо это сечение идентифицировать (отождествить), задав давление p_c в этом сечении. Состояние термодинамической системы в этом сечении будет задано двумя независимыми параметрами — давлением p_c и энтропией $S_c = S_{kc}$, а в СУХР, кроме состава рабочего тела, искомой величиной является температура T_c в рассматриваемом сечении сопла.

15.8.2. Расчет термодинамической системы с одной химической реакцией. Примем, что в термодинамической системе присутствуют kc веществ в различных агрегатных состояниях (твердых, жидких, газообразных), распределенных по $k\phi$ фазам.

Для термодинамической системы с одной химической реакцией состав системы полностью определяется величиной пробега химической реакции ξ , и СУХР-1 содержит только одну неизвестную — пробег химической реакции ξ , т. е. состоит из одного уравнения. Текущие значения количеств веществ реагентов при начальном количестве вещества n_i^H :

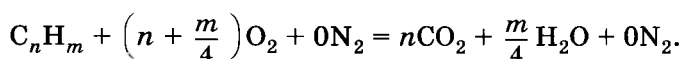
$$n_i = n_i^H + \nu_i \xi, \quad (15.139)$$

где $i = 1, 2, \dots, kc$.

Вещества, не участвующие в химической реакции, влияют на состав смеси реагентов и условия перехода системы в равновесное состояние. Поэтому они формально включаются в уравнение химической реакции со стехиометрическими коэффициентами $\nu_i = 0$. При этом уравнение ХР записывается в виде

$$\sum_{i=1}^{kc} \nu_i B_i = 0. \quad (15.140)$$

Примером подобного рода записи может служить реакция горения различных соединений вида $C_n H_m$ в воздушной среде. Известно, что в реакции горения участвует только кислород, содержащийся в воздухе, а азот не участвует в ХР (является как бы посторонним). Поэтому реакцию можно записать в следующем виде:



Обозначим количества веществ в начальный момент в системе через n_i^H , где $i = 1, 2, \dots, \kappa c$. Они могут иметь любые значения как для исходных веществ ($v_i \leq 0$), так и для продуктов реакции ($v_i \geq 0$).

В начальный момент химической реакции $\xi = 0$. Если реакция идет вправо, то ξ возрастает ($\xi > 0$), если влево — убывает ($\xi < 0$). Количество веществ, не участвующих в ХР, ($v_i = 0$), остаются неизменными.

Суммарное количество веществ $\bar{n}_\varphi$ в φ -й фазе

$$\bar{n}_\varphi = \sum_{i(\varphi)} n_i. \quad (15.141)$$

Здесь $i(\varphi)$ означает список номеров веществ, присутствующих в фазе с номером φ . Для молярной доли вещества x_i имеем

$$x_i = n_i / \bar{n}_{\varphi(i)}, \quad (15.142)$$

где $\varphi(i)$ означает фазу, в которой находится i -е вещество.

В случае однофазной системы уравнения (15.141) и (15.142) приобретают более привычный вид

$$n = \sum_i n_i; x_i = n_i / n. \quad (15.143)$$

Величина пробег ХР ξ , входящая в выражение (15.139), будет находиться в интервале

$$\xi_{\min} \leq \xi \leq \xi_{\max},$$

где численные значения $\xi_{\min}$ и $\xi_{\max}$ рассчитываются по формулам (15.77) и (15.78).

В качестве СУХР-1 для системы с одной ХР, которая содержит одну неизвестную величину ξ и состоит из одного уравнения, можно использовать условие равенства нулю химического сродства ($A = 0$), а также закон действующих масс (15.83) или (15.85).

Поскольку K_p и K_x связаны между собой (15.94), рассмотрим запись закона действующих масс через мольные доли (15.85)

$$K_x = \prod_i \tilde{x}_i^{v_i}. \quad (15.144)$$

Такая форма записи более удобна, так как участники реакции при этом могут находиться в любом агрегатном состоянии.

Численные значения x_i находятся по формулам (15.142) или (15.143).

Если участники реакции являются газообразными, то СУХР-1 в виде (15.144) может быть представлена в виде

$$\ln K_x = \sum_i \nu_i \ln x_i = \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{n_i}{n} \right), \quad (15.145)$$

где

$$n = \sum_i (n_i^H + \nu_i \xi). \quad (15.146)$$

С учетом того что константа равновесия является функцией температуры, а логарифм константы равновесия аппроксимируется линейной зависимостью от обратной температуры (15.115), для константы равновесия K_x можно записать

$$\ln K_x = \frac{a_{-1}}{T} + a_{0x}. \quad (15.147)$$

Повторим, что величина $a_{-1} = -Q_p^0 / \hat{R}$.

С учетом того что для каждого компонента молярная доля x_i является функцией пробег ξ , обозначим $\ln K_x = f(\xi)$:

$$f(\xi) = \sum_i \nu_i \ln x_i. \quad (15.148)$$

Тогда вместо (15.147) будем иметь

$$\frac{a_{-1}}{T} + a_{0x} = f(\xi), \quad (15.149)$$

откуда следует, что

$$T = \frac{a_{-1}}{f(\xi) - a_{0x}}. \quad (15.150)$$

Для практических расчетов величин a_{-1} и a_{0x} используем связь между K_p и K_x (15.94):

$$K_p = K_x \tilde{p}^{\sum_i \nu_i}, \quad (15.151)$$

где под ν_i подразумеваются стехиометрические коэффициенты только газообразных участников реакции.

Из выражения (15.151) следует

$$\ln K_p = \ln K_x + \sum_i \nu_i \ln \tilde{p}. \quad (15.152)$$

Согласно (15.115) имеем

$$\ln K_p = \frac{a_{-1}}{T} + a_0, \quad (15.153)$$

где a_{-1} — один и тот же коэффициент для аппроксимаций $\ln K_p$ и $\ln K_x$. Подставляя (15.153) и (15.147) в (15.152), получаем

$$\frac{a_{-1}}{T} + a_0 = \frac{a_{-1}}{T} + a_{0x} + \sum_i \nu_i \ln \tilde{p}, \quad (15.154)$$

откуда $a_{0x} = a_0 - \sum_i \nu_i \ln \tilde{p}$.

Величины a_{-1} и a_0 находятся из решения системы уравнений для $\ln K_p^0(T)$ при двух значениях температуры:

$$\begin{cases} \ln K_p^0(T_1) = \frac{a_{-1}}{T_1} + a_0, \\ \ln K_p^0(T_2) = \frac{a_{-1}}{T_2} + a_0, \end{cases} \quad (15.155)$$

для чего предварительно вычисляется $K_p^0(T)$ через десятичные логарифмы распада каждого реагента на газообразные атомы по формуле (15.109), а затем находят a_{-1} , a_0 и a_{0x} .

В окончательном виде СУХР при наличии одной химической реакции примет вид

$$\text{СУХР} = \begin{cases} \text{СУХР-1}(p, T, \xi), \\ Y_1(p, T, \xi) = 0, \\ Y_2(p, T, \xi) = 0, \end{cases} \quad (15.156)$$

где искомыми неизвестными являются p , T , ξ . В СУХР-1 входит лишь одно уравнение, в качестве которого можно использовать (15.150) и задачу необходимо решать графически.

Последние два равенства в системе уравнений (15.156) являются балансными уравнениями (15.130)—(15.138), вид которых зависит от того, какие два независимых параметра заданы для рассматриваемой системы.

Система уравнений (15.156) может быть решена методом Ньютона или методом простой итерации, а также методом разделения уравнений.

Для решения СУХР с одной химической реакцией методом Ньютона используется условие равенства нулю химического сродства в состоянии химического равновесия:

$$A = -\sum_i \nu_i \hat{G}_i = 0. \quad (15.157)$$

Введем безразмерные величины для химического сродства и свободной энергии Гиббса:

$$\tilde{A} = \frac{A}{\hat{R}T}; \quad \tilde{G}_i = \frac{\hat{G}_i}{\hat{R}T}. \quad (15.158)$$

В состоянии химического равновесия безразмерное химическое сродство также равно нулю:

$$\tilde{A} = -\sum_i \nu_i \tilde{G}_i = 0, \quad (15.159)$$

и СУХР примет вид

$$\text{СУХР} = \begin{cases} \tilde{A}(\xi, T, p) = 0, \\ Y_1(\xi, T, p) = 0, \\ Y_2(\xi, T, p) = 0. \end{cases} \quad (15.160)$$

Это каноническая форма записи СУХР, где $\tilde{A}$, Y_1 , Y_2 — непрерывные функции от трех независимых переменных ξ , T , p .

Введем новые переменные ξ , $\ln T$ и $\ln p$. Тогда

$$\text{СУХР} = \begin{cases} \tilde{A}(\xi, \ln T, \ln p) = 0, \\ Y_1(\xi, \ln T, \ln p) = 0, \\ Y_2(\xi, \ln T, \ln p) = 0. \end{cases} \quad (15.161)$$

Система уравнений (15.161) решается приближенным итерационным методом Ньютона. При этом, используя разложения функций по формуле Тейлора, нелинейные уравнения (15.161) заменяются линейными.

Система этих линейных уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \xi} \delta \xi + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \ln T} \delta \ln T + \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \ln p} \delta \ln p = -\tilde{A}, \\ \frac{\partial Y_1}{\partial \xi} \delta \xi + \frac{\partial Y_1}{\partial \ln T} \delta \ln T + \frac{\partial Y_1}{\partial \ln p} \delta \ln p = -Y_1, \\ \frac{\partial Y_2}{\partial \xi} \delta \xi + \frac{\partial Y_2}{\partial \ln T} \delta \ln T + \frac{\partial Y_2}{\partial \ln p} \delta \ln p = -Y_2. \end{cases} \quad (15.162)$$

При решении системы на каждом шаге итерации определяются поправки $\delta\xi$, $\delta \ln T$, $\delta \ln p$.

Если при κ -м приближении значения ξ , $\ln T$, $\ln p$ известны, то при $(\kappa + 1)$ -м приближении значения этих параметров следующие:

$$\begin{cases} \xi^{(\kappa+1)} = \xi^\kappa + \delta\xi, \\ \ln T^{(\kappa+1)} = \ln T^\kappa + \delta \ln T, \\ \ln p^{(\kappa+1)} = \ln p^\kappa + \delta \ln p. \end{cases} \quad (15.163)$$

Решение системы (15.163) оказывается подходящим приближением к решению системы уравнений (15.162) при условии, что поправки в $(\kappa + 1)$ -м приближении будут менее заданной величины погрешности ε

$$\max \{|\delta\xi|, |\delta \ln p|, |\delta \ln T|\} < \varepsilon, \quad (15.164)$$

где погрешность ε — малое число ($10^{-3} \dots 10^{-6}$). Итерации продолжаются до выполнения условия (15.164).

Последовательность расчета:

1) Выбираются величины κ -го приближения: ξ^κ , $\ln T^\kappa$, $\ln p^\kappa$.

2) Вычисляется матрица коэффициентов уравнений системы (15.162) (матрица Якоби): $D = \left[\frac{\partial(\tilde{A}, Y_1, Y_2)}{\partial(\xi, \ln T, \ln p)} \right]^\kappa$ на κ -м шаге. Эти коэффициенты являются частными производными величин $\tilde{A}$, Y_1 и Y_2 .

3) Решается система уравнений (15.162) для определения величин $\delta\xi$, $\delta \ln T$, $\delta \ln p$ в $(\kappa + 1)$ -м приближении. Процесс итераций продолжается до тех пор, пока изменение величин $|\delta\xi|$, $|\delta \ln T|$, $|\delta \ln p|$ $(\kappa + 1)$ -го приближения не окажется в пределах задаваемой погрешности ε .

Коэффициенты системы уравнений (15.162) представлены в табл. 15.1 для ряда задач, при этом все величины в таблице приведены к безразмерному виду путем деления на одну из следующих величин: T , p , $\hat{R}$, $\hat{R}T$.

Коэффициенты левых и правых частей уравнения (15.162) берутся из табл. 15.1. Например, если заданы H_c , p_c , то мат-

Таблица 15.1

Независимый параметр для построения функции	$\left(\frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \xi}\right)_{p, T}$	$\left(\frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \ln T}\right)_{p, \xi}$	$\left(\frac{\partial \tilde{Y}}{\partial \ln p}\right)_{T, \xi}$	$\tilde{Y}$
A	$f' = \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi}$	$\tilde{Q}_p$	$-\bar{v}_{\text{газ}} = -\sum (v_i)_{\text{газ}}$	$\tilde{A} = \frac{A}{\hat{R}T}$
T	0	1	0	$1 - \frac{T_c}{T}$
p	0	0	1	$1 - \frac{p_c}{p}$
V	$-v_{\text{газ}} = -\sum (v_i)_{\text{газ}}$	$\bar{n}_{\text{газ}}$	$-\frac{pV_c}{\hat{R}T}$	$\bar{n}_{\text{газ}} - \frac{pV_c}{\hat{R}T}$
H	$\tilde{Q}_p = \sum_i v_i \tilde{H}_i^0$	$\sum_i n_i \tilde{C}_{pi}^0$	0	$\sum_{\text{газ}} n_i \tilde{H}_i^0 - \frac{H_c}{\hat{R}T}$
U	$\sum_i v_i \tilde{H}_i^0 - v_{\text{газ}}$	$\sum_i n_i \tilde{C}_{pi}^0 - \bar{n}_{\text{газ}}$	0	$\sum_i n_i \tilde{H}_i^0 - \bar{n}_{\text{газ}} - \frac{U_c}{\hat{R}T}$
S	$\sum_{\text{газ}} v_i \tilde{S}_i^0$	$\sum_{\text{газ}} n_i \tilde{C}_{pi}^0$	$-\bar{n}_{\text{газ}} = -\sum_{\text{газ}} n_i$	$\sum_{\text{газ}} n_i \tilde{S}_i - \frac{S_c}{\hat{R}}$

рица Якоби для коэффициентов левых и правых частей уравнения (15.162) примет вид

$$\begin{vmatrix} f' & \tilde{Q}_p & -v_{\text{газ}} \\ 0 & 0 & 1 \\ \tilde{Q}_p & \sum_i n_i \tilde{C}_{pi}^0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -\tilde{A} \\ -\left(1 - \frac{p_c}{p}\right) \\ -\left(\sum_i n_i \tilde{H}_i^0 - \frac{H_c}{\hat{R}T}\right) \end{vmatrix}$$

Решение СУХР (15.156) методом разделения уравнений может быть рекомендовано для ручного счета. В этом случае необходимо решить уравнение

$$\tilde{A}(\xi, p, T) = 0 \quad (15.165)$$

относительно ξ . Давление p и температуру T найдем из системы

$$\begin{cases} Y_1(\xi, p, T) = 0, \\ Y_2(\xi, p, T) = 0, \end{cases} \quad (15.166)$$

где ξ считается известной. Процесс поиска неизвестных по предлагаемому способу является итерационным и может быть реализован, например, в следующей последовательности:

- 1) задаемся значением ξ ;
- 2) находим p, T с помощью (15.166);
- 3) считаем поправку $\delta\xi$ по рекомендациям, изложенным при решении методом Ньютона (15.162);
- 4) если $\delta\xi < \varepsilon$, то решение найдено, если нет, то находим улучшенное значение $\xi^{(\kappa+1)} = \xi^\kappa + \delta\xi$;
- 5) переходим к пункту 2.

Рассматриваемый способ имеет то достоинство, что по знаку $\tilde{A}$ видно, в какую сторону следует изменить ξ (если $\tilde{A} > 0$, то реакция смещается вправо, если $\tilde{A} < 0$ — влево).

Рассмотрим *графоаналитический метод* решения СУХР при условии, что заданы p и H_c , а неизвестными являются T и ξ .

Из определения $H_c = \sum_i n_i \hat{H}_i^0$, при подстановке $n_i = n_i^H + v_i \xi$ балансное уравнение (15.133) можно записать в следующем виде

$$\sum_i (n_i^H + v_i \xi) \cdot \hat{H}_i^0 - H_c = 0. \quad (15.167)$$

С учетом определения теплового эффекта $Q_p = \sum_i v_i \hat{H}_i^0$ уравнение (15.167) перепишем в виде

$$\sum_i n_i^H \hat{H}_i^0 + \xi Q_p - H_c = 0. \quad (15.168)$$

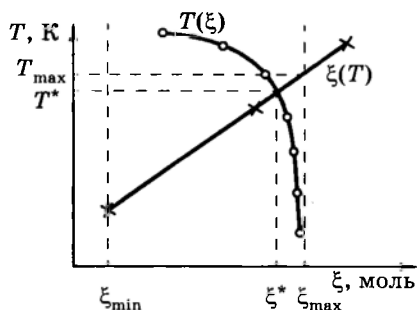


Рис. 15.12

Учитывая, что энтальпия и тепловой эффект зависят от температуры, получим зависимость пробега ХР от температуры:

$$\xi = \frac{H_c - \sum_i n_i^H \hat{H}_i^0(T)}{Q_p(T)}. \quad (15.169)$$

Для нахождения T и ξ в данном случае вместо системы (15.129) имеем систему из двух уравнений (15.150) и

(15.169), в каждом из которых неизвестные разделены

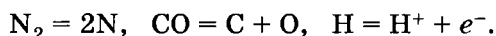
$$T = \frac{a_{-1}}{f(\xi) - a_{0x}}; \quad (15.170)$$

$$\xi = \frac{H_c - \sum_i n_i^H \hat{H}_i^0(T)}{Q_p(T)}. \quad (15.171)$$

Решение этой системы уравнений определяется точкой пересечения графиков зависимостей $T = T(\xi)$ (15.170) и $\xi = \xi(T)$ (15.171), соответствующей равновесному состоянию термодинамической системы с координатами ξ^* и T^* (рис. 15.12).

Необходимо иметь в виду, что при $\xi = \xi_{\max}$ по уравнению (15.170) получается $T = 0$ К, так как $x_i = 0$ и $f(\xi) = -\infty$. Поэтому при $\xi = \xi_{\max}$ аналитически задача не может быть решена, ее можно решить только графически.

15.8.3. Особенности расчета состава веществ в реакциях диссоциации и ионизации. При нагреве до достаточно высоких температур какого-либо чистого газа происходит его частичная диссоциация или ионизация, например:



Ионы H^+ и электроны e^- рассматриваются как химические элементы, а процесс ионизации — как обратимая химическая реакция. При реакции ионизации происходит отрыв от частицы электрона.

При этом, как видно из приведенных примеров, кроме исходного вещества в газе появляются и продукты его распада,

состоящие из одного или двух веществ. Состав и все термодинамические свойства такого диссоциированного или ионизированного газа полностью определяются состоянием равновесия при протекании одной химической реакции.

Рассматриваемые реакции принадлежат к одному из двух следующих типов:

- при диссоциации на две одинаковые частицы

$$B_1 = 2B_2; \quad (15.172)$$

- при диссоциации на две различные частицы или при ионизации

$$B_1 = B_2 + B_3. \quad (15.173)$$

В рассматриваемых реакциях понятие пробега химической реакции ξ и степени диссоциации (ионизации) α тождественны, поскольку принято считать, что α — это доля распавшихся исходных частиц.

Степенью диссоциации α называется отношение количества вещества B_1 , которое диссоциирует к моменту равновесия, к количеству данного вещества B_1 перед диссоциацией ($n_{B_1}^H$) при фиксированных значениях давления и температуры.

Степень ионизации α — доля ионизированных частиц от их исходного числа перед ионизацией при фиксированных значениях давления и температуры.

При отсутствии диссоциации или ионизации $\alpha = 0$, при полной диссоциации или ионизации $\alpha = 1$.

Запишем в общем случае условие химического равновесия (15.79)

$$A = -\sum_i \nu_i \hat{G}_i = 0, \quad (15.174)$$

где в случае, если участники реакции газообразные:

$$\hat{G}_i = \hat{G}_i^0 + \hat{R}T \ln \tilde{p}_i,$$

что было ранее введено соотношением (15.57).

Подставляя $\hat{G}_i$ в (15.174), получаем

$$A = \hat{R}T \left(\frac{-\sum \nu_i \hat{G}_i^0}{\hat{R}T} - \sum \nu_i \ln \tilde{p}_i \right) = 0. \quad (15.175)$$

С учетом ранее введенного обозначения (15.81) для константы равновесия и замены суммы на произведение (15.82) уравнение (15.175) перепишем в виде

$$A = \hat{R}T \left(\ln K_p - \ln \prod_i \tilde{p}^{v_i} \right) = 0. \quad (15.176)$$

Полученное выражение носит название *уравнение изотермы химической реакции* и позволяет в зависимости от соотношения величин, стоящих в скобках, определить направление реакции.

По закону действующих масс применительно к реакции (15.172) можно определить константу равновесия

$$K_p = \frac{\tilde{p}_{B_2}^2}{\tilde{p}_{B_1}}, \quad (15.177)$$

где $\tilde{p}_{B_2} = \tilde{p} x_{B_2}$; $\tilde{p}_{B_1} = \tilde{p} x_{B_1}$; $\tilde{p} = p/p^0$, $p^0 = 101\,325$ Па.

Молярные доли участников реакции найдутся из условий

$$x_{B_2} = \frac{n_{B_2}}{n_{B_1} + n_{B_2}}; \quad x_{B_1} = \frac{n_{B_1}}{n_{B_1} + n_{B_2}},$$

где n_{B_1} и n_{B_2} — числа молей соответствующих веществ B_1 и B_2 , связанные через пробег химической реакции ξ с помощью соотношений (15.68) и (15.69), записываются для рассматриваемой реакции в следующем виде:

$$\begin{aligned} n_{B_1} &= 1 - \xi, \\ n_{B_2} &= 0 + 2\xi = 2\xi. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в (15.177), получаем

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\xi}{1+\xi} \right)^2 \tilde{p}^2}{\left(\frac{1-\xi}{1+\xi} \right) \tilde{p}} = \frac{4\xi^2}{(1+\xi)(1-\xi)} \tilde{p} = \frac{4\xi^2}{(1-\xi^2)} \tilde{p}.$$

Решая полученное уравнение относительно ξ , получаем

$$\alpha = \xi = \sqrt{\frac{K_p}{4\tilde{p} + K_p}}. \quad (15.178)$$

Эта формула используется для расчета степени диссоциации газа, молекулы которого распадаются на две одинаковые

частицы в зависимости от константы равновесия при заданных p и T .

Применительно к реакции (15.173) будем иметь

$$K_p = \frac{\tilde{p}_{B_2} \tilde{p}_{B_3}}{\tilde{p}_{B_1}}, \quad (15.179)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{p}_{B_2} &= \tilde{p} x_{B_2}; \quad \tilde{p}_{B_3} = \tilde{p} x_{B_3}; \quad \tilde{p}_{B_1} = \tilde{p} x_{B_1}; \\ x_{B_2} &= \frac{n_{B_2}}{n_{B_1} + n_{B_2} + n_{B_3}}; \quad x_{B_3} = \frac{n_{B_3}}{n_{B_1} + n_{B_2} + n_{B_3}}; \\ x_{B_1} &= \frac{n_{B_1}}{n_{B_1} + n_{B_2} + n_{B_3}}. \end{aligned}$$

Число молей соответствующих веществ B_1 , B_2 и B_3 связаны через пробег химической реакции с помощью соотношений (15.68) и (15.69):

$$n_{B_1} = 1 - \xi; \quad n_{B_2} = \xi; \quad n_{B_3} = \xi.$$

Подставляя полученные значения в (15.179), получаем уравнение

$$K_p = \frac{\left(\frac{\xi}{1+\xi}\right) \tilde{p} \left(\frac{\xi}{1+\xi}\right) \tilde{p}}{\left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right) \tilde{p}} = \frac{\xi^2}{(1-\xi^2)} \tilde{p},$$

которое после преобразований приобретает следующий вид:

$$\alpha = \xi = \sqrt{\frac{K_p}{\tilde{p} + K_p}}. \quad (15.180)$$

Данная зависимость получила название *уравнения Саха*, связывающего константу равновесия K_p со степенью ионизации газа α при заданных давлении и температуре.

15.8.4. Расчет состава веществ при произвольном числе химических реакций. Рассматривая метод расчета свойств многофазной реагирующей системы, содержащей несколько веществ в различных агрегатных состояниях, распределенных по фазам, необходимо отметить, что отличие от ранее рассмотренной постановки задачи (разд. 15.8.2) будет только в

структуре СУХР-1 (15.129). Поэтому основное внимание в данном разделе будет уделено нахождению состава. Система уравнений (15.129) решается при произвольном числе химических реакций методом Ньютона или методом простой итерации.

При наличии в системе заряженных частиц в число химических элементов будем включать также положительные ионы и электроны. Тогда реакции ионизации будут описываться так же, как и все остальные реакции, где составляющими могут быть в общем случае молекулы, атомы, молекулярные или атомарные положительные или отрицательные ионы, электроны. Ионы могут быть одно- или многократными. Однако для краткости в дальнейшем все составляющие, как правило, будем называть молекулами или частицами. Одни и те же вещества, находящиеся в разных фазах, считаются различными составляющими.

Искомými в СУХР-1 являются числа молей всех составляющих (количества веществ) ($n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_{kc}$) или их молярные доли ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_{kc}$) количества веществ в фазах $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots, \bar{n}_\varphi, \dots, \bar{n}_{k\varphi}$ и молярные свободные энергии Гиббса атомов химических элементов, находящихся в термодинамической системе $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_{kx}$.

Индекс kx означает число химических элементов, присутствующих во всех соединениях системы. В расчете используются химические реакции распада веществ ТС на атомы. Таким образом, общее число неизвестных равно ($kc + k\varphi + kx$), для нахождения этих величин в СУХР-1 включаются уравнения:

- нормировки;
- материального баланса;
- химического равновесия реакций распада веществ системы на атомы.

Рассмотрим более подробно каждое из этих уравнений.

Уравнение нормировки записывается в виде положения, что общее количество веществ в φ -й фазе равно сумме количеств присутствующих в ней веществ:

$$\sum_{i(\varphi)} n_i = \bar{n}_\varphi, \quad (15.181)$$

где $i(\varphi)$ — список веществ, входящих в φ -ю фазу,

$$\varphi = 1, 2, \dots, \kappa\varphi.$$

Под i и φ можно подразумевать также названия (символы) веществ и фаз.

Разделив (15.181) на $\bar{n}_\varphi$, можно получить уравнение нормировки в безразмерной форме:

$$\sum_{i(\varphi)} x_i = 1. \quad (15.182)$$

Общее число уравнений равно числу фаз термодинамической системы $\kappa\varphi$.

Уравнение материального баланса создается на основе того, что при протекании химической реакции в закрытой термодинамической системе суммарное число атомов каждого химического элемента, входящих во все вещества системы, остается величиной постоянной. Тогда для каждого j -го химического элемента имеем уравнение материального баланса в виде

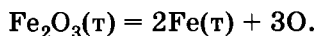
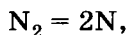
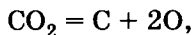
$$\sum_{i=1}^{\kappa c} \alpha_{ji} n_i = \Psi_j, \quad (15.183)$$

где $j = 1, 2, \dots, \kappa x$, $i = 1, 2, \dots, \kappa c$, α_{ji} — число атомов j -го химического элемента в молекуле i -го вещества.

Фактически α_{ji} является стехиометрическим коэффициентом реакции разложения веществ на атомы, поскольку любое вещество может быть представлено в виде (15.105)

$$B_i = \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} \cdot A_j. \quad (15.184)$$

Например,



Величина Ψ_j , входящая в уравнение (15.183), получившая название *материальной постоянной*, равна числу молей атомов j -го химического элемента во всех соединениях данной закрытой термодинамической системы и имеет единицу величины моль.

Набор коэффициентов α_{ji} для всех веществ системы образует матрицу размером κx на κc :

$$\left\| \begin{array}{ccccc} \alpha_{1,1} & \dots & \alpha_{1,j} & \dots & \alpha_{1,\kappa c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{j,1} & \dots & \alpha_{j,i} & \dots & \alpha_{j,\kappa c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{\kappa x,1} & \dots & \alpha_{\kappa x,j} & \dots & \alpha_{\kappa x,\kappa c} \end{array} \right\| = \|\alpha_{ji}\|. \quad (15.185)$$

Общее число уравнений материального баланса равно числу κx различных химических элементов, присутствующих в системе.

Суммарное количество вещества ψ_j во всех соединениях закрытой системы при протекании ХР можно представить также в виде

$$\sum_{\varphi=1}^{\kappa\varphi} \bar{n}_{\varphi} \sum_{i(\varphi)} \alpha_{ji} x_i = \varphi_{ji}, \quad j = 1, 2, \dots, \kappa x.$$

При этом общее число уравнений материального баланса равно числу различных химических элементов, присутствующих в системе, т. е. κx .

Уравнения (15.183) можно записать в матричном виде, что особенно удобно при составлении алгоритмов расчета на ЭВМ:

$$\|\alpha_{ji}\| \vec{n} = \vec{\Psi}.$$

Здесь под векторами $\vec{n}$ и $\vec{\Psi}$ понимаются наборы n_i , $i = 1, 2, \dots, \kappa c$ и ψ_j , $j = 1, 2, \dots, \kappa x$.

В системе, содержащей заряженные частицы, выполняется уравнение сохранения заряда. Чтобы оно имело форму (15.183), примем, что электрон e^- является химическим элементом. Тогда α_{ji} равно числу недостающих или лишних электронов в i -й частице. Для положительных ионов $\alpha_{ji} > 0$, для отрицательных — $\alpha_{ji} < 0$. Тогда уравнение сохранения заряда запишется в форме уравнения материального баланса для электрона:

$$\sum_{i=1}^{\kappa c} \alpha_{e^-i} n_i = \Psi_{e^-}.$$

Здесь материальная постоянная Ψ_{e^-} равна суммарному заряду системы в единицах заряда электрона, взятого с обратным знаком, т. е.

$$\Psi_{e^-} = -\frac{Q}{q_{e^-}},$$

где Q — электростатический заряд системы; q_{e^-} — заряд единичного электрона (со знаком).

Так как суммарный заряд термодинамической системы равен нулю, то материальная постоянная $\Psi_{e^-} = 0$. Тогда (15.183) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{Kc} \alpha_{e^-i} n_i = 0$$

и называется уравнением *квазинейтральности*.

Рассмотрим пример, в котором $Kx = 3$, $Kc = 7$.

Матрица $\|\alpha_{ji}\|$ принимает вид, показанный в табл. 15.2, и обведена двойной рамкой. В пустых клетках матрицы подразумеваются нули. Принятые материальные постоянные приведены в последней колонке таблицы.

Таблица 15.2

i			1	2	3	4	5	6	7	Ψ_j
Символ вещества			e^-	C	O	CO_2^+	CO	C_3O_2	C(т)	
j	1	e^-	1			-1				Ψ_1
	2	C		1		1	1	3	1	Ψ_2
	3	O			1	2	1	2		Ψ_3
n_i			n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	

Уравнения материального баланса (15.183) легко получаются почленным перемножением элементов строк матрицы $\|\alpha_{ji}\|$ и последней строки табл. 15.2:

$$n_1 - n_4 = \Psi_1;$$

$$n_2 + n_4 + n_5 + 3n_6 + n_7 = \Psi_2;$$

$$n_3 + 2n_4 + n_5 + 2n_6 = \Psi_3.$$

В ряде практических задач бывает удобно выполнить переориентацию химического состава на другой базисный набор частиц.

Тогда вместо (15.184), (15.185) имеем

$$B_i = \sum_{u=1}^{\kappa x} \beta_{ui} B_u, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa c, \quad (15.186)$$

$$\left\| \begin{array}{ccc} \beta_{1,1} \dots & \beta_{1,i} \dots & \beta_{1,\kappa c} \\ \dots & \dots & \dots \\ \beta_{u,1} \dots & \beta_{u,i} \dots & \beta_{u,\kappa c} \\ \dots & \dots & \dots \\ \beta_{\kappa x,1} \dots & \beta_{\kappa x,i} \dots & \beta_{\kappa x,\kappa c} \end{array} \right\| = \|\beta_{ui}\|.$$

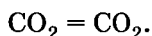
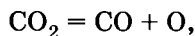
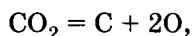
Здесь B_u — u -я базисная частица; β_{ui} — число частиц вида B_u , содержащихся в i -м веществе. Очевидно, что набор базисных частиц из атомов A_j является частным случаем набора B_u . Базисные частицы в свободном виде могут и не содержаться, т. е. не быть в списке составляющих.

Форма уравнений при переходе к другому базису не изменяется. Для отличия уравнений, записанных относительно нового базиса, вместо α_{ji} , ψ_j , j можно писать β_{ui} , Ψ'_u , u . Тогда вместо (15.183) получаем

$$\sum_i \beta_{ui} \cdot n_i = \Psi'_u, \quad u = 1, 2, \dots, \kappa x.$$

Базисные частицы (в зависимости от используемого метода) могут присутствовать или отсутствовать в списке веществ системы.

Пусть, например, в сосуде находится чистый углекислый газ. Тогда его химический состав можно в соответствии с (15.186) представить, например, следующими способами:



В последнем случае сам CO_2 является базисной частицей. Из этих примеров также видно, что в общем случае число частиц в разных базисах может быть различным.

Каждый столбец в матрицах $\|\alpha_{ji}\|$, $\|\beta_{ui}\|$ может пониматься как вектор относительно соответствующего базиса. Матрица $\|\beta_{ui}\|$ может быть получена из $\|\alpha_{ji}\|$ путем перевода векторов из

одного базиса в другой. Пусть $\|\alpha_{ju}\|$ квадратная матрица размером $\kappa c \times \kappa x$, образованная из столбцов матрицы $\|\alpha_{ji}\|$, соответствующих частицам нового базиса. Тогда

$$\|\beta_{ui}\| = \|\alpha_{ju}\|^{-1} \cdot \|\alpha_{ji}\|, \quad (15.187)$$

где $\|\alpha_{ju}\|^{-1}$ — обратная матрица.

Набор базисных частиц должен быть линейно независимым, т. е. ни одна из частиц не является комбинацией других из этого же базиса.

Число молей Ψ'_u частиц нового базиса, содержащихся во всех соединениях системы, находится так:

$$\begin{aligned} \Psi'_u &= \sum_{i=1}^{\kappa c} \beta_{ui} n_i = \sum_{i=1}^{\kappa c} \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} \beta_{uj} n_i = \\ &= \sum_{j=1}^{\kappa x} \beta_{uj} \sum_{i=1}^{\kappa c} \alpha_{ji} n_i = \sum_{j=1}^{\kappa x} \beta_{uj} \Psi_j, \end{aligned} \quad (15.188)$$

где β_{ui} — коэффициенты матрицы перехода $\|\beta_{ui}\| = \|\alpha_{ju}\|^{-1}$.

Вместо (15.188) можно теперь записать

$$\vec{\Psi}' = \|\alpha_{ju}\|^{-1} \vec{\Psi}.$$

Как видно, переход от $\vec{\Psi}$ к $\vec{\Psi}'$ производится с помощью той же матрицы, что и от $\|\alpha_{ji}\|$ к $\|\beta_{ui}\|$. Поэтому, если к матрице $\|\alpha_{ji}\|$ приписать в качестве столбца набор $\vec{\Psi}$, то числа молей $\vec{\Psi}'$ будут вычислены по (15.187) одновременно с $\|\beta_{ui}\|$.

Уравнения химического равновесия могут быть получены из условия равенства нулю химического сродства для всех реакций, протекающих в системе. Вместо химического сродства может также использоваться закон действующих масс в виде (15.83) и (15.89). В качестве основных реакций удобно использовать реакции распада веществ, входящих в термодинамическую систему, на атомы.

Тогда для i -го вещества:

$$B_i = \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} A_j \quad (15.189)$$

условие равновесия запишется в виде

$$A_i = - \sum_i v_i \hat{G}_i = 0$$

или

$$\hat{G}_i - \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} \lambda_j = 0, \quad (15.190)$$

где $\hat{G}_i$ — молярная свободная энергия Гиббса i -го вещества; λ_j — молярная свободная энергия Гиббса атомов j -го химического элемента, которая наряду с составом включается в список искомых величин.

Для многофазной системы можно записать общие выражения (15.58), пригодные и для газа, и для конденсата:

$$\hat{G}_i = \hat{G}_i^\theta + \hat{R}T \ln x_i. \quad (15.191)$$

Для газа эта формула принимает вид

$$\hat{G}_i^\theta = \hat{G}_i^0 + \hat{R}T \ln \tilde{p},$$

а для конденсата имеем

$$\hat{G}_i^\theta = \hat{G}_i^0.$$

После подстановки в (15.190) молярной свободной энергии Гиббса по (15.191) получим

$$\hat{G}_i^\theta + \hat{R}T \ln x_i - \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} \lambda_j = 0 \quad (15.192)$$

или, введя обозначения безразмерных величин $\hat{G}_i^\theta$ и $\tilde{\lambda}_j$:

$$\hat{G}_i^\theta = \frac{\hat{G}_i^\theta}{\hat{R}T}; \quad \tilde{\lambda}_j = \frac{\lambda_j}{\hat{R}T},$$

получим окончательный вид уравнений химического равновесия в безразмерном виде

$$\ln x_i = -\hat{G}_i^\theta + \sum_{j=1}^{\kappa x} \alpha_{ji} \tilde{\lambda}_j. \quad (15.193)$$

Таким образом, СУХР-1 (15.129) при наличии в системе многих химических реакций имеет окончательный вид для уравнений нормировки $\kappa\phi$, уравнений материального баланса κx , уравнений химического равновесия κc :

$$\begin{aligned} \sum_{i(\varphi)} x_i &= 1, \quad \varphi = 1, 2, \dots, \kappa\phi; \\ \sum_{i=1}^{\kappa c} \alpha_{ji} n_i &= \Psi_j, \quad j = 1, 2, \dots, \kappa x; \\ \ln x_i &= -\hat{G}_i^\theta + \sum_j \alpha_{ji} \tilde{\lambda}_j, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa c. \end{aligned} \quad (15.194)$$

В подобной постановке число неизвестных:

- мольных долей составляющих $x_1, x_2, \dots, x_{kc}$;
- количеств веществ (чисел молей) в каждой фазе $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots, \bar{n}_{kf}$;
- мольных безразмерных свободных энергий Гиббса атомов $\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \dots, \tilde{\lambda}_{kx}$,

полностью соответствует числу записанных уравнений ($kc + kf + kx$).

Рассмотрим пример расчета состава веществ для термодинамической системы с произвольным числом химических реакций.

Пусть набор величин α_{ji} образует матрицу размером $kx \cdot kc$, где $kx = 3, kc = 7$

i			1	2	3	4	5	6	7	$= \ \alpha_{ji}\ $	ψ_j	$\tilde{\lambda}_j$
Символ вещества			e^-	C	O	CO_2^+	CO	C_3O_2	C(т)		ψ_j	$\tilde{\lambda}_j$
j	1	e^-	1	0	0	-1	0	0	0		ψ_1	$\tilde{\lambda}_1$
	2	C	0	1	0	1	1	3	1		ψ_2	$\tilde{\lambda}_2$
	3	O	0	0	1	2	1	2	0		ψ_3	$\tilde{\lambda}_3$
n_i			n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	$x_i = n_i / \bar{n}_{q(i)}$		
$\bar{n}_q$			$\bar{n}_1$						$\bar{n}_2$			

Система уравнений химического равновесия СУХР-1 для рассматриваемого примера включает:

- уравнения нормировки

$$\begin{cases} n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 = \bar{n}_1 \text{ (для газа),} \\ n_7 = \bar{n}_2 \text{ (для конденсата);} \end{cases}$$

- уравнения материального баланса

$$\begin{cases} n_1 - n_4 = \psi_1 = 0 \text{ (для электрона),} \\ n_2 + n_4 + n_5 + 3n_6 + n_7 = \psi_2 \text{ (для углерода),} \\ n_3 + 2n_4 + n_5 + 2n_6 = \psi_3 \text{ (для кислорода);} \end{cases}$$

● уравнения химического равновесия

$$\begin{cases} \ln x_1 = -\tilde{G}_1^g + \tilde{\lambda}_1, \\ \ln x_2 = -\tilde{G}_2^g + \tilde{\lambda}_2, \\ \ln x_3 = -\tilde{G}_3^g + \tilde{\lambda}_3, \\ \ln x_4 = -\tilde{G}_4^g - \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_2 + 2\tilde{\lambda}_3, \\ \ln x_5 = -\tilde{G}_5^g + \tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_3, \\ \ln x_6 = -\tilde{G}_6^g + 3\tilde{\lambda}_2 + 2\tilde{\lambda}_3, \\ \ln x_7 = -\tilde{G}_7^g + \tilde{\lambda}_2. \end{cases}$$

Неизвестными величинами являются $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7; \bar{n}_1, \bar{n}_2; \tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \tilde{\lambda}_3$.

Таким образом, имеются 12 неизвестных величин и 12 уравнений, входящих в СУХР-1 для данного примера. Если углерод находится в чистой фазе ($x_7 = 1$), то $\ln x_7 = 0$ и $\tilde{G}_7^g = \tilde{\lambda}_2$.

ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

1. Рассчитать с помощью термодинамических таблиц полную энтальпию $\hat{H}_T^0$ оксида углерода СО при температуре $T = 1000$ К для систем отсчета энтальпий $T_0 = 0$ К и $T_0 = 298,15$ К.

Решение.

- ✓ Для полной энтальпии вещества имеем

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{T_0}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_{T_0}^0),$$

$$\text{для } T_0 = 0 \text{ К} \quad \hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0),$$

$$\text{для } T_0 = 298,15 \text{ К} \quad \hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) - (\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0).$$

- ✓ Из термодинамических таблиц для СО находим $\Delta_f \hat{H}_0^0 = -113\,812$ Дж/моль, $\Delta_f \hat{H}_{298}^0 = -110\,530$ Дж/моль, $\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0 = 8671$ Дж/моль, $\hat{H}_{1000}^0 - \hat{H}_0^0 = 30\,358$ Дж/моль.

- ✓ После подстановки в формулы получаем:

$$\begin{aligned} \text{для } T_0 = 0 \text{ К} \quad \hat{H}_{1000}^0 &= -113\,812 + 30\,358 = \\ &= -83\,454 \text{ Дж/моль,} \end{aligned}$$

для $T_0 = 298,15 \text{ К}$ $\hat{H}_{1000}^0 = -110\,530 + 30\,358 - 8671 = -88\,843 \text{ Дж/моль.}$

Как видно, полная энтальпия зависит от системы отсчета.

2. Для $p = p^0$ и $T = 6000 \text{ К}$ с помощью термодинамических таблиц найти $\hat{H}^0$, $\hat{U}^0$, $\hat{F}^0$, $\hat{G}^0$, $\hat{C}_p^0$, $\hat{S}^0$, $\hat{\Phi}^0$ молекулярного азота N_2 для двух случаев начальной температуры $T_0 = 0 \text{ К}$ и $T_0 = 298,15 \text{ К}$.

Решение.

- ✓ Для искоемых функций имеем следующие соотношения:
для $T_0 = 0 \text{ К}$ полная энтальпия

$$\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0),$$

для $T_0 = 298,15 \text{ К}$ $\hat{H}_T^0 = \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) - (\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0),$

$$\hat{U}_T^0 = \hat{H}_T^0 - \hat{R}T; \quad \hat{F}_T^0 = \hat{U}_T^0 - T\hat{S}_T^0; \quad \hat{G}_T^0 = \hat{H}_T^0 - T\hat{S}_T^0.$$

- ✓ Из справочника для $T = 6000 \text{ К}$ находим

$$\hat{C}_p^0 = 38,405 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Phi^0 = 257,118 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad \hat{S}_T^0 = 292,882 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$(\hat{H}_{6000}^0 - \hat{H}_0^0) = 214,582 \text{ кДж/моль},$$

$$(\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0) = 8,670 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f \hat{H}_0^0 = 0, \quad \Delta_f \hat{H}_{298}^0 = 0.$$

- ✓ Результаты записываем в таблицу.

T_0	$\hat{C}_p^0$	$\hat{\Phi}_T^0$	$\hat{S}_T^0$	$\hat{H}_T^0$	$\hat{U}_T^0$	$\hat{F}_T^0$	$\hat{G}_T^0$
К	Дж/(моль · К)			Дж/моль			
0	38,405	257,118	292,882	214 582	164 698	-1 592 594	-1 542 710
298,15	38,405	257,118	292,882	205 912	156 028	-1 601 264	-1 551 380

$$\hat{R}T = 8,314 \cdot 6000 = 49\,884 \text{ Дж/моль},$$

$$T\hat{S}_T^0 = 6000 \cdot 292,882 = 1\,757\,292 \text{ Дж/моль}.$$

✓ Вычислим приведенную энергию Гиббса $\hat{\Phi}_T^0$ по формуле

$$\hat{\Phi}_T^0 = -\frac{\hat{G}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T}$$

и сравним с табличным значением $\hat{\Phi}_{\text{таб}}^0$:

для $T_0 = 0 \text{ К}$ $\hat{H}_0^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_0^0 - \hat{H}_0^0) = 0;$

$$\hat{\Phi}_{\text{таб}}^0 = -\frac{-1\,542\,710 - 0}{6000} = 257,118 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

для $T_0 = 298,15 \text{ К}$ $\hat{H}_0^0 = \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_0^0 - \hat{H}_0^0) - (\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0) =$
 $= 0 + 0 - 8670 = -8670 \text{ Дж/моль},$

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{\text{таб}}^0 &= -\frac{-1\,551\,380 - (-8670)}{6000} = \\ &= \frac{1\,542\,710}{6000} = 257,118 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

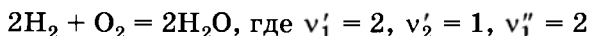
Выводы:

- расчетные и табличные значения $\hat{\Phi}_T^0$ совпадают;
- $\hat{\Phi}_T^0$ не зависит от выбора температуры T_0 начала отсчета энтальпии.

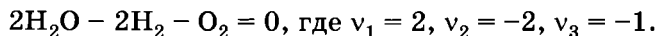
3. Рассчитать тепловой эффект Q_V при постоянном объеме химической реакции сгорания водорода H_2 при $T = 6000 \text{ К}$.

Решение.

✓ Записываем уравнение химической реакции сгорания H_2 :



или в виде



Сумма стехиометрических коэффициентов этой реакции

$$(\sum \nu_i)_{\text{газ}} = 2 - 2 - 1 = -1, \text{ т. е. } (\sum \nu_i)_{\text{газ}} < 0.$$

✓ Тепловой эффект Q_V определяется по формуле

$$Q_V = Q_p - \hat{R}T (\sum \nu_i)_{\text{газ}},$$

где $\hat{R} = 8,31441 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ — молярная газовая постоянная, одинаковая для всех газов.

- ✓ Тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = \sum \nu_i'' \hat{H}_i^{0''} - \sum \nu_i' \hat{H}_i^{0'} = 2 \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \hat{H}_{\text{H}_2}^0 - \hat{H}_{\text{O}_2}^0.$$

- ✓ Молярные энтальпии веществ в этой формуле определяются из таблиц индивидуальных веществ:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) = \\ &= -238\,913 + 322\,103 = 83\,190 \text{ Дж/моль}, \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{\text{H}_2}^0 = 0 + 216\,728 \text{ Дж/моль}, \quad \hat{H}_{\text{O}_2}^0 = 0 + 233\,529 \text{ Дж/моль}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} Q_p &= 2 \cdot 83\,190 - 2 \cdot 216\,728 - 233\,529 = \\ &= -500\,695 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

- ✓ Тепловой эффект при постоянном объеме этой реакции

$$\begin{aligned} Q_V &= Q_p - \hat{R}T (\sum \nu_i)_{\text{газ}} = \\ &= -500\,695 - 8,31441 \cdot 6000(-1) = -450\,808 \text{ Дж/моль}, \end{aligned}$$

т. е. $Q_V > Q_p$ для этой химической реакции.

4. Подсчитать температуру продуктов адиабатного сгорания $T_{\text{ад}}$ стехиометрической смеси газообразного водорода и кислорода, имеющих начальную температуру 298,15 К, в предположении, что реакция идет до конца.

Сгорание происходит при $p = p^0 = \text{const}$.

Реакция имеет вид $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Решение.

- ✓ Энтальпия смеси $H_{\text{см}}$ при адиабатном сгорании и $p = \text{const}$ от начала до конца процесса остается неизменной. Это следует из первого закона термодинамики $\delta Q = dH - V dp$ для адиабатно-изобарного процесса ($\delta Q = 0$, $dp = 0$). Следовательно, $dH = 0$, $H = \text{const}$, т. е. $H_{\text{нач}}(298) = H_{\text{кон}}(T_{\text{ад}})$.

- ✓ В начале процесса в смеси находятся только H_2 и O_2 , в конце — только H_2O (так как реакция идет до конца). Следовательно, можно записать

$$\hat{H}_{\text{нач}} = \hat{H}_{\text{H}_2}(298) + \frac{1}{2} \hat{H}_{\text{O}_2}(298) = 0,$$

$$\hat{H}_{\text{кон}} = \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{ад}}).$$

✓ Отсюда следует уравнение $\hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{ад}}) = 0$. Его можно решить графически, построив зависимость $\hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T)$.

Из справочника индивидуальных свойств для H_2O имеем

$$\Delta_f \hat{H}_{298}^0 = -241\,814 \text{ Дж/моль},$$

$$\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0 = 9908 \text{ Дж/моль},$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T) &= \Delta_f \hat{H}_{298}^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) - (\hat{H}_{298}^0 - \hat{H}_0^0) = \\ &= -241\,814 - 9908 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0) = -2\,517\,222 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0). \end{aligned}$$

✓ Результаты сведены в таблицу.

$T, \text{ К}$	$\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0, \text{ Дж/моль}$	$\hat{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T), \text{ Дж/моль}$
1000	35 971	-215 751
2000	82 970	-168 752
3000	137 697	-114 025
4000	196 680	-55 042
5000	258 298	6576
6000	322 103	70 381

Решение показывает, что $T_{\text{ад}} \approx 4900 \text{ К}$, хотя на самом деле $T_{\text{ад}}$, по-видимому, будет меньше, так как реакция при высокой температуре проходит не до конца.

5. Для $p = p^0$ и $T = 6000 \text{ К}$ с помощью коэффициентов аппроксимации φ_n приведенной энергии Гиббса рассчитать $\hat{C}_p^0, \Phi^0, \hat{S}^0, (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0)$ молекулярного азота N_2 и сопоставить их с табличными значениями. Найти абсолютную и относительную погрешность аппроксимации.

Решение.

✓ Имеем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}^0(T) &= \varphi \ln x + \sum_{n=-2}^{n=+3} \varphi_n x^n = \\ &= \varphi \ln x + \frac{\varphi_{-2}}{x^2} + \frac{\varphi_{-1}}{x} + \varphi_0 + \varphi_1 x + \varphi_2 x^2 + \varphi_3 x^3, \end{aligned}$$

где $x = T \cdot 10^{-4} \text{ К}$,

$$\frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T} = \varphi + \sum_{n=-2}^{n=+3} n\varphi_n x^n = \varphi - 2\frac{\varphi_{-2}}{x^2} - \frac{\varphi_{-1}}{x} + \varphi_1 x + 2\varphi_2 x^2 + 3\varphi_3 x^3,$$

$$\hat{C}_p = \varphi + \sum_{n=-2}^{n=+3} n(n+1)\varphi_n x^n = \varphi + 2\frac{\varphi_{-2}}{x^2} + 2\varphi_1 x + 6\varphi_2 x^2 + 12\varphi_3 x^3.$$

✓ Энтропию находим в результате следующих преобразований:

$$\hat{\Phi}_T^0 = -\frac{\hat{G}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T} = -\frac{\hat{H}_T^0 - T\hat{S}_0 - \hat{H}_0^0}{T} = -\frac{TS^0 + (H_T^0 - H_0^0)}{T},$$

или

$$\hat{\Phi}_T^0 = \hat{S}_T^0 - \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T},$$

$$\text{откуда } \hat{S}_T^0 = \hat{\Phi}_T^0 + \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T}.$$

✓ Из таблиц индивидуальных свойств для N_2 выписываем коэффициенты аппроксимации

$$\begin{aligned} \varphi &= 28,3130, & \varphi_{-2} &= -0,0030770, \\ \varphi_{-1} &= 0,15456, & \varphi_0 &= -258,8513, \\ \varphi_1 &= 32,8162, & \varphi_2 &= -26,816, & \varphi_3 &= 11,319, \\ x &= 6000 \cdot 10^{-4} = 0,6. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{6000}^0 &= 28,3130 \ln 0,6 - \frac{0,0030770}{0,6^2} + \frac{0,15456}{0,6} + \\ &+ 258,8513 + 32,8162 \cdot 0,6 - 26,816 \cdot 0,6^2 + 11,319 \cdot 0,6^3 = \\ &= 257,118 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

✓ Табличное значение $\hat{\Phi}_{6000, \text{таб}}^0 = 257,118 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К})$.

✓ Погрешность $\Delta_\Phi = \hat{\Phi}_{\text{таб}}^0 - \hat{\Phi} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0}{T} &= 28,3130 - 2\frac{-0,0030770}{0,6^2} - \frac{0,15456}{0,6} + 32,8162 \cdot 0,6 + \\ &+ 2(-26,816) \cdot 0,6^2 + 3 \cdot 11,319 \cdot 0,6^3 = 35,799406 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{6000}^0 - \hat{H}_0^0 = 35,799406 \cdot 6000 = 214\,376 \text{ Дж/моль}.$$

✓ Табличное значение $(\hat{H}_{6000}^0 - \hat{H}_0^0)_{\text{таб}} = 214\,582 \text{ Дж/моль}.$

✓ Абсолютная погрешность $\Delta_H = (\hat{H}_{6000}^0 - \hat{H}_0^0)_{\text{таб}} - (\hat{H}_{6000}^0 - \hat{H}_0^0)_{\text{ан}} = 154 \text{ Дж/моль}$.

✓ Относительная погрешность $\xi = 154/214\,582 = 0,07\%$.

$$\hat{C}_p^0 = 28,3130 + 2 \frac{-0,003077}{0,6^2} + 2 \cdot 32,8162 \cdot 0,6 + \\ + 6(-26,816) \cdot 0,6^2 + 12 \cdot 11,319 \cdot 0,6^3 = 38,850 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

✓ Погрешность $\Delta_c = |\hat{C}_{p_{\text{таб}}}^0 - \hat{C}_{p_{\text{ан}}}^0| = 38,450 - 38,850 = -400 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

✓ Относительная погрешность $\xi = \frac{0,400}{38,450} = 0,0105 \approx 1\%$.

$$\hat{S}^0 = 257,118 + 35,789 = 292,907 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta_S = |S_{\text{таб}}^0 - S_{\text{ан}}^0| = |292,882 - 292,907| = 0,025 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\xi = \frac{0,025}{292,882} = 0,0085\%.$$

6. Рассчитать константу равновесия K_p при $T = 3500 \text{ К}$ для химической реакции сгорания водорода.

Решение.

✓ Записываем уравнение химической реакции:

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, где $\nu'_1 = 2$, $\nu'_2 = 1$, $\nu''_1 = 2$ — стехиометрические коэффициенты реакции.

✓ Константу равновесия K_p этой реакции рассчитываем по формуле, выраженной через константы химических реакций распада исходных веществ и продуктов реакции на атомы K_i :

$$\ln K_p = (\sum \nu_i \ln K_i)' - (\sum \nu_i \ln K_i)''.$$

Величины K_i берем из таблиц индивидуальных веществ при $T = 3500 \text{ К}$:

$$(\sum \nu_i \ln K_i)' = 2,303(\nu_{\text{H}_2} \lg K_{\text{H}_2} + \nu_{\text{O}_2} \lg K_{\text{O}_2}) = \\ = 2,303[2(-0,462) + 1 \cdot (-0,6202)] = -3,5563,$$

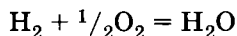
$$(\sum \nu_i \ln K_i)'' = 2,303 \cdot (\nu_{\text{H}_2\text{O}} \lg K_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ = 2,303 \cdot 2 \cdot (-1,5011) = -6,9141.$$

Тогда

$$\ln K_p = (-3,5563) - (-6,9141) = 3,3578,$$

$$K_p = e^{3,3578} = 28,726.$$

7. Написать закон действующих масс и рассчитать константу равновесия K_p химической реакции



для температуры $T = 3000 \text{ К}$ следующими способами:

- 1) с помощью энергии Гиббса $\hat{G}_i^0$;
- 2) с помощью приведенной энергии Гиббса $\hat{\Phi}_i$;
- 3) по константам распада веществ на газообразные атомы.

Решение.

- ✓ Выпишем из таблиц данные для участников реакции при $T = 3000 \text{ К}$.

Величина	Единица величины	H_2	O_2	H_2O
$\Delta_f H_0^0$	Дж/моль	0	0	-238 913
$\hat{\Phi}^0$	Дж/(моль · К)	170,376	248,804	241,084
$\hat{S}^0$	Дж/(моль · К)	202,776	284,403	286,983
$\lg K_p$	—	-1,6076	-1,8981	-3,9118

- ✓ 1-й случай

$$\ln K_p = -\frac{\sum \nu_i \hat{G}_i^0}{\hat{R}T} = \frac{1}{\hat{R}T} \left(\hat{G}_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} \hat{G}_{\text{O}_2}^0 - \hat{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right).$$

$$\hat{G}_i^0 \text{ найдем из формулы } \hat{\Phi}_i^0 = -\frac{\hat{G}_i^0 - \hat{H}_{0i}^0}{T}; \hat{G}_i^0 = \hat{H}_{0i}^0 - T\hat{\Phi}_i^0,$$

$$\text{где } \hat{H}_0^0 = \Delta_f \hat{H}_0^0, \hat{G}_{\text{H}_2}^0 = 0 - 3000 \cdot 170,376 = -511\,128 \text{ Дж/моль},$$

$$\hat{G}_{\text{O}_2}^0 = 0 - 3000 \cdot 248,804 = -746\,412 \text{ Дж/моль},$$

$$\hat{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -238\,913 - 3000 \cdot 241,084 = -962\,165 \text{ Дж/моль},$$

$$\ln K_p = \frac{-511\,128 - 0,5 \cdot 746\,412 + 962\,165}{8,31441 \cdot 3000} = 3,1203.$$

✓ 2-й случай

$$\begin{aligned}
 \ln K_p &= \frac{1}{\hat{R}} \left(\sum v_i \hat{\Phi}_i^0 - \frac{\sum v_i \hat{H}_{0i}^0}{T} \right) = \\
 &= \frac{1}{\hat{R}} \left(\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \hat{\Phi}_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \hat{\Phi}_{\text{O}_2}^0 - \frac{\hat{H}_{0\text{H}_2\text{O}}^0 - \hat{H}_{0\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \hat{H}_{0\text{O}_2}^0}{T} \right) = \\
 &= \frac{1}{8,31441} \left[241,084 - 170,376 - \frac{1}{2} 248,804 - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{3000} \left(-238\,913 - 0 - \frac{1}{2} 0 \right) \right] = 3,1203.
 \end{aligned}$$

✓ 3-й случай

$$\begin{aligned}
 \lg K_p &= -\sum v_i \lg K_i = \lg K_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{O}_2} - \lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 &= -1,6076 - \frac{1}{2} \cdot 1,8981 + 3,9118 = 1,35515, \\
 \ln K_p &= \lg K_p \ln 10 = 1,35515 \cdot 2,303 = 3,1203.
 \end{aligned}$$

8. Рассчитать степень диссоциации молекулярного азота при относительном давлении $\tilde{p} = p/p^0 = 1$, где $p^0 = 101\,325$ Па, и температуре $T = 6000$ К.

Решение.

- ✓ Записываем уравнение химической реакции распада азота N_2 на одинаковые атомы: $\text{N}_2 = 2\text{N}$ или $2\text{N} - \text{N}_2 = 0$.

- ✓ Константу равновесия реакции распада N_2 на атомы при $T = 6000$ К определяем из таблиц справочника индивидуальных веществ:

$$\lg K_p = -1,2547 \text{ и } K_p = 10^{-1,2547} = 0,0561.$$

- ✓ Степень диссоциации N_2 определяем по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4\tilde{p}}} = \sqrt{\frac{0,0561}{0,0561 + 4 \cdot 1}} = 0,1176.$$

Чем больше константа равновесия химической реакции распада, тем больше в равновесной смеси веществ, стоящих в правой части уравнения химической реакции.

9. Рассчитать степень ионизации лития (Li) при давлении $\tilde{p} = p/p^0 = 1$ и $T = 6000$ К.

Решение.

✓ Уравнение химической реакции ионизации

$\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$, или $\text{Li}^+ + e^- - \text{Li} = 0$, где $\nu_{\text{Li}^+} = 1$, $\nu_e = 1$, $\nu_{\text{Li}} = -1$.

✓ Определяем константу равновесия в соответствии с законом действующих масс. Поскольку в справочнике для индивидуальных веществ дана таблица только для химической реакции $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$, для которой $\lg K_p$ при $T = 6000$ К

$\lg K_p = 1,6014$ или $K_p = \frac{\tilde{p}_{\text{Li}}}{\tilde{p}_{\text{Li}^+} \cdot \tilde{p}_e} = 10^{1,6014} = 39,939$ (для реакции рекомбинации частиц), а для реакции ионизации лития $K_p = \frac{\tilde{p}_{\text{Li}^+} \tilde{p}_e}{\tilde{p}_{\text{Li}}} = \frac{1}{39,939} = 0,025038$.

✓ По уравнению Саха определяем степень ионизации лития:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + \tilde{p}}} = \sqrt{\frac{0,025038}{1,025038}} \approx 0,15629.$$

✓ Парциальные давления смеси:

● электронов и ионов $\tilde{p}_e = \tilde{p}_{\text{Li}^+} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \tilde{p} = 0,1353$,

● нейтральных атомов $\tilde{p}_{\text{Li}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \tilde{p} = 0,7294$.

✓ Суммарное давление в соответствии с законом Дальтона

$$\tilde{p} = \tilde{p}_e + \tilde{p}_{\text{Li}^+} + \tilde{p}_{\text{Li}} = 0,1353 + 0,1353 + 0,7294 = 1.$$

10. Рассчитать свободную энергию Гиббса газовой смеси (диоксида азота и диоксида углерода): $n_{\text{O}_2} = 5$ моль, $n_{\text{N}_2} = 3$ моль при давлении $p = 10^6$ Па и температуре $T = 2000$ К.

Решение.

✓ Определяем молярные доли смеси $x_i = n_i/n$, где $n = \sum n_i = n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 5 + 3 = 8$ моль: $x_{\text{O}_2} = 5/8$, $x_{\text{N}_2} = 3/8$, и парциальные давления компонентов смеси: $\tilde{p}_i = \tilde{p} x_i$, где $\tilde{p} = \frac{p}{101\,325} = \frac{10^6}{101\,325} = 9,869$; $\tilde{p}_{\text{O}_2} = \tilde{p} \frac{5}{8} = 6,168$; $\tilde{p}_{\text{N}_2} = \tilde{p} \frac{3}{8} = 3,701$.

✓ Определяем свободную энергию Гиббса

$$G = \sum n_i \hat{G}_i = n_{O_2} \hat{G}_{O_2} + n_{N_2} \hat{G}_{N_2},$$

где молярные значения этой функции

$$\hat{G}_i(T, p) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{p}_i,$$

а

$$\hat{G}_i^0(T) = \hat{H}_i^0(T) - T \hat{S}_i^0(T).$$

✓ Из таблиц индивидуальных веществ берем $\hat{H}_i^0(T)$, $\hat{S}_i^0(T)$.
В результате имеем

$$\hat{G}_{O_2}^0 = 67\,882 - 2000 \cdot 268,655 = -469\,428 \text{ Дж/моль},$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{O_2} &= (-469\,428) + 8,31441 \cdot 2000 \ln 6,168 = \\ &= -439\,174 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{N_2}^0 &= 64\,806 - 2000 \cdot 251,962 = \\ &= -439\,118 \text{ Дж/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{N_2} &= (-439\,118) + 8,31441 \cdot 2000 \ln 3,701 = \\ &= -417\,357 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

✓ Тогда $G = \sum n_i \hat{G}_i = 5(-439\,174) + 3(-417\,357) =$
 $= -3\,447\,940 \text{ Дж}.$

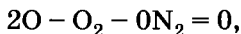
11. В сосуде при давлении $p = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 5000 \text{ К}$ находится газовая смесь из азота, молекулярного и атомарного кислорода. При этом количества входящих в нее веществ имеют следующие значения:

$$n_{N_2} = 4 \text{ моль}, n_{O_2} = 2 \text{ моль}, n_O = 0,5 \text{ моль}.$$

Определить направление протекания химической реакции $O_2 = 2O$.

Решение.

✓ Уравнение химической реакции имеет вид



где $\nu_O = 2$, $\nu_{O_2} = -1$, $\nu_{N_2} = 0$.

- ✓ Состав смеси характеризуется молярными долями

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \text{ где } \Sigma n_i = 4 + 2 + 0,5 = 6,5 \text{ моль,}$$

$$x_O = 0,0769, x_{O_2} = 0,3077, x_{N_2} = 0,6154$$

и парциальными давлениями $\tilde{p}_i = \tilde{p} \cdot x_i$, где $\tilde{p} = \frac{p}{p^0} =$
 $= \frac{2 \cdot 10^5}{101\,325} = 1,974$; $\tilde{p}_O = 0,1518$, $\tilde{p}_{O_2} = 0,6074$, $\tilde{p}_{N_2} = 1,21147$.

- ✓ Для определения направления протекания химической реакции вычисляем химическое сродство

$$A = -\Sigma \nu_i \hat{G}_i = -(2\hat{G}_O - \hat{G}_{O_2}) = \hat{G}_{O_2} - 2\hat{G}_O,$$

где молярная свободная энергия Гиббса

$$\hat{G}_i(T, p) = \hat{G}_i^0(T) + \hat{R}T \ln \tilde{p}_i,$$

$$\hat{G}_i^0(T) = \hat{H}_i^0(T) - T\hat{S}_i^0(T),$$

$$\hat{H}_{T_i}^0 = \Delta_f \hat{H}_{0i}^0 + (\hat{H}_{T_i}^0 - \hat{H}_{0i}^0).$$

- ✓ Используя таблицы индивидуальных веществ, имеем

$$\begin{aligned} \hat{G}_O^0(T) &= (246\,783 + 105\,947) - 5000 \cdot 220,468 = \\ &= -749\,620 \text{ Дж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_O(T, p) &= -749\,620 + 8,31441 \cdot 5000 \ln 0,1518 = \\ &= -827\,991 \text{ Дж/моль,} \end{aligned}$$

$$\hat{G}_{O_2}^0(T) = 190\,040 - 5000 \cdot 305,6 = -1\,337\,960 \text{ Дж/моль,}$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{O_2}(T, p) &= -1\,337\,960 + 8,31441 \cdot 5000 \ln 0,6074 = \\ &= -1\,358\,686 \text{ Дж/моль,} \end{aligned}$$

$$A = -1\,358\,686 - 2(-827\,991) = 297\,294 \text{ Дж/моль,}$$

т. е. химическая реакция идет вправо, в направлении увеличения атомарного кислорода.

- 12.** Стехиометрическая смесь водорода H_2 и кислорода O_2 с начальной температурой $T_{\text{нач}}$ адиабатно сгорает при постоянном давлении p .

Приняв, что в газе протекает только одна химическая реакция



и в смеси присутствуют лишь участники этой реакции, найти для состояния химического равновесия:

- состав и температуру газовой смеси,
- удельную энтропию S .

Решение. Состав термодинамической системы с одной химической реакцией однозначно определяется пробегом химической реакции ξ .

Для нахождения ξ и адиабатной температуры T решим систему из двух уравнений, в которую включим:

- закон действующих масс,
 - уравнение сохранения энтальпии.
- ✓ Присвоим веществам H_2 , O_2 , H_2O номера 1, 2, 3. Для количеств веществ, участвующих в реакции (1), имеем

$$n_1 = 2(1 - \xi), \quad n_2 = 1 - \xi, \quad n_3 = 2\xi. \quad (2)$$

- ✓ Суммарное количество вещества

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = 3 - \xi.$$

Для молярных долей с учетом $x_i = \frac{n_i}{n}$ ($i = 1, 2, 3$) получим

$$x_1 = \frac{2(1 - \xi)}{3 - \xi}, \quad x_2 = \frac{1 - \xi}{3 - \xi}, \quad x_3 = \frac{2\xi}{3 - \xi}. \quad (3)$$

- ✓ Для рассматриваемой реакции закон действующих масс имеет вид

$$K_p = \frac{\tilde{p}_3^2}{\tilde{p}_1^2 \tilde{p}_2}. \quad (4)$$

- ✓ С учетом соотношения $\tilde{p}_i = \tilde{p} x_i$ получаем

$$K_p \tilde{p} = \frac{\xi^2(3 - \xi)}{(1 - \xi)^3}. \quad (5)$$

- ✓ Константу равновесия можно найти через приведенную энергию Гиббса:

$$\ln K_p = \frac{1}{\tilde{R}} \left(\sum_i \nu_i \hat{\Phi}_i^0 - \frac{\sum \nu_i \hat{H}_i^0}{T} \right), \quad (6)$$

где

$$\sum v_i \hat{\Phi}_i^0 = 2\hat{\Phi}_3^0 - 2\hat{\Phi}_1^0 - \hat{\Phi}_2^0, \quad (7)$$

$$\sum v_i \hat{H}_i^0 = 2\Delta_f \hat{H}_{0_3}^0 - 2\Delta_f \hat{H}_{0_1}^0 - \Delta_f \hat{H}_{0_2}^0 \quad (8)$$

или с помощью

$$\lg K_p = -\sum_i v_i \lg K_i = 2 \lg K_1 + \lg K_2 - 2 \lg K_3, \quad (9)$$

где K_i — константа разложения i -го вещества на газообразные атомы.

Последний метод более простой для расчета.

Уравнение сохранения энтальпии получается из первого закона термодинамики:

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (10)$$

✓ При $\delta Q = dp = 0$ получаем $dH = 0$ или $H_{\text{нач}} = H$.

Здесь $H_{\text{нач}}$ — начальная энтальпия системы при температуре $T_{\text{нач}}$, H — энтальпия системы в состоянии равновесия при конечной, неизвестной температуре.

✓ Для энтальпии смеси можно записать

$$\begin{aligned} H &= \hat{H}_1^0 n_1 + \hat{H}_2^0 n_2 + \hat{H}_3^0 n_3 = \\ &= \hat{H}_1^0 2(1 - \xi) + \hat{H}_2^0 (1 - \xi) + \hat{H}_3^0 2\xi = \\ &= 2\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \xi(2\hat{H}_3^0 - 2\hat{H}_1^0 - \hat{H}_2^0) = H_{\text{лев}} + \xi Q_p, \end{aligned} \quad (11)$$

где энтальпия веществ из левой части уравнения реакции

$$H_{\text{лев}} = 2\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0, \quad (12)$$

а тепловой эффект реакции

$$Q_p = 2\hat{H}_3^0 - 2\hat{H}_1^0 - \hat{H}_2^0. \quad (13)$$

✓ Система уравнений химического равновесия и ее решение состоит из полученных выше соотношений (5) и (11), где искомыми являются T , ξ .

Из (11) имеем

$$\xi = \frac{H_{\text{нач}} - H_{\text{лев}}}{Q_p}. \quad (14)$$

✓ Для решения системы уравнений химического равновесия имеются следующие возможности:

- численно решаем систему из двух уравнений (5) и (11);
- исключаем из (5) ξ с помощью (14) и решаем численно одно уравнение относительно одной неизвестной — температуры T ;
- уравнение из предыдущего пункта решаем графически.
- С учетом того что графическое решение более простое, перепишем (5) в виде

$$\lg(K_p \tilde{p}) = \lg \left[\frac{\xi^2(3 - \xi)}{(1 - \xi)^3} \right]. \quad (15)$$

✓ Введем обозначения:

$$f_1 = \lg(K_p \tilde{p}), \quad (16)$$

$$f_2 = \lg \left[\frac{\xi^2(3 - \xi)}{(1 - \xi)^3} \right]. \quad (17)$$

✓ Тогда вместо (15) имеем

$$f_1 = f_2. \quad (18)$$

Здесь f_2 — функция температуры, поскольку $\xi(T)$ определена выражением (14).

✓ Если теперь построить графики f_1 и f_2 , то точка их пересечения и будет соответствовать искомому решению. Рационально строить эти функции в зависимости от $1/T$. Как отмечалось в разд. 15.7.4, это связано с тем, что $\lg K_p$, а значит, и f_1 является практически линейной функцией от аргумента $1/T$.

Прежде чем рассчитывать конкретные варианты, подготовим данные и проделаем некоторые вычисления, не зависящие от конкретных значений $\tilde{p}$ и $H_{\text{нач}}$.

Для расчетов используем полученные выше соотношения, а свойства веществ возьмем из справочника под редакцией В. П. Глушко.

✓ Значения энтальпий образований реагентов при $T_0 = 0 \text{ К}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер п/п	Вещество	$\Delta_f \hat{H}_0^0$, Дж/моль
1	H ₂	0
2	O ₂	0
3	H ₂ O	-238 913

✓ Полная молярная энтальпия отдельного вещества

$$\hat{H}^0(T) = \Delta_f \hat{H}_0^0 + (\hat{H}_T - \hat{H}_0^0). \quad (19)$$

✓ В табл. 2 и 3 приведены некоторые данные и результаты расчетов.

Таблица 2

ξ	f_2	ξ	f_2
0,01	-3,511	0,60	1,1303
0,05	-2,065	0,70	1,6206
0,10	-1,400	0,80	2,2455
0,20	-0,6601	0,90	3,2307
0,30	-0,1497	0,95	4,1703
0,40	0,2846	0,99	6,2945
0,50	0,6990		

Таблица 3

Номер п/п	Веще- ство	Величина	Температура T, К					
			2500	3000	3500	4000	4500	5000
1	H ₂	$\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0$	78 962	97 201	116 007	135 314	155 082	175 280
		$\hat{H}_T^0$	78 962	97 201	116 007	135 314	155 082	175 280
		$\lg K_p$	-3,2035	-1,6076	-0,4620	0,4004	1,0730	1,6121

Окончание табл. 3

Номер п/п	Веще- ство	Величина	Температура T , К					
			2500	3000	3500	4000	4500	5000
2	O_2	$\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0$	87 063	106 797	127 025	147 680	168 700	190 040
		$\hat{H}_T^0$	87 063	106 797	127 025	147 680	168 700	190 040
		$\lg K_p$	-3,6837	-1,8981	-0,6202	0,3395	1,0866	1,6846
3	H_2O	$\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0$	109 629	137 697	166 799	196 680	227 194	258 298
		$\hat{H}_T^0$	-129 284	-101 216	-72 114	-42 233	-11 719	19 385
		$\lg K_p$	-7,2774	-3,9118	-1,5011	0,3104	1,7211	2,8506
Для реакции		$\lg K_p$	4,4641	2,7103	1,458	0,5195	-0,2096	-0,7924
		$1/T$	$4,000 \times 10^{-4}$	$3,333 \times 10^{-4}$	$2,857 \times 10^{-4}$	$2,500 \times 10^{-4}$	$2,222 \times 10^{-4}$	$2,000 \times 10^{-4}$
		$H_{\text{лев}}$	244 987	301 199	359 039	418 308	478 864	540 600
		Q_p	-503 555	-503 631	-503 267	-502 774	-502 302	-501 830

✓ Для $\tilde{p} = 1$, $T_0 = 298,15$ К имеем $\hat{H}_{298} = 0$, $f_1 = \lg K_p$,
 $f_2 = \lg \frac{\xi^2(3-\xi)}{(1-\xi)^3}$, $\xi = -\frac{H_{\text{лев}}}{Q_p}$.

✓ Результаты итоговых расчетов по этим формулам приведены в табл. 4.

Таблица 4

Величина	T , К					
	2500	3000	3500	4000	4500	5000
f_1	4,4641	2,7103	1,458	0,5195	-0,2096	-0,7924
ξ	0,4865	0,5981	0,7134	0,8320	0,9533	1,0009
f_2	0,6428	1,1215	1,6941	2,5004	4,2627	—
$1/T$	$4,000 \times 10^{-4}$	$3,333 \times 10^{-4}$	$2,857 \times 10^{-4}$	$2,500 \times 10^{-4}$	$2,222 \times 10^{-4}$	$2,000 \times 10^{-4}$

В точке пересечения имеем $1/T = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ К}$, откуда

$$T = 3440 \text{ К}.$$

Для точки пересечения $f_2 = 1,57$ $\xi = 0,69$.

✓ Для состава находим

$$n_1 = 2(1 - \xi) = 2(1 - 0,69) = 0,62 \text{ моль},$$

$$n_2 = 1 - \xi = 1 - 0,69 = 0,31 \text{ моль},$$

$$n_3 = 2\xi = 2 \cdot 0,69 = 1,38 \text{ моль}, n = 3 - \xi = 2,31 \text{ моль},$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{0,62}{2,31} = 0,261,$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{0,31}{2,31} = 0,130,$$

$$x_3 = \frac{n_3}{n} = \frac{1,38}{2,31} = 0,609.$$

✓ Энтропия системы

$$S = \sum_{i=1}^3 n_i(\hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln \tilde{p}_i) = \sum_{i=1}^3 n_i(\hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln \tilde{p} - \hat{R} \ln x_i).$$

✓ С учетом $\tilde{p} = 1$ получаем

$$S = \sum_{i=1}^3 n_i(\hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln x_i).$$

✓ Из справочника для $\hat{S}^0$ имеем данные, приведенные в табл. 5.

Таблица 5

Номер п/п	Вещество	Энтропия $\hat{S}^0$, Дж/(моль · К)		
		$T = 3000 \text{ К}$	$T = 3500 \text{ К}$	$T = 3440 \text{ К}$
1	H ₂	202,776	208,573	207,877
2	O ₂	284,403	290,638	289,890
3	H ₂ O	286,983	295,952	294,876

✓ Последняя колонка в этой таблице найдена линейной интерполяцией по формуле

$$\frac{S - S_1}{S_2 - S_1} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1},$$

откуда

$$S = S_1 + (S_2 - S_1) \frac{3440 - 3000}{3500 - 3000} = S_1 + (S_2 - S_1) 0,88,$$

$$\begin{aligned} S = \sum_{i=1}^3 n_i (\hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln x_i) &= 0,6(207,877 - 8,314 \ln 0,261) + \\ &+ 0,3(289,890 - 8,314 \ln 0,130) + \\ &+ 1,4(294,876 - 8,314 \ln 0,609) = 642,08 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

- 13.** Произвести термодинамический расчет ЖРД, работающего на высоте 5 км, для относительного давления в камере сгорания $\tilde{p}_{\text{к.с}} = \frac{p_{\text{к.с}}}{p_0} = 110$ при следующем составе исходных газообразных компонентов топлива: горючее — метан CH_4 , окислитель — смесь кислорода и азота с молярными долями $x_{\text{O}_2} = 0,31$ и $x_{\text{N}_2} = 0,69$ при начальной температуре компонентов топлива на входе в камеру сгорания $T = 298,15 \text{ К}$ и коэффициентом избытка окислителя $\alpha_{\text{ок}} = 0,92$.

В расчетах принять секундный расход топлива $\dot{m}_\tau = 0,35 \text{ кг/с}$.

Решение. Задачей термодинамического расчета ракетного двигателя в условиях термодинамического равновесия реагирующих систем в характерных сечениях двигателя является определение химического состава продуктов сгорания, интегральные и дифференциальные свойства системы в этих сечениях ЖРД.

Теоретические аспекты решения данной задачи подробно изложены в разд. 15.8.2.

Обозначим сечения двигателя следующим образом:

2—2 — вход в камеру сгорания,

3—3 — конец камеры сгорания,

4—4 — срез сопла.

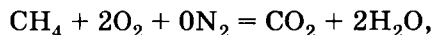
Параметры двигателя в сечениях однозначно характеризуют рассматриваемые случаи установления равновесия системы и полностью определяют ее термодинамическое состояние. Необ-

ходимо иметь в виду, что химический состав продуктов сгорания в условиях равновесия определяется исходным элементарным составом топлива и не зависит от пути процесса, по которому было достигнуто то или иное термодинамическое состояние. Поэтому для определения характерных параметров процесса достаточно знать только параметры в начальной и в конечной точках процесса. При этом детальным сведениям о геометрии и конструкции элементов двигателя не требуется. Результаты термодинамического расчета и определения интегральных и дифференциальных параметров позволяют рассчитать тягу двигателя $P = \dot{m}_t w_c$ и число Маха на срезе сопла, а также скорость истечения рабочего тела из сопла, которая равна на расчетном режиме работы сопла удельному импульсу тяги $I_y = w_c$.

Решение.

■ Начинаем с определения соотношения компонентов топлива.

✓ Для определения состава системы при химической реакции сгорания топлива записывается уравнение химической реакции



$$v'_{\text{CH}_4} = 1, v'_{\text{O}_2} = 2, v'_{\text{N}_2} = 0, v''_{\text{CO}_2} = 1, v''_{\text{H}_2\text{O}} = 2,$$

или $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - 2\text{O}_2 - 0\text{N}_2 = 0$,

$$v_{\text{CO}_2} = 1, v_{\text{H}_2\text{O}} = 2, v_{\text{CH}_4} = -1, v_{\text{O}_2} = -2, v_{\text{N}_2} = 0,$$

✓ Азот не участвует в реакции, но его присутствие влияет на ход реакции. Он включен в уравнение химической реакции формально со стехиометрическим коэффициентом $v_{\text{N}_2} = 0$.

✓ Задаемся произвольным числом молей кислорода, например: $n_{\text{O}_2} = 1$ моль.

✓ Определяем число молей азота, который впрыскивается через форсунки в камеру сгорания ЖРД в смеси с кислородом при заданных молярных долях x_{O_2} и x_{N_2} :

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{x_{\text{N}_2}}{x_{\text{O}_2}}.$$

При $x_{\text{O}_2} = 0,31$, $x_{\text{N}_2} = 0,69$ и $n_{\text{O}_2} = 1$, $n_{\text{N}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{0,69}{0,31} = 2,225806$ моль.

✓ Определяем число молей горючего. Обычно в ЖРД используется ракетное топливо с недостатком окислителя по сравнению со стехиометрическим составом. Это отличие стехиометрического соотношения компонентов от фактического характеризуется коэффициентом избытка окислителя $\alpha_{\text{ок}} = \frac{n_{\text{ок ф}}}{n_{\text{ок}}}$.

Тогда для горючего

$$n_{\text{гор}} = \frac{n_{\text{O}_2} v_{\text{гор}}}{\alpha_{\text{ок}} v_{\text{O}_2}} = \frac{1}{0,92} \frac{(-1)}{(-2)} = 0,543478 \text{ моль.}$$

✓ Определяем число молей смеси газов исходного состава, которое впрыскивается в камеру сгорания через форсунки:

$$n = n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{гор}} = 1 + 2,225806 + 0,543478 = 3,769284 \text{ моль.}$$

✓ Определяем молярные доли смеси: $x_i = \frac{n_i}{n}$.

✓ Определяем массу смеси газов $m = \sum m_i$, где $m_i = n_i \hat{m}_i$.

✓ Определяем массовые доли смеси газов $\omega_i = m_i/m$.

■ Приступаем к расчету интегральных параметров в сечении 2—2 камеры сгорания ЖРД.

✓ Определяем объем смеси газов $V = \frac{n \hat{R} T}{p}$, где $\hat{R} = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — молярная газовая постоянная; температура в сечении 2—2 задана; $T_2 = 298,15 \text{ К}$; давление в камере сгорания $p = \tilde{p}_{\text{кс}} p^0$, $p^0 = 101\,325 \text{ Па}$; $\tilde{p}_{\text{кс}}$ — заданная величина.

✓ Определяем плотность смеси газов

$$\rho = m/V.$$

✓ Определяем удельную газовую постоянную смеси газов

$$R = \hat{R}/\hat{m}.$$

✓ Определяем энтальпию смеси индивидуальных веществ $H = \sum n_i \hat{H}_i$, где $\hat{H}_i$ — молярная энтальпия i -го вещества, $\hat{H}_i = \Delta_f \hat{H}_i^0 + (\hat{H}_T^0 - \hat{H}_0^0)$.

✓ Определяем энтропию смеси газов $S = \sum n_i \hat{S}_i$, где $\hat{S}_i = \hat{S}_i^0 - \hat{R} \ln \tilde{p}_i$.

■ Рассчитываем дифференциальные свойства системы в сечении 2—2 камеры сгорания ЖРД.

✓ Определяем изобарную теплоемкость смеси газа $C_p = \sum_{i=1}^{кс} n_i \hat{C}_{pi}^0$, где $\hat{C}_{pi}^0$ — молярная изобарная теплоемкость i -го компонента смеси (берется из таблиц справочника).

✓ Определяем изохорную теплоемкость смеси газов по уравнению Майера

$$C_v = C_p - n \hat{R}.$$

✓ Определяем показатель адиабатного процесса для смеси газов

$$k = \frac{C_p}{C_v}.$$

✓ Определяем скорость звука

$$a = \sqrt{kRT}.$$

Результаты расчетов состава, термодинамических параметров, интегральных и дифференциальных свойств на входе в камеру сгорания (сечение 2—2) сведем в таблицу.

■ Проведем расчет параметров химически реагирующей смеси газов в сечении 3—3 камеры сгорания ЖРД.

✓ $\xi_{\max} = \min \left\{ \frac{1}{2}, \frac{0,54348}{1} \right\} = 0,5$ моль;

✓ $\xi_{\min} = -\min \left\{ \frac{n_i^{\text{H}''}}{v_i''} \right\} = -\min \left\{ \frac{0}{2}, \frac{0}{1} \right\} = 0$ моль.

✓ Решаем систему уравнений химического равновесия графоаналитическим способом.

$$T = \frac{a_{-1}}{f(\xi) - a_{0x}}; \quad \xi = \frac{H_2 - \sum n_i^{\text{H}} \hat{H}_i^0}{Q_p}.$$

В последнем уравнении Q_p — изобарный тепловой эффект химической реакции определяем по формуле

$$Q_p = \sum v_i \hat{H}_i^0 = \sum v_1'' \hat{H}_i^{0''} - \sum v_i' \hat{H}_i^{0'}.$$

✓ Задаваясь рядом значений температуры (2000, 4000, 5000 К), определяем значения величины пробега химической реакции по предпоследней формуле и строим график зависимости $\xi = \xi(T)$, которая при пересечении с прямой $\xi_{\max}$ определяет максимальное значение температуры $T_{\max}$.

✓ Для определения коэффициентов аппроксимации a_{-1} и a_{0x} , входящих в формулу для T , используется аппроксимация константы равновесия, выраженной через парциальные давления:

$$\ln K_p = \frac{a_{-1}}{T} + a_0.$$

Из этого уравнения определяем коэффициенты a_{-1} и a_0 для двух значений температуры 1000 и 3000 К.

✓ Определяем натуральный логарифм константы K_p :

$$\ln K_p = \ln 10 \cdot \lg K_p = 2,303 \lg K_p.$$

Здесь $\lg K_p = -\sum \nu \lg K_t = \sum \nu'_i \lg K'_i - \sum \nu''_i \lg K''_i$.

Из справочной литературы для индивидуальных веществ определяем $\lg K_i$.

✓ Определяем коэффициент аппроксимации a_{0x} по формуле

$$a_{0x} = a_0 - \sum \nu_i \ln \tilde{p}_{\text{к.с}},$$

где $\tilde{p}_{\text{к.с}}$ — относительное давление в камере сгорания (заданная величина).

✓ Задаваясь рядом значений пробега химической реакции ξ , определяем значение функции $f(\xi)$:

$$f(\xi) = \ln K_x(p, T) = \sum \nu_i \ln x_i.$$

Здесь $x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i^H + \nu_i \xi}{\sum (n_i^H + \nu_i \xi)}$; $f(\xi) = \sum \nu_i \ln \frac{n_i^H + \nu_i \xi}{\sum (n_i^H + \nu_i \xi)}$.

Учтем, что K_x — константа равновесия, выраженная через молярные доли x_i , зависит от температуры и давления:

$$K_x(p, T) = K_p(T) \tilde{p}_{\text{к.с}}^{-\sum \nu_i}$$

или

$$\ln K_x = \ln K_p - \sum \nu_i \ln \tilde{p}_{\text{к.с}}.$$

✓ Подставляя полученные значения функции $f(\xi)$ и коэффициентов a_{-1} и a_{0x} , определяем температуру смеси газов для заданных значений пробега химической реакции и строим график зависимости $T = T(\xi)$ (рис. 15.12). Пересечение этого графика с графиком $\xi = \xi(T)$ дает искомые равновесные значения ξ^* и T^* , являющиеся решением системы уравнений химического равновесия и в сечении 3—3.

✓ Определяем погрешность определения пробега химической реакции. Как видно из расчетов, ξ^* практически не отличается от $\xi_{\max}$, которая характеризует, что реакция дошла вправо до конца. Температура в момент равновесия T^* в данном случае соответствует $T_{\max}$.

Для оценки отличия ξ^* от $\xi_{\max}$ зададимся погрешностью в 1% диапазона от $\xi_{\min}$ до $\xi_{\max}$ и оценим пробег ХР, соответствующий заданной погрешности,

$$\xi = \xi_{\max} - 0,01 \cdot \xi_{\max}.$$

По значениям $T_{\max}$ и ξ рассчитываем A :

$$A = -\sum_i v_i \hat{G}_i.$$

Поскольку $A > 0$, то ξ находится левее ξ^* (см. рис. 15.7) и предположение о том, что реакция дошла до конца, является подтвержденным.

✓ Состав смеси газов в состоянии равновесия при $\xi = \xi^*$ определяем в следующем порядке:

$$n_i = n_i^H + v_i \xi^*;$$

$$n = \sum n_i = \sum (n_i^H + v_i \xi^*),$$

а далее по формулам для смесей определяем мольные и массовые доли.

■ Определяем параметры в сечении 3—3.

✓ Находим температуру T_3 в состоянии равновесия системы при $p_3 = p_2$. Результаты расчетов всех термодинамических параметров в сечении 3—3 заносим в сводную таблицу. В дальнейшем в нее будут внесены результаты расчетов и для сечения 4—4.

Обозначения	Ед. измерения	Сечение 2—2	Сечение 3—3	Сечение 4—4
T	К	298,15	2921	1038
p	Па	11 145 750	11 145 750	54 048,3
V	м ³	0,0008383	0,0082108	0,6018740
n_{O_2}	моль	1	0,0000001	0,0000001
n_{N_2}	моль	2,225806	2,225806	2,225806
n_{CH_4}	моль	0,543478	0,043478	0,43478
n_{CO_2}	моль	0	0,49999995	0,49999995
n_{H_2O}	моль	0	0,9999999	0,9999999
n	моль	3,769284	3,769284	3,769284
m_{O_2}	кг	0,032	0,000000000032	0,000000000032
m_{N_2}	кг	0,062323	0,062323	0,062323
m_{CH_4}	кг	0,0086944	0,0006956	0,0006956
m_{CO_2}	кг	0	0,021999997	0,021999997
m_{H_2O}	кг	0	0,017999998	0,017999998
m	кг	0,103017	0,103017	0,103017
$\hat{m}$	кг/моль	0,02733	0,02733	0,02733
ρ	кг/м ³	122,8880	12,5465	0,17116
R	Дж/(кг · К)	304,272	304,272	304,272
H	Дж	-2790,7	-2790,7	-306 278,7
S	Дж/К	614,728	941,942	941,942
C_p	Дж/К	113,602	175,173	145,895
C_V	Дж/К	82,263	143,834	114,556
k	—	1,381	1,218	1,274
a	м/с	353,949	1040,278	634,148

Правильность выполненного расчета проконтролируем по совпадению полученных результатов расчета массы смеси газов в сечении 3—3 со значением величины массы в сечении 2—2, так как для закрытой термодинамической системы должен выполняться закон сохранения массы. Для выполнения закона сохранения энергии энтальпия в сечении 3—3 для равновесного состава и температуры T_3 в состоянии равновесия термодинамической системы должна быть равна энтальпии смеси газов в сечении 2—2 камеры сгорания ЖРД. Если такого совпадения нет, то расчет выполнен неправильно. В ряде случаев ошибка может быть связана с неточным графическим определением температуры T^* или с невыполнением интерполяции табличных данных. Процесс в камере сгорания ЖРД большой тяги идет практически до конца и при правильном и точном определении термодинамических параметров должны строго выполняться условия: $m_3 = m_2$ и $H_3 = H_2$.

■ Проводим расчет параметров в выходном сечении сопла 4—4 в предположении, что химический состав продуктов сгорания при течении в сопле равен составу продуктов сгорания в сечении 3—3 на входе в сопло, т. е. химических реакций в сопле не происходит (пробег химической реакции $\xi = \xi^*$), и величины, характеризующие состав смеси газов, являются известными.

Неизвестной величиной при такой постановке задачи является только температура в выходном сечении сопла T_4 .

✓ Температура T_4 определяется графоаналитическим способом из уравнения баланса энтропий:

$$\sum n_i \hat{S}_i(T, p_4, \xi) - S_3 = 0,$$

где $\hat{S}_i = \hat{S}_i^0(T) - \hat{R} \ln \tilde{p}_i$; $\tilde{p}_i = x_i \tilde{p}_4$ — нормированное парциальное давление i -й компоненты смеси газов; $\tilde{p}_4 = \frac{p_4}{p^0}$ — относительное давление смеси газа в сечении 4—4; $p^0 = 101\,325$ Па; $x_i = n_i/n_4$; $p_4 = p_{z_{\text{выс}}}$ на $z_{\text{выс}} = 5$ км.

✓ Задаваясь табличными значениями температуры T , строим график зависимости $S = S(T)$, где $S = \sum n_i \hat{S}_i$. При выборе этих значений температур используем оценку температуры T'_4 в предположении адиабатного процесса расширения для идеального газа при $c_p = \text{const}$ и при постоянном показателе адиабаты k в течение всего процесса расширения по формуле

$$T'_4 = T_3 \left(\frac{p_4}{p_3} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где $k = k_3$ — показатель адиабаты в сечении 3—3.

Абсцисса в точке пересечения прямой $S_4 = S_3$ с графиком зависимости $S = S(T)$ определяет искомую температуру смеси газа в сечении 4—4 сопла T_4 , которая получена с учетом переменности теплоемкости c_p и показателя адиабаты k при течении в сопле ЖРД и поэтому численно отличается от значения температуры T'_4 , рассчитанной по последней формуле.

✓ По известному химическому составу смеси газов и известным значениям температуры T_4 и p_4 рассчитываем все параметры рабочего тела на срезе сопла по ранее приведенным формулам, которые заносим в сводную таблицу результатов термодинамического расчета ЖРД.

Расчет считается правильным, если S_4 , рассчитанная при температуре T_4 и давлении p_4 , совпадает со значениями энтропии S_3 .

■ Скорость истечения смеси газов из расчетного сопла Лаваля определяем по результатам расчета найденных энтальпий в сечениях 2—2 и 4—4 двигателя:

$$H_2 = H_4 + \frac{m_4 w_c^2}{2},$$

откуда

$$w_c = \sqrt{2 \frac{H_2 - H_4}{m_4}} = \sqrt{2 \frac{(-2790,7) - (-306\,278,7)}{0,103017}} = 2427,33 \text{ м/с},$$

где $m_4 = m = m_2$ в соответствии с законом сохранения массы, численные значения энтальпий берутся в джоулях.

✓ Определяем число Маха на выходе из сопла:

$$M_c = \frac{w_c}{a_4} = \frac{2427,33}{634,148} = 3,828,$$

где a_4 — скорость звука в сечении 4—4 сопла.

✓ Тягу двигателя на расчетной высоте определяем в системе СИ,

$$P = \dot{m}_\tau w_c = 35 \cdot 2427,33 = 84\,956,55 \text{ Н},$$

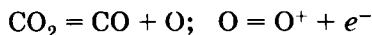
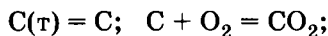
где $\dot{m}_\tau$ — заданный секундный расход топлива в кг/с.

✓ Удельный импульс в системе СИ рассчитываем, исходя из заданного расхода топлива и полученной тяги двигателя:

$$I_{уд} = \frac{P}{\dot{m}_\tau} = \frac{84\,956,55}{35} = 2427,33 \text{ м/с}.$$

Комментарий. Изложенный метод термодинамического расчета применяется на практике для сравнения эффективности различных видов топлива. Он позволяет наряду с расчетом реального процесса сгорания в ЖРД использовать модели смесей идеальных газов для характерных точек цикла для простой, закрытой термодинамической системы, а использование таблиц индивидуальных веществ позволяет учесть зависимость термодинамических свойств реагентов от температуры, что увеличивает точность термодинамических расчетов.

14. Для четырех приведенных химических реакций:



составить систему химических уравнений для определения состава системы в момент равновесия.

Решение.

СУХР-1 будет состоять из трех уравнений материального баланса, двух уравнений нормировки и уравнений условий равновесия в записи через безразмерные значения мольных свободных энергий Гиббса для атомов $\tilde{\lambda}_j$.

✓ Определяем стехиометрические коэффициенты распада всех участников реакции на газообразные атомы α_{ji} с записью матрицы:

j	Химический элемент	i							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Вещество							
		C	O	e^-	O ₂	CO	CO ₂	C(т)	O ⁺
1	C	1	0	0	0	1	1	1	0
2	O	0	1	0	2	1	2	0	1
3	e^-	0	0	1	0	0	0	0	-1
		n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8

✓ Уравнение материального баланса получается почленным перемножением элементов строк матрицы, выделенной в таблице, и последней строки

$$n_1 + n_5 + n_6 + n_7 = \Psi_1 = \Psi_C,$$

$$n_2 + 2n_4 + n_5 + 2n_6 + n_8 = \Psi_2 = \Psi_O,$$

$$n_3 - n_8 = \Psi_{e^-} = 0.$$

✓ Уравнение нормировки имеет вид:

- для газообразных продуктов

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_8 = \bar{n}_1;$$

- для конденсированных веществ

$$n_7 = \bar{n}_2.$$

✓ Если условия равновесия будут записаны через мольные свободные энергии Гиббса атомов, то в качестве неизвестных дополнительно вводится 3 величины: $\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \tilde{\lambda}_3$.

Всего имеем 13 неизвестных величин:

$n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, \bar{n}_1, \bar{n}_2, \tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \tilde{\lambda}_3$ и только 5 уравнений.

✓ Следовательно, необходимо дополнительно записать еще 8 уравнений:

$$\ln x_1 = -\tilde{G}_1^\theta + \tilde{\lambda}_1;$$

$$\ln x_2 = -\tilde{G}_2^\theta + \tilde{\lambda}_2;$$

$$\ln x_3 = -\tilde{G}_3^\theta + \tilde{\lambda}_3;$$

$$\ln x_4 = -\tilde{G}_4^\theta + 2\tilde{\lambda}_2;$$

$$\ln x_5 = -\tilde{G}_5^\theta + \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_2;$$

$$\ln x_6 = -\tilde{G}_6^\theta + \tilde{\lambda}_1 + 2\tilde{\lambda}_2;$$

$$\ln x_7 = -\tilde{G}_7^\theta + \tilde{\lambda}_1;$$

$$\ln x_8 = -\tilde{G}_8^\theta + \tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_3,$$

где $x_i = \frac{n_i}{n_{i(\varphi)}}$. Поскольку углерод — чистый конденсат, то $x_7 = 1$ и $\tilde{G}_7^\theta = \tilde{\lambda}_1$.

Третий закон термодинамики

16.1. Тепловая теорема Нернста

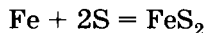
Уравнения для вычисления констант равновесия и химического сродства (см. гл. 15) в функции от температуры содержат константы интегрирования, численные значения которых подлежат определению.

Нернст проанализировал обширные экспериментальные данные по величинам химического сродства A для реакции в конденсированных системах при очень низких температурах ($T \rightarrow 0$). В своих исследованиях он опирался на уравнение Гиббса—Гельмгольца (15.127) в записи через максимальную отводимую теплоту $\bar{Q}_p$, которая равна тепловому эффекту Q_p с обратным знаком

$$A = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p. \quad (16.1)$$

В экспериментах было обнаружено, что чем ниже температура, тем меньше разность $A - \bar{Q}_p$.

Ход кривых $\bar{Q}_p$ и A вблизи абсолютного нуля для химической реакции



приведен на рис. 16.1.

На основании этих данных Нернст в 1906 г. сформулировал следующие постулаты:

1. Производная $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p$ для конденсированных систем не может быть бесконечно большой. Тогда в соответствии с (16.1)

$$\lim_{T \rightarrow 0} A = \lim_{T \rightarrow 0} \bar{Q}_p. \quad (16.2)$$

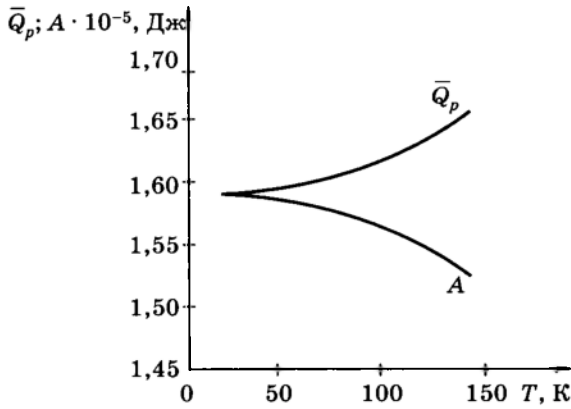


Рис. 16.1

2. Равенство (16.2) соблюдается не только при температуре, равной нулю, но и вблизи нуля температур по шкале Кельвина. Следовательно, при $T \rightarrow 0$ К имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T} \right)_p. \quad (16.3)$$

Кроме того, из выражения (16.1) следует, что

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \frac{A - \bar{Q}_p}{T},$$

откуда

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{A - \bar{Q}_p}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p} = 0. \quad (16.4)$$

В последнем выражении для раскрытия неопределенности $\frac{A - \bar{Q}_p}{T}$ при $T \rightarrow 0$ К было использовано правило Лопиталя. Из (16.3) и (16.4) следует, что кривые $A(T)$ и $\bar{Q}_p(T)$ вблизи нуля имеют общую касательную, расположенную горизонтально:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (16.5)$$

Этот постулат, сформулированный для конденсированных систем, получил название *тепловой теоремы Нернста*, на

основании которой можно исключить константу интегрирования в аналитических выражениях для $Q_p(T)$; $\bar{Q}_p(T)$; $A(T)$ и $\ln K^0(T)$.

16.2. Формулировка третьего закона термодинамики

Ранее было установлено [см. выражение (15.75)], что химическое средство определяется по формуле

$$A = -\sum_i \nu_i \hat{G}_i.$$

Кроме того, отметим, что

$$\left(\frac{\partial \hat{G}_i}{\partial T}\right)_p = -\hat{S}_i.$$

Подставляя данные уравнения в выражение тепловой теоремы Нернста (16.5), получим

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \sum \nu_i \hat{S}_i = 0, \quad (16.6)$$

т. е. изменение энтропии вблизи нуля температурной шкалы Кельвина равно нулю. Поскольку выражение (16.6) имеет место для любых реакций, то Планком в 1912 г. был сформулирован постулат, называемый *постулатом Планка* или *третьим законом термодинамики*.

Энтропия любого индивидуального бездефектного кристаллического вещества (идеального кристалла) при абсолютном нуле равна нулю.

Математически это выглядит так:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \text{ или } S(0) = 0. \quad (16.7)$$

Фактически Планк предположил, что при температуре $T = 0$ К не только алгебраическая сумма энтропий твердых тел, но и энтропия каждого тела в отдельности также равняется нулю, т. е. энтропия всех конденсированных тел равна нулю.

Из положения теоремы Нернста о том, что энтропия конденсированной системы вблизи $T = 0$ К не изменяется, следует, что в этой области не происходит теплообмена системы с

окружающей средой (изотермический процесс является также и адиабатным). Таким образом, система, еще не достигнув температуры $T = 0$ К, приходит в такое состояние, что *достижение абсолютного нуля становится практически невозможным* как путем адиабатного расширения, так и путем изотермического процесса. Это положение также часто называют третьим законом термодинамики.

Факт того, что речь идет о конденсированных веществах, не сужает применимость третьего закона термодинамики. Ввиду того что третий закон термодинамики связан явным образом с явлениями, происходящими при очень низких температурах вблизи абсолютного нуля, все проведенные исследования по криогенной технике (технике сверхнизких температур) показывают, что все жидкие вещества при понижении температуры или кристаллизуются, или же переходят в стекловидное состояние. При низких температурах частицы, образующие систему, все больше и больше теряют свою подвижность. Поэтому при низкой температуре жидкая фаза может перейти или в кристаллическое, или в стекловидное состояние.

При достаточно медленном понижении температуры и принятии необходимых мер жидкость превращается в кристалл; при быстром же понижении температуры жидкость переходит в стекловидное состояние. Исключением является гелий. Гелий (He^4) — единственное вещество, которое под давлением своего насыщенного пара остается жидким почти до температуры абсолютного нуля. Однако под действием избыточного давления гелий также превращается в кристалл.

Известно еще несколько формулировок третьего закона термодинамики. Одна из них звучит следующим образом: *в любом изотермическом процессе, который происходит при температуре, близкой к абсолютному нулю, изменение энтропии системы равно нулю.*

Следующую формулировку третьего закона получим, проанализировав формулу (16.5).

$$\text{Поскольку } \bar{Q}_p = -\sum_i \nu_i \hat{H}_i \text{ и } \left(\frac{\partial \hat{H}_i}{\partial T} \right)_p = \hat{C}_{p_i},$$

то из формулы (16.5) получим

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(-\sum_i \nu_i \hat{C}_{p_i} \right) = 0, \quad (16.8)$$

т. е. теплоемкость не изменяется вблизи абсолютного нуля. Поскольку равенство (16.8) выполняется для любых реакций, то Нернст сделал предположение, что теплоемкости всех конденсированных веществ при $T \rightarrow 0$ К стремятся к нулю

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0. \quad (16.9)$$

В 1907 г. Эйнштейн квантово-статистическим методом показал, что теплоемкости всех веществ при приближении к 0 К асимптотически стремятся к нулю.

Для аппроксимации теплоемкости в этой области на практике для неметаллических кристаллов используют закон Дебая

$$C_V = aT^3,$$

а для металлов с учетом электронной составляющей

$$C_V = aT^3 + bT.$$

В приведенных выражениях a и b — константы. Однако отметим, и это установлено экспериментально и теоретически, что при $T < 1$ К теплоемкость стремится к нулю немонотонно. Такие аномалии могут встречаться при температурах, лежащих ниже современных возможностей низкотемпературной техники, например, как показано теоретически, при $T < 10^{-6}$ К. Поэтому приведенные выше утверждения и соотношения о поведении теплоемкости при температуре вблизи нуля шкалы Кельвина можно считать справедливыми лишь при пренебрежении указанными аномалиями.

На основании (16.9) Нернст сделал вывод, являющийся другой формулировкой третьего закона термодинамики: *никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля температур*, или более коротко — *абсолютный нуль температур недостижим*.

Действительно, попытаемся, например, приблизиться к $T = 0$ К путем отвода энергии тела в виде работы при адиабатном расширении. Из первого закона термодинамики имеем

$$0 = C_V dT + p dV. \quad (16.10)$$

Поскольку вблизи нуля $C_V = 0$ (как и C_p), то внутренняя энергия ($C_V dT$) не уменьшается, а значит, и работа не совершается.

Отсюда следует еще одна формулировка: *невозможно создать машину, которая в качестве низшего источника теплоты имела бы тело с $T = 0$ К, или *perpetuum mobile* третьего рода неосуществим.*

Знание $S(0)$ позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. Действительно, для обратимого процесса

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

откуда

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{CdT}{T}. \quad (16.11)$$

Интегрирование здесь можно производить по любому пути, поскольку энтропия — параметр состояния.

16.3. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля

Термический коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (16.12)$$

и коэффициент термической упругости

$$\nu_y = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (16.13)$$

имеют важное значение в термодинамике, а следовательно, представляют интерес и в области низких температур.

Поскольку энтропия по мере приближения температуры к 0 К стремится к постоянной величине, в качестве которой можно принять нуль, то для любого параметра x имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0. \quad (16.14)$$

Полагая $x = p$ и $x = V$, с учетом дифференциальных соотношений Максвелла в соответствии с [(5.50), (5.52) ч. 1] получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0; \quad (16.15)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (16.16)$$

Отсюда, с учетом определений (16.12) и (16.13) следует, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0; \quad (16.17)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \nu_y = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (16.18)$$

Следовательно, термический коэффициент расширения и коэффициент упругости при $T \rightarrow 0$ К обращаются в нуль, т. е. изменение температуры вблизи нуля при $p = \text{const}$ не вызывает изменения объема, а при $V = \text{const}$ — изменения давления.

Последнее положение противоречит ранее приведенному термическому уравнению состояния для идеального газа. Установлено, что при низких температурах поведение идеального газа отличается от классических газовых законов и получило название *вырождения* идеального газа.

Явление вырождения можно проследить и по анализу уравнения Майера (3.21), справедливого только для идеальных газов.

Из выражения (16.18) следует, что, поскольку при $T = 0$ К $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$, то $c_p - c_V = 0$. Но поскольку $c_p \neq c_V$, то следовательно, при $T = 0$ К $c_p = c_V = 0$. Уравнение Майера

$$c_p - c_V = R$$

утверждает наоборот, что $c_p \neq c_V$, так как $R \neq 0$, т. е. ни при каких условиях c_p и c_V не могут быть равными нулю. Это указывает на то, что идеальный газ при низких температурах ведет себя иначе, т. е. вырождается.

Как показывают опыты, основанные на квантовомеханических эффектах, при глубоком охлаждении (парамагнитное и ядерное размагничивание) водород становится металлом и может быть использован как сверхлегкий конструкционный материал.

ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

1. Обосновать ход кривых, изображающих температурную зависимость максимальной отводимой теплоты $\bar{Q}_p$ и максимальной работы A вблизи абсолютного нуля Кельвина.

Решение.

✓ По определению $\bar{Q}_p = -\sum v_i \hat{H}_i$,

$$A = -\sum v_i \hat{G}_i = -\sum v_i \times (\hat{H}_i - T\hat{S}).$$

✓ Согласно третьему закону термодинамики производные всех термодинамических функций при $T = 0$ в конденсированных системах обращаются в нуль.

✓ Кроме того, при $T = 0$, $S = 0$ и $\hat{S} = 0$ и, следовательно, $\bar{Q}_p = \sum v_i \hat{G}_i$. Поэтому обе кривые $\bar{Q}_p(T)$ и $A(T)$ при $T = 0$ К должны иметь общую касательную, параллельную оси абсцисс. Так как

$$\left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \sum v_i \hat{H}_i}{\partial T}\right)_p = -\sum v_i \hat{C}_{pi};$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \sum v_i \hat{G}_i}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \sum v_i (\hat{H}_i - T\hat{S}_i)}{\partial T}\right)_p = \sum v_i \hat{S}_i,$$

а из выражения (16.11) $S = \int_0^T \frac{C}{T} dT$ следует, что знаки S и C

всегда одинаковы, а в рассматриваемом случае суммы $\sum v_i \hat{C}_{pi}$ и $\sum v_i \hat{S}_i$ имеют разные знаки. Следовательно, кривые $\bar{Q}_p(T)$ и $A(T)$ из точки $T = 0$ К расходятся в разные стороны (см. рис. 16.1).

2. Давление p и внутренняя энергия U идеального электронного газа, занимающего объем V , связаны соотношением

$pV = \frac{2}{3}U$. Пользуясь этим, найти зависимость «нулевой энергии» электронного газа от концентрации электронов.

Решение.

✓ Из первого закона термодинамики $\delta Q = dU + pdV$ для адиабатных процессов следует, что $dU = -pdV$.

✓ Учитывая, что $pV = \frac{2}{3}U$, получаем $\frac{dU}{U} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}$, откуда $U = \text{const} \cdot (C^*)^{\frac{2}{3}}$, где $C^* = \frac{n}{V}$ — концентрация электронов.

✓ По третьему закону термодинамики при $T \rightarrow 0$ К адиабатный процесс совпадает с изотермическим, поэтому $U = \text{const}$ (C^*)^{2/3} и отвечает зависимости «нулевой энергии» от концентрации электронов.

Комментарий. Применение статистики Ферми к электронному газу приводит к такой же зависимости U от C^* и позволяет вычислить значение константы в полученной формуле.

3. При низкой температуре по закону Дебая теплоемкость C_V кристаллов пропорциональна кубу термодинамической температуры: $C_V = \alpha T^3$. Показать, что разность теплоемкостей у кристаллов $C_p - C_V$ при $T \rightarrow 0$ К пропорциональна седьмой степени температуры.

Решение.

✓ Из соотношения между изобарной и изохорной теплоемкостями (5.72, ч. 1) следует

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

✓ Воспользуемся соотношениями Максвелла [(5.49) ч. 1] и [(5.51) ч. 1]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

и запишем

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

✓ Так как $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \alpha T^3$, то зависимость энтропии от температуры определяется формулой

$$S = \int \alpha T^2 dT = \frac{1}{3} \alpha T^3.$$

✓ Поэтому $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \sim T^3$; $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \sim T^3$ и, следовательно,

$$C_p - C_V \sim T^7.$$

Комментарий. Если при $T \rightarrow 0$ К энтропия изменится по закону $S = \alpha T^n$, то разность определяется выражением

$$C_p - C_V \sim T^{2n+1}.$$

Принципы эксергетического анализа

17.1. Эксергетический метод

Основная функция термодинамики как науки об эффективности настолько важна, что многие специалисты, занимающиеся теоретическим развитием этой дисциплины, считают необходимым провести более детальный анализ именно проблем эффективности (проблем КПД).

Рассматривая открытую ТС, границу ТС с окружающей средой и саму окружающую среду как источник (поставщик) энергетических ресурсов для ТС и как резервуар для приема отходов (сбросового тепла и других бесполезных продуктов, связанных с функционированием ТС), можно заметить, что взаимодействие перечисленных трех компонентов ранее было описано весьма неполно. Особенно это важно отметить применительно к *организмам, которые могут быть инженерными (машинными), биологическими, социальными* и т. д. Ограничимся при дальнейшем рассмотрении только ТС, представляющими собой *инженерные организмы*, созданные умом и руками человека.

Из предыдущих первой части и предыдущих глав было очевидно, что *главным ресурсом* для производства полезной работы организмом, например двигателем, или ресурсом для получения полезных параметров вещества, например, в холодильнике или в компрессоре, был *обобщенный термодинамический градиент* параметров между ТС и окружающей средой. Например, процесс сгорания в двигателе интерпретировался как подвод тепловой энергии к ТРТ извне, хотя реально извне подводилось топливо (в ЖРД) или горючее (в ВРД), а процесс сгорания происходил только в камере сгорания двига-

теля. Но есть и такие двигатели, как, например, двигатель Стирлинга, где тепло подводится действительно извне и действительно за счет реального градиента температуры, т. е. термодинамической силы, обеспечивающей поток тепла. Как было понятно из предыдущих разделов, полезная работа или полезные свойства ТРТ могут создаваться и другими градиентами термодинамических параметров.

В качестве *частных градиентов* можно назвать различие ТС или даже некоторых элементов ТС и окружающей среды не только по температуре, но и по давлению, по концентрации определенных веществ, по удельному объему, по величине термодинамических функций (потенциалов) и т. д. Наиболее изучен термический КПД, который в идеальном случае превращается в КПД цикла Карно:

$$\eta_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1}. \quad (17.1)$$

Из этого выражения видно, что, представляя разность T_1 и T_2 , как разность температур между *нагревателем* ТРТ и внешней средой

$$T_1 - T_2 = T_1 - T_0 = \Delta T = T_3, \quad (17.2)$$

можно получить *новую термодинамическую функцию*

$$Ex = T_3 \Delta S, \quad (17.3)$$

которая называется *эксергией* или теоретической работоспособностью ТС, отличающейся от внешней среды только температурой (состав и давление ТРТ предполагаются такими же, как и во внешней среде). Термопара, один спай которой находится в ТС, а другой — во внешней среде, будет давать ток (и производить работу) до тех пор, пока температуры T_1 и T_0 не выравняются, а эксергия не станет равной нулю. Совершенно очевидно, что здесь температура T_3 — *фиктивная*, поскольку она может превращаться в нуль в отличие от реальной абсолютной температуры, которая, согласно третьему закону термодинамики, в нуль никогда не превращается. Отсюда первое важное отличие эксергии от энергии: *энергия никогда не равна нулю, а эксергия может быть исчерпана до нуля.*

Рассмотрим характерный пример — гипотетическую ракету, заполненную жидким водородом 1 ($T_1 = 20\text{ К}$), в которую от компрессора 2 может поступать внешний воздух 3 ($T_0 = 300\text{ К}$), конденсироваться и осаждаться на дне водородного бака 4 (рис. 17.1). При этом водород 5 испаряется, нагревается до 300 К в теплообменнике 6 и через турбину 7, вращающую компрессор 2, проходит в теплообменник 8 и через реактивное сопло 9 истекает во внешнюю среду, создавая силу тяги и совершая работу реактивной струи. Налицо ТС, способная использовать, *благодаря запасу холода*, тепловую энергию окружающей среды, эксергия которой, *благодаря отрицательной фиктивной температуре* $T_3 = 20 - 300 = -280\text{ К}$, будет довольно высока. Отсюда второе

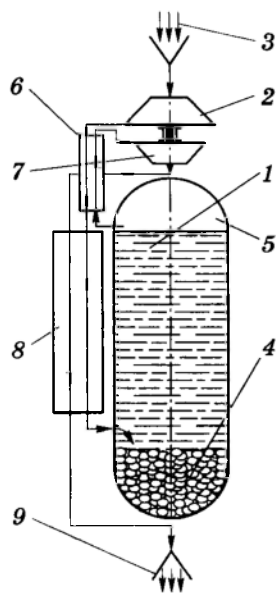


Рис. 17.1

важное отличие эксергии от энергии: *в отличие от энергии ТС, которая не зависит от условий окружающей среды, эксергия от этих условий зависит существенно и может даже принимать отрицательные значения, что не мешает тем не менее использовать ее для получения полезной (положительной) работы.*

Аналогично можно рассмотреть баллон объемом V со сжатым до давления p_1 воздухом и реактивным соплом, помещенный в окружающую среду того же состава и той же температуры, что внутри баллона, но с давлением p_0 . Пока есть разность давлений, газ будет истекать из баллона и совершать работу реактивной струи. Эксергия такой системы определяется как

$$Ex = (p_1 - p_0)V = \Delta pV. \quad (17.4)$$

Заметим, что *теперь эксергия уже не зависит от второго начала термодинамики*, как раньше, поскольку энтропия в ее определение не входит. Были даже предложения назвать такую эксергию по-другому — *барергия*, но приняты они не были.

Ведь не только разность давлений способна производить полезную работу, но и разность других параметров (концентраций, электрохимических потенциалов, химических потенциалов, напряжений электрического тока, гравитационных потенциалов и т. д.). Продолжая пример, заметим, что и в случае вакуумированного баллона при отрицательной эксергии будет производиться полезная работа при втекании внешнего воздуха в баллон (такая «вакуумная ракета» полетит соплом вперед):

$$Ex = -\Delta pV. \quad (17.5)$$

Очевидно, что полезная работа не может производиться только при $Ex = 0$, в то время как при других значениях эксергии она производится может. При этом *отрицательный знак эксергии означает, что работа производится за счет энергии внешней среды.*

Наконец, возвращаясь к формуле (17.1), заметим, что существовали предложения проводить анализ не только эксергии, но и *анергии, т. е. бесполезной (никак не реализуемой) работоспособности:*

$$An = T_2 \Delta S, \quad (17.6)$$

однако этой проблемой занимаются пока только узкие специалисты-теоретики, и здесь она далее представлена не будет.

В общем виде, используя первый и второй законы термодинамики

$$du = T ds - p dv,$$

можно получить

$$\begin{aligned} d(ex) &= T ds - p dv - T_0 ds + p_0 dv = \\ &= (T - T_0) ds - (p_0 - p) dv. \end{aligned} \quad (17.7)$$

Очевидно, что эксергетический КПД процесса (отношение полученной работы к исходной эксергии) более нагляден по сравнению с общепринятым термическим (17.1), так как не имеет верхнего ограничения в виде КПД цикла Карно и находится в интервале между 0 и 1.

17.2. Эксергия излучения

При исследовании процессов обмена лучистой энергией между телами удобно применять не энергетический, а эксергетический метод анализа. Сущность его состоит в том, что

вместо понятия *энергия источника излучения* используется понятие *эксергия*, т. е. та часть энергии излучающего тела, которая реально может быть передана другому телу. Очевидно, что при увеличении температуры принимающего энергию тела полученная им энергия будет уменьшаться. Рассмотрим проблему работы на околоземной орбите космической солнечной электростанции (КСЭС). Получаемая от Солнца каждым квадратным метром поверхности приемника лучистой энергии, расположенным перпендикулярно к направлению на Солнце, эксергия будет равна

$$Ex = \varepsilon \sigma \left(T_C^4 - \frac{4}{3} T_{\text{пр}} T_C^3 \right) \left(\frac{R_C}{L_C} \right)^2, \quad (17.8)$$

где ε — степень черноты; σ — постоянная Стефана—Больцмана; T_C — температура поверхности Солнца (5800 К); $T_{\text{пр}}$ — температура приемника лучистой энергии; R_C — радиус Солнца ($6,96 \cdot 10^8$ м); L_C — расстояние от Земли до Солнца или астрономическая единица ($1,496 \cdot 10^{11}$ м).

Для определения энергии, получаемой тем же приемником, воспользуемся известным законом Стефана—Больцмана:

$$U(T)_C = \sigma T_C^4 \left(\frac{R_C}{L_C} \right)^2. \quad (17.9)$$

Величина $U(T)_C$ называется солнечной постоянной и у разных авторов колеблется от 1360 до 1400 Вт/м².

На рис. 17.2 приведена зависимость эксергии Ex и энергии излучения $U(T)$ от температуры излучающей поверхности T при температуре приемника излучения $T_{\text{пр}} = 300$ К. Там же изображена кривая отношения эксергии к энергии

$$\psi = Ex/U(T). \quad (17.10)$$

Эксергетический метод анализа наиболее оправдан там, где решающее значение имеют тепловые процессы. Это связано с

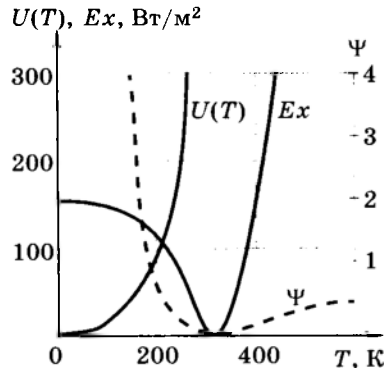


Рис. 17.2

тем, что практически все виды энергии, кроме тепловой, могут переходить из одной в другую полностью, и только тепловая энергия характеризуется дополнительной величиной — качеством или мерой обратимости ее в другие виды. Для обратимых процессов эксергетический метод не применяется.

17.3. Химические превращения

Эксергетический анализ, в частности, может использоваться при изучении химических превращений, сопровождаемых тепловыми явлениями, однако такой анализ требует не только определения температуры окружающей среды как конечной равновесной температуры процесса, но и конечных химических соединений при этой температуре. Иногда в качестве таких соединений рекомендуется брать исходные природные продукты или вещества, существующие при выбранной температуре окружающей среды. Тогда будет учитываться энергия, затрачиваемая на переработку природного сырья.

В отличие от термодинамической работы, определяемой разностью изобарных потенциалов Гиббса, эксергию находят из следующего выражения:

$$Ex = G_{Ex} - G_H = H - H_H - T_H(S - S_H), \quad (17.11)$$

где H — энтальпия, S — энтропия системы; G_H , H_H , T_H и S_H — изобарный потенциал, энтальпия, температура и энтропия внешней среды; $G_{Ex} = H - T_H S$, в котором в отличие от выражения для изобарного потенциала температура системы T заменена температурой окружающей среды.

17.4. Эксергетическая температура

Воспользовавшись выражением для термического КПД, можно ввести такое понятие, как *эксергетическая температура* и эксергетическая температурная шкала с размерностью — градус эксергии $^{\circ}Ex$:

$$T_{Ex} = 1 - T_0/T = 1 - 293,15/T, \quad (17.12)$$

Таблица 17.1

Реперные точки Темпе- ратура	Кипение воды	Комнатная	Замерзание воды	Кипение аммиака	Кипение жидкого O ₂	Кипение жидкого N ₂	Кипение жидкого H ₂	Кипение жидкого He
Реальная T ₀ , К	373,15	293,15	273,15	239,8	90,19	77,39	20,39	4,22
Эксергетичес- кая T _{Ex} , °Ex	0,21	0	-0,07	-0,22	-2,25	-2,79	-13,38	-68,47

удобство которой для криогенных температур состоит в том, что показывает, во сколько раз величина необходимой минимальной работы превышает полученное количество холода. Связь реальных температур с эксергетическими представлена в табл. 17.1. Например, для получения одного килограмма жидкого кислорода с температурой $T_{ж.к}$ из газообразного, находящегося при комнатной температуре и $p^0 = 760$ мм рт. ст. (10^5 Па), требуется количество холода:

$$q = c_{pm}(T_0 - T_{ж.к}) = \\ = \frac{924 + 3360}{2} \cdot (293,15 - 90,19) \approx 435 \text{ кДж/кг},$$

где c_{pm} — среднее значение теплоемкости в области фазового перехода (там наблюдается скачок теплоемкости). С учетом табл. 17.1 получаем минимальную работу:

$$l_{\min} \approx 435 \cdot 2,25 \approx 978 \text{ кДж/кг}.$$

17.5. Процессы разделения бинарных газовых смесей

Обычно процессы в двухкомпонентных смесях исследуются с помощью диаграмм энтальпия — концентрация и энтропия — концентрация, которые позволяют определить работу разделения и потери от необратимости процесса. Диаграм-

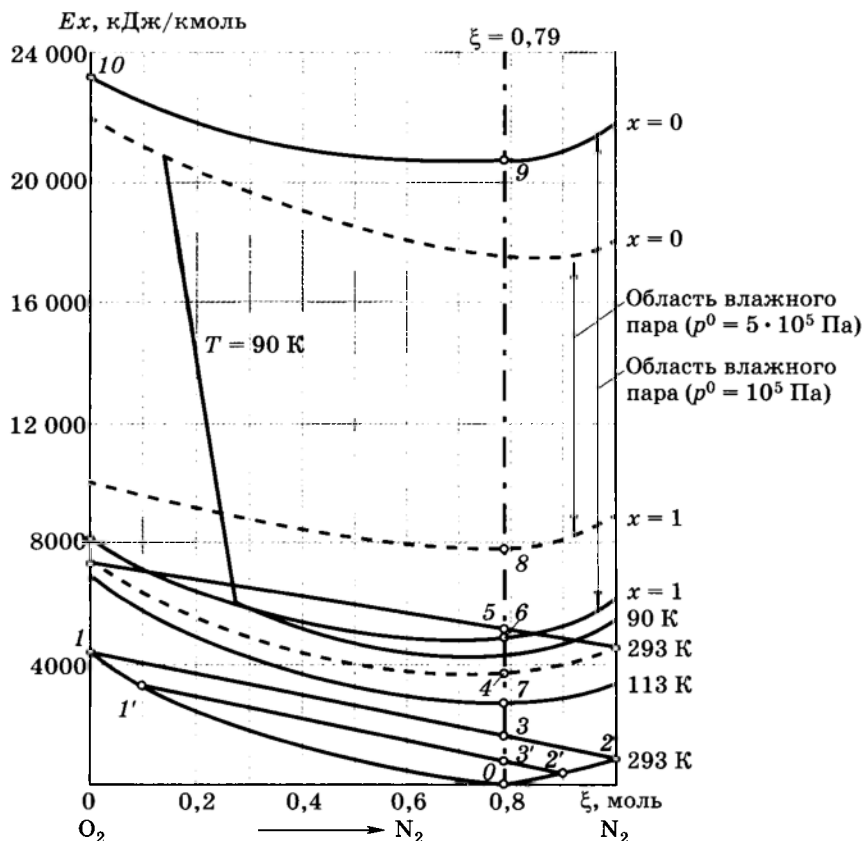


Рис. 17.3

мы эксергия — концентрация для смеси азота и кислорода (рис. 17.3) — позволяют найти работу охлаждения и разделения более просто и непосредственно. Сплошные линии соответствуют давлению 10^5 Па , пунктирные — давлению $5 \cdot 10^5\text{ Па}$. Концентрация азота в атмосфере $\xi = 0,79$; пограничная кривая $x = 0$ соответствует полной конденсации, а $x = 1$ — сухому насыщенному пару (газу) — не путать с изотермами!

Допустим, необходимо исследовать вопрос разделения атмосферного воздуха с параметрами $p_0 = 10^5\text{ Па}$ и $T = 293\text{ К}$ на чистые компоненты O_2 ($\xi = 0$) и N_2 ($\xi = 1$). В этом случае минимальная работа разделения на 1 кмоль разделяемого продукта будет определяться отрезком ординаты $3-0$, образованным пе-

ресечением изотермы (293 К) и пересечением хорды, соединяющей концы этой изотермы с вертикалью, соответствующей исходному составу разделяемой смеси: 0,79 N₂ и 0,21 O₂. При этом минимальная работа разделения $L_{\min} = 1242$ кДж/кмоль. Аналогично для той же температуры, но давления $5 \cdot 10^5$ Па, работа разделения будет равна отрезку 5—4. Если нас интересуют не очень чистые смеси, например кислород с концентрацией 0,1 и азот с концентрацией 0,9 при $p_0 = 10^5$ Па и $T = 293$ К, то работа разделения будет существенно меньше, чем при полном разделении и определится отрезком 3'—0.

Минимальная работа охлаждения и разделения воздуха при $p_0 = 10^5$ Па от 293 К до 113 К определится ординатой 7—0. Эта работа равна 2970 кДж/кмоль. При охлаждении до точки насыщения (6—0) эта работа равна 4935 кДж/кмоль, а при охлаждении до полной конденсации (9—0) — 21 140 кДж/кмоль. В реальных адиабатных разделителях эксергетический КПД не превышает 60%.

17.6. Работа вихревой трубы

Вихревая труба (рис. 17.4) используется для получения горячего и холодного газа за счет эффекта Ранка—Хильша. Тангенциальный подвод в трубу газа 1 под большим давлением и его выход под давлением меньшим (вторичный охлажденный газ 3 и вторичный нагретый газ 2) означает, что в трубе происходит расширение газа, но расширение специфическое — вихревое. Доля охлажденного в теплообменнике (который может быть и нагревателем теплоносителя с входом 4 и выходом 5) газа μ , а соответственно и доля нагретого газа $1 - \mu$ могут регулироваться. Труба может работать как в адиабатном режиме, так и в режиме охлаждения или нагрева с помощью теплообменника с расходом g на 1 кг газа охлаждающего или нагревающего компонента. Параметры на входе и выходе обозначают индексами (4) и (5). Очевидно, что вход и выход могут меняться в зависимости от назначения трубы.

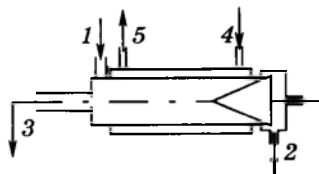


Рис. 17.4

Чаще всего расчет трубы ведут по энергетическому балансу:

$$\mu(h_1 - h_3) - (1 - \mu)(h_2 - h_1) - g(h_5 - h_4) = 0, \quad (17.13)$$

где h — удельная энтальпия в различных сечениях трубы.

Если труба полностью теплоизолирована (адиабатная), то третий член левой части равен нулю, а если она перекрыта ($\mu = 1$), то нулю будет равен второй член уравнения. Точный газодинамический расчет трубы весьма сложен и неточен, поэтому рабочие параметры трубы всегда определяются экспериментально. То же самое можно сказать и об эксергетическом анализе. Эксергетический баланс процесса в трубе задается уравнением:

$$ex_1 - ex_0 = \mu(ex_3 - ex_0) + (1 - \mu)(ex_2 - ex_0) + g(ex_5 - ex_4) + d, \quad (17.14)$$

где d — потеря эксергии.

Эксергетический КПД процесса расширения, учитывающий эти потери, равен для адиабатной (неохлаждаемой) трубы:

$$\eta_p = 1 - d/(ex_1 - ex_0), \quad (17.15)$$

а в случае, когда горячий выход перекрыт ($\mu = 1$):

$$\eta_p' = (ex_3 - ex_0)/(ex_1 - ex_0). \quad (17.16)$$

Экспериментальные характеристики вихревых труб приведены в табл. 17.2. Все трубы, кроме последней, — адиабатные, а последняя — охлаждаемая, благодаря чему КПД (17.16) больше в два раза.

Таблица 17.2

Рабочее тело	Давление, $\times 10^5$ Па			Температура, К			μ	КПД, %	
	P_1	P_2	P_3	T_1	T_2	T_3		η_p	η_p'
Воздух	5,8	1,5	1	290	300	240	0,25	10—12	1
Воздух	5,8	1,6	1	290	330	259	0,6	8—10	1,2
Метан	6	2,7	1,5	310	350	277	0,6	15—20	1,5
Метан	146	40	28	329	341	273	0,8	10—12	4
Воздух (неадиабатная)	5,8	1,7	1	290	—	261	1	—	2

Энергетические характеристики вихревого эффекта для двух испытанных вихревых труб: адиабатной (кривая 1) и неадиабатной (охлаждаемой) трубы (кривая 2) при $p_1 = 5,8 \cdot 10^5$ и $p_3 = 10^5$ Па приведены на рис. 17.5. На рис. 17.5, а показан эффект охлаждения воздуха ($\Delta T = T_1 - T_3$), а на рис. 17.5, б — затраты энтальпии (холодопроизводительность q) $\mu(h_1 - h_3)$ и затраты эксергии (эксергетическая холодопроизводительность ex) $\mu(ex_3 - ex_0)$. Видно, что обычная (энтальпийная) холодопроизводительность q и эксергетическая холодопроизводительность ex имеют несколько смещенные максимумы по μ . В этом и заключается преимущество использования эксергетического анализа, дающего возможность более правильно оценить энергетическую эффективность процесса. Это преимущество, однако, не столь высоко, чтобы тратить дополнительное время на более точный анализ процессов. Вот почему эксергетический анализ применяется в основном там, где эксперимент очень дорог, а выигрыш КПД даже в долях процента дает ощутимый эффект в абсолютном стоимостном выражении (крупные электростанции, холодильные заводы, протяженные теплоцентрали и т. д.).

Вихревая труба (см. рис. 17.4) является одним из примеров *поточной тепловой машины*, в которой при отсутствии технической работы получается полезный эффект — сепарация газового потока на холодную и нагретую составляющие потока по сравнению с температурой окружающей среды.

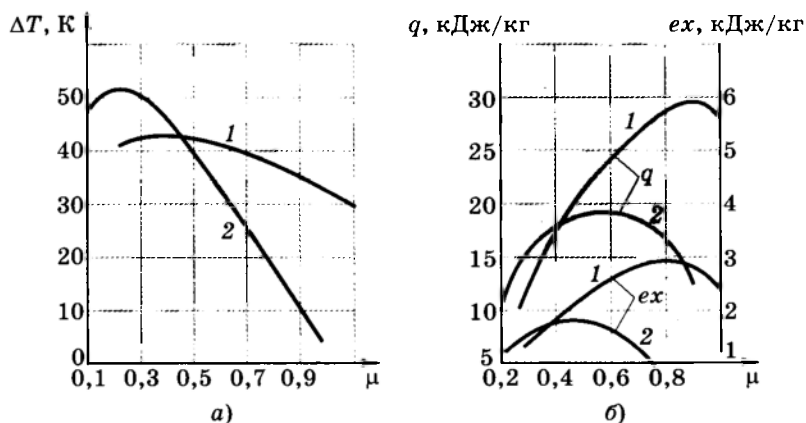


Рис. 17.5

Для таких тепловых машин, согласно *теореме В. Т. Воллова*, идеальный коэффициент эффективности преобразования энергии в потенциальную энергию давления на выходе $\Delta \bar{N}_{\max}$ будет меньше КПД Карно:

$$\Delta \bar{N}_{\max} = \frac{\eta_{\text{Карно}} + \bar{\dot{Q}}}{k(1 + \bar{\dot{Q}})}, \quad (17.17)$$

где $\eta_{\text{Карно}} = 1 - T_3/T_1$ — КПД цикла Карно; T_3, T_1 — средние статические температуры; k — показатель адиабаты; $\bar{\dot{Q}} = \frac{\dot{Q}}{c_p T_3^* \dot{G}}$ — подведенная к потоку относительная механическая мощность; $\dot{Q}$ — немеханическая мощность (тепловая, электрическая, радиационная, акустическая); c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; T_3^* — температура торможения на входе в рабочую камеру; $\dot{G}$ — расход рабочего тела.

Понятно, что эксергетический анализ, применяемый для тепловой трубы, подходит и для других поточных машин, таких, как смесители и эжекторы.

На рис. 17.6, а приведена схема поточной тепловой машины, а на рис. 17.6, б — ее термодинамический цикл в TS -координатах.

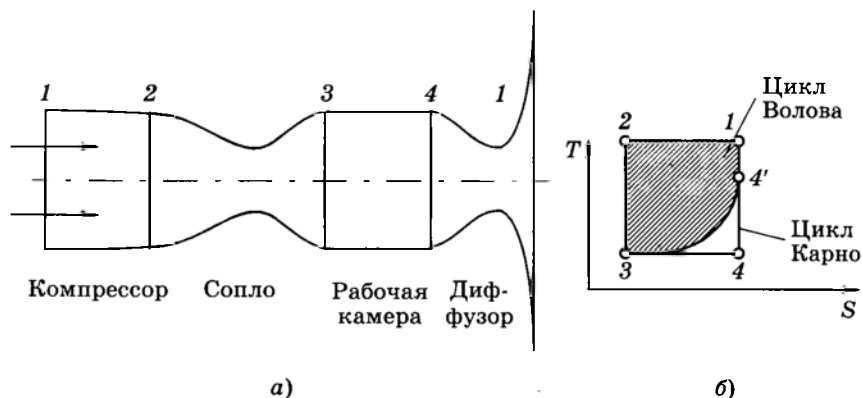


Рис. 17.6

ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

1. Привести рассуждения по поводу эксергетической температуры человека.

Решение.

✓ Температура всех частей человеческого тела — практически постоянна и равна $T = 36,6 + 273,16 = 309,76 \pm 0,3 \approx 310$ К, следовательно, его эксергия, или *теоретическая работоспособность*, *формально* равна нулю. Но человек — это открытая ТС, поэтому можно попытаться найти его эксергию через эксергетическую температуру (17.12):

$$T_{Ex} = 1 - \frac{T_0}{T} = 1 - \frac{T_0}{310},$$

где T_0 — температура внешней среды. Расчеты $T_{Ex} = f(T_0)$ приведены на рис. 17.7.

Комментарий. Известно, что максимальная работоспособность (КПД) человека соответствует внешней температуре порядка 22 °С (см. рисунок) и совершенно не соответствует понятиям эксергии. Следовательно, эксергия — понятие не универсальное, так как не применимо к биологическим организмам.

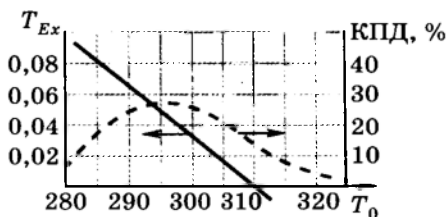


Рис. 17.7

2. Определить отношение поступающих от Солнца эксергии к энергии при работе космической солнечной электростанции (КСЭС) около Земли с концентратором солнечного излучения, полагая, что он имеет плоскую форму (концентратор Френеля) и температуру поверхности 340 К.

Решение.

✓ Поступающая от Солнца на КСЭС эксергия при условии, что реальная температура приемника равна 340 К, определяется по соотношению (17.8):

$$\begin{aligned} Ex &= \varepsilon \sigma \left(T_C^4 - \frac{4}{3} T_{np} T_C^3 \right) (R_C / L_C)^2 = \\ &= 0,1 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot \left(5800^4 - \frac{4}{3} 340 \cdot 5800^3 \right) \cdot 2,16 \cdot 10^{-5} = \\ &= 1274 \text{ Вт/м}^2, \end{aligned}$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ — постоянная Стефана—Больцмана, а энергия в соответствии с (17.9)

$$E = \sigma T_C^4 (R_C/L_C)^2 = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 5800^4 (6,96 \cdot 10^8 / 1,496 \cdot 10^{11})^2 = 1388 \text{ Вт}/\text{м}^2.$$

✓ Отношение эксергии к энергии:

$$\psi = \frac{Ex}{E} = \frac{1274}{1388} = 0,92.$$

Комментарий. Отношение ψ указывает на то, что КПД приемника солнечной энергии следует рассчитывать по эксергии, а не по энергии, так как в противном случае величина КПД будет занижена (ориентировочно — на 8% от величины КПД). В проектных расчетах КСЭС, как правило, принимают $E = 1360\text{—}1400 \text{ Вт}/\text{м}^2$ и $\psi = 1$.

Элементы статистической термодинамики

18.1. Основные понятия

В отличие от термодинамики, которая феноменологически, т. е. экспериментально, изучает континуум большого числа «частиц», составляющих ТРТ, и практически не интересуется их индивидуальными свойствами, *статистическая термодинамика* исследует индивидуальные свойства этих «частиц» и их взаимодействие, приводящее к получению средствами математики всех понятий феноменологической термодинамики (температуры, давления, энтропии и т. д.)*. Слово «частица» берется в кавычки из-за огромного разнообразия ее природы. Это могут быть «элементарные» частицы, характеризующиеся целым набором показателей (масса, импульс, скорость, спин, четность, барионный заряд, время жизни, странность и т. д.), а также еще более мелкие составляющие самих «элементарных» частиц (отсюда и кавычки у слова «элементарные») — кварки, характеризующиеся такими параметрами, как величина и знак дробного электрического заряда, цвет, аромат, очарование и т. д.

Состоящие из «элементарных» частиц атомы и состоящие из атомов молекулы — это более крупные частицы микромира, также характеризующиеся целым набором свойств: массой, импульсом, степенями свободы, энергией поступательного, вращательного и колебательного движений, энергией возбуждения, полной энергией и т. д. Для всех частиц микромира ха-

* Статистическая термодинамика имеет и другое название — *математическая термодинамика*, поскольку использует аппарат феноменологической термодинамики и практически весь арсенал современной высшей математики.

рактарны в той или иной мере *волновые* и *квантовые* (дискретные) свойства материи, *невозможность точного измерения параметров* и как следствие — *вероятностные соотношения* в определении их свойств.

Задача статистической (математической) термодинамики состоит, таким образом, в том, чтобы дать теоретическое выражение для *суммы состояний*, определяемой энергетическими уровнями частиц, абсолютной температурой и общим числом частиц, составляющих ТС.

Волновые и квантовые свойства материи определяются основным уравнением квантовой механики — *комплексным уравнением Шредингера и его формальным решением*:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad \Psi = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \Psi(t_0), \quad (18.1)$$

где $\Psi(t_0)$ — константа; i — квантовое число (в соответствии с *приближением Бора—Зоммерфельда* интеграл по замкнутому контуру от количества движения произвольной частицы, взятый вдоль ее траектории, является целым квантовым числом, умноженным на круговую постоянную Планка $\oint m u_x dx = i\hbar$); $\hbar = h/2\pi = 1,05459 \cdot 10^{-34}$ — круговая постоянная Планка, $\Psi(t, x, y, z)$ — *волновая функция*; $\hat{H}$ — *линейный оператор Гамильтона*, выражающий полную (кинетическую плюс потенциальную) энергию системы частиц в стационарном состоянии с минимальной энергией:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta}{m_i} + \tilde{U}(q_1, q_2, \dots). \quad (18.2)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа; m_i — масса i -й частицы; $\tilde{U}$ — потенциальная энергия частиц, находящихся во внешнем силовом поле, например в поле тяжести.

Невозможность точного измерения параметров частиц микромира связана с конечной величиной кванта энергии, определяемого постоянной Планка $\hbar$:

$$\begin{aligned} \Delta E \cdot \Delta t &\geq \hbar, \\ \Delta p_i \cdot \Delta x_i &\geq \hbar \end{aligned} \quad (18.3)$$

и т. д. Иначе говоря, произведение погрешности в определении энергии частицы на погрешность в определении времени ее жизни или произведение погрешности в определении импуль-

са частицы на погрешность определения ее координаты и т. д. не может быть меньше постоянной Планка. Это положение носит название *принципа неопределенности Гейзенберга*.

В результате поведение ансамбля частиц может быть определено лишь с некоторой вероятностью, которая выражается на практике *математическим ожиданием и дисперсией* — основными понятиями математической теории вероятности.

Наряду с реально существующими частицами были сконструированы виртуальные или фиктивные частицы, которые в термодинамике именуются *квазичастицами*: *фононы, экситоны* и т. д. Например, связанное тепловое движение атомов, ионов или молекул в кристаллах может рассматриваться как набор малых гармонических колебаний, *квантование которых* и приводит к появлению квазичастиц — фононов. Как и в случае реального светового излучения, когда волны заменяются корпускулами — *фотонами*, здесь также каждой волне сопоставляется квазичастица фотон с реальными энергией $E_i = \hbar \nu_i$ и импульсом $p_i = \hbar f_i$.

Все квазичастицы — это возбужденные энергетические состояния ансамбля реальных частиц, находящихся в состоянии определенного коллективного движения.

Более крупные частицы могут представлять собой *биологические организмы, детали технических устройств, ячейки социальных систем* и т. д. С увеличением размеров и сложности частиц возрастает количество их степеней свободы, но зато исчезают квантовые и релятивистские эффекты.

Самые большие из известных частиц мироздания — это *Метагалактики*, т. е. ячейки Вселенной, внутри которых ничего не «просматривается», зато на границах располагается огромное количество галактик.

Проблема, поставленная еще Л. Больцманом, а именно: *как на основе уравнений для микроскопических процессов (а для «элементарных» частиц эти уравнения обратимы относительно времени) объяснить наблюдаемую повсеместно в природе необратимость в макроскопическом масштабе*, в полной мере не решена до настоящего времени. И тем не менее именно на решение этой задачи физики-теоретики возлагают большие надежды, надеясь узнать, как реагирует не идеальная (равновесная и обратимая), а реальная ТС на то или иное внешнее воздействие,

каким образом достигается термодинамическое равновесие, какую роль играют в этом процессе флуктуации, как ведут себя открытые системы в стационарном состоянии (прежде всего речь идет о *живых системах*), как описать метастабильное состояние ТС, как возникают разного рода неустойчивости и как идут *процессы самоорганизации и самопроизвольного образования структур*, каков смысл вероятности и случайности в *динамических процессах*, до какого уровня можно уменьшать число частиц в системе, чтобы она еще могла быть описана понятиями термодинамики. И все это интересует не только физиков-теоретиков, но и современных инженеров, биологов и системотехников. Особенно тех из них, которые заняты практическими вопросами передачи информации, продления жизни людей, повышения эффективности производства сельскохозяйственной и другой продукции, увеличения надежности и эффективности машин, промышленных лазеров, установок термоядерного синтеза, новых типов авиационных и ракетно-космических двигателей, работающих в нестационарном или нелинейном режиме, а также вдали от равновесия, новых летательных аппаратов и т. д.

Микроскопическое описание макроскопических систем стало возможным благодаря освоению приближенных методов в теории многих тел (применение функции Грина, интегрирования в функциональных пространствах и т. д.), но задача в целом, особенно для проблем *турбулентности*, остается пока нерешенной. К сожалению, объем учебного пособия не позволяет более подробно познакомить читателей со специальными проблемами квантовой статистики. Интересующихся ими отсылаем к списку литературы.

18.2. Статистический вывод выражения для энтропии

Предположим, что в точке А (рис. 18.1) начинаются $n = 8$ случайных процессов Б, В, Г, Д, Е, Ж, З, И, вероятности исхода которых p_i не зависят от вероятностей $m_i = 3$ уровней промежуточных решений, например:

$$P_{AB} = P_{AK} + P_{KM} + P_{MB}.$$

Как видно из рис. 18.1, на каждом уровне возможны два исхода $X = 2$, следовательно, общее количество исходов в нашем случае равно $X^m = 2^3 = 8$.

Введем следующие обычные для теории вероятностей ограничения:

- все исходы опыта характеризуются неопределенностью U , которая должна быть функцией вероятности всех n исходов $U = U(p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_n)$;
- при равновероятных исходах $p_1 = p_2 = \dots = p_n$ неопределенность U должна монотонно возрастать с увеличением n ;
- если Б и В — два независимых один от другого опыта, то неопределенность U третьего сложного опыта С, состоящего из Б и В, т. е. $C = BV$, будет равна сумме неопределенностей опытов Б и В, т. е. $U(C) = U(B) + U(B)$;
- численное значение U не должно зависеть от способа постановки задачи, т. е. от числа уровней m .

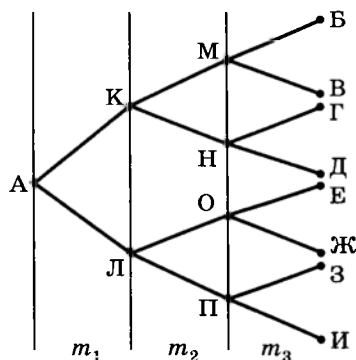


Рис. 18.1

Последние два ограничения требуют, чтобы выполнялось равенство

$$f(X_{m_i}) = m_i f(X), \quad (18.4)$$

т. е. в нашем примере $f(2^3) = 3f(2)$.

Единственной функцией, удовлетворяющей этому условию, является, как это доказал еще К. Шеннон, логарифмическая функция ($\ln 2^3 = 3 \ln 2 = 2,07944$):

$$\ln(X_{m_i}) = m_i \ln(X) \text{ или } f(X) = K \ln X, \quad (18.5)$$

где K — положительная постоянная.

Поскольку в соответствии со вторым условием неопределенность монотонно возрастает с увеличением n , из (18.5) имеем

$$U = K \ln n, \quad (18.6)$$

а учитывая, что при равных вероятностях событий $p_i = 1/n$, получаем

$$U = -K \ln p_i. \quad (18.7)$$

Предположим, стало известно, что исход событий может иметь еще и другую вероятность p'_i :

$$U' = -K \ln p'_i. \quad (18.8)$$

Уменьшение неопределенности называется *информацией* I :

$$I = U - U' = -K \ln p_i / p'_i. \quad (18.9)$$

Рассмотрим теперь более общий случай, когда *вероятности событий не равны*. Для этого воспользуемся общим числом M перестановок G предметов с разными свойствами G_i , причем $G = \sum G_i$ (это могут быть частицы, занявшие разные энергетические уровни):

$$M = \frac{G!}{\prod_i G_i!}. \quad (18.10)$$

Если под M понимать количество возможных сообщений, переданных с помощью G букв, то вероятность, приписываемая любому из этих сообщений, будет равна $1/M$, а информация, переданная в одном сообщении,

$$I = -K \ln \frac{\prod G_i!}{G!} = -K \sum_i \ln G_i! + K \ln G!. \quad (18.11)$$

Используя *формулу Стирлинга* для большого числа частиц n

$$\ln(n!) = n \ln n - n, \quad (18.12)$$

получаем

$$I = -K \left[\sum_i G_i \ln G_i - \sum_i G_i - G \ln G + G \right]. \quad (18.13)$$

Поскольку $G = \sum_i G_i$, можно представить (18.13) как

$$I = -K \left[\sum_i G_i \ln G_i - G \ln G \right], \quad (18.14)$$

и далее

$$I = -K \left[\sum_i G_i \ln G_i - \sum_i G_i \ln G \right] = -K \sum_i G_i \ln \frac{G_i}{G}. \quad (18.15)$$

Предположив, что $p_i = G_i/G$ есть вероятность i -го события и разделив левую и правую части выражения (18.15) на G , полу-

чим *информацию на один символ*, которая называется еще *энтропией Шеннона*:

$$Sh = I/G = -K \sum_i p_i \ln p_i. \quad (18.16)$$

Свойство функции $\sum f \ln f$ изучал еще в 1872 г. Л. Больцман, доказавший при помощи своей *H*-теоремы прямую пропорциональность энтропии и натурального логарифма термодинамической вероятности, поэтому, хотя ему и не удалось получить выражение для *энтропии*, называемой иногда его именем,

$$S = -\kappa \sum_i p_i \ln p_i, \quad (18.17)$$

это выражение все равно ставят ему в заслугу и даже выбили эту формулу на могильном камне ученого. Здесь $\kappa = \hat{R}/N_A = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана (универсальная газовая постоянная в расчете на одну частицу идеального газа).

Выражение (18.17) впервые было получено Д. Гиббсом в начале XX в., поэтому оно чаще всего называется *энтропией Гиббса* и используется в многочисленных статистических исследованиях. В 1928 г. ту же *H*-теорему для условий квантовой механики доказал В. Паули.

В настоящее время выражение (18.17) является основой всей статистической теории в термодинамике. Важно отметить, что *S* достигает максимального значения, когда все вероятности состояния p_i равны, причем $\sum_i p_i = 1$.

Методом максимизации энтропии (18.17) определяется так называемый *большой термодинамический потенциал* (другое название — *сумма состояний*, *статистическая сумма* или *статистический интеграл*, поскольку суммирование можно заменить интегрированием):

$$\Omega = \ln \sum_i \exp \left(-\beta E_i - \sum_i \alpha_c n_{c,i} \right), \quad (18.18)$$

частным случаем которого, когда выполняется запрет Паули о невозможности заполнения каждого энергетического уровня более чем одной частицей (рис. 18.2), является выражение

$$\Omega = \sum_i \ln [1 + \exp (-\beta \varepsilon_i - \alpha)]^{\pm 1}, \quad (18.19)$$



Рис. 18.2

где $\beta = 1/kT = \hat{g}/(p\hat{V})$; ε_i — энергия частиц в состоянии i ; p — давление; $\hat{V}$ — мольный объем; α — так называемый *потенциал Планка*, определяемый выражением

$$\alpha = -\frac{\hat{g}}{\hat{R}T} = \frac{E + p\hat{V} - TS}{\hat{R}T}; \quad (18.20)$$

$\hat{g}$ — молярный химический потенциал Гиббса (1875 г.); $\hat{R}$ — универсальная газовая постоянная; E — энергия одного моля; S — энтропия.

Большой термодинамический потенциал Ω (18.19) справедлив для любых «элементарных частиц» в любом энергетическом состоянии. Для бозонов — частиц с целым спином (фотон, фонon, некоторые ядра атомов) следует брать знак «-», а для фермионов — частиц с полуцелым спином (электрон, позитрон, протон, антипротон, нейтрон, антинейтрон, нейтрино, антинейтрино и т. д.) — знак «+». Существует большое количество вариантов Ω , который, как уже отмечалось, носит и другое название: *сумма (или интеграл) состояний* и обозначается буквой z . Различают сумму состояний для жесткого ротатора, для гармонического осциллятора, для систем гармонических осцилляторов и т. д., но исходным уравнением для вычисления суммы состояний чаще всего является следующая модификация (18.18):

$$z = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (18.21)$$

где g_i — *фактор вырождения*, указывающий на количество частиц, занимающих энергетический уровень ε_i . *Статистическая сумма* z — величина безразмерная.

В простейшем случае, когда $g_i = 1$, т. е. на каждом энергетическом уровне имеется только одна частица, *статистическая сумма частицы*

$$\begin{aligned} z &= \sum_{i_{\text{п}}, i_{\text{в}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_{i_{\text{п}}} + \varepsilon_{i_{\text{в}}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \times \\ &\times \sum_{i_{\text{п}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_{\text{п}}}}{kT}\right) \cdot \sum_{i_{\text{в}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_{\text{в}}}}{kT}\right) = z_0 z_{i_{\text{п}}} z_{i_{\text{в}}}, \end{aligned} \quad (18.22)$$

где ε_0 — энергия основного состояния (при $T = 0$); $\varepsilon_{i_{\text{п}}}$ — энергии поступательных движений; $\varepsilon_{i_{\text{в}}}$ — энергии внутренних движе-

Таблица 18.1

Газ	H ₂	N ₂	O ₂
$T_{\text{в}}^{\times}$	85,4	2,85	2,07
$T_{\text{к}}^{\times}$	6000	3340	2230

ний частиц (колебаний, вращений, возбуждения электронов). Последние два вида энергий проявляются только при $T \neq 0$. Для атомов будут характерными только поступательные движения:

$$z_{\text{п}} = \left(\frac{2\pi m \kappa T}{h^2} \right)^{3/2} \hat{V} = \left(\frac{2\pi m \kappa T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{N_A \kappa T}{p},$$

так как $p \hat{V} = N_A \kappa T$. (18.23)

Для молекул сумма состояний вращений, колебаний и возбуждения электронов рассчитывается индивидуально для каждого сорта частиц. Используется понятие *характеристической температуры для вращений* молекулы

$$T_{\text{в}}^{\times} = h^2 / (8\pi^2 \kappa I), \quad (18.24)$$

где I — момент инерции, и *характеристической температуры для колебаний* молекулы

$$T_{\text{к}}^{\times} = h\nu / \kappa, \quad (18.25)$$

где ν — частота колебаний. В табл. 18.1 показаны характеристические температуры для наиболее употребительных газов.

18.3. Законы распределения

Для самых простых частиц идеального газа, представляющих собой безразмерные математические точки, основной характеристикой является скорость их движения, которая в классической термодинамике принимается одинаковой для всех частиц, в то время как в реальности она распределена по определенному закону, задаваемому функцией распределения $f(w)$, зависящей от температуры и массы частиц.

Наиболее известно *распределение Максвелла*, полученное Д. Максвеллом в 1859 г.:

$$f(w) = n \left(\frac{m}{2\pi\kappa T} \right)^{3/2} w^2 \exp \left(-\frac{mw^2}{2\kappa T} \right), \quad (18.26)$$

где n — число частиц ТРТ; m — их масса; κ — постоянная Больцмана; w — скорость; T — температура.

Существуют также *статистики Больцмана*, например *распределение Больцмана* в силовом поле:

$$f(E) = n_0 \exp \left[-\frac{E_{\text{п}}}{\kappa T} \right], \quad (18.27)$$

где n_0 — плотность частиц, $E_{\text{п}}$ — их потенциальная энергия. Если это силовое поле есть поле тяжести $E_{\text{п}} = mgz_{\text{выс}}$, то получим известную *барометрическую формулу*, описывающую изменение плотности или давление компонентов атмосферного воздуха по высоте $z_{\text{выс}}$:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[-\frac{mgz_{\text{выс}}}{\kappa T} \right], \quad (18.28)$$

причем для каждой высоты распределение частиц по скоростям остается максвелловским. Больцмановское распределение в электрическом поле имеет вид

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{eE}{\kappa T} \right], \quad (18.29)$$

где e — заряд электрона; E — напряженность электрического поля. Заметим, что *статистика Больцмана справедлива только для закрытых равновесных систем*.

Если газ находится во *внешнем силовом поле* с энергией $E_{\text{п}}$, то он уже не идеальный, и его поведение описывается *функцией Максвелла—Больцмана*, которая является произведением вероятностей двух независимых событий — распределения Максвелла (18.26) и распределения Больцмана (18.27):

$$f(w, r) = n \left[\frac{m}{2\pi\kappa T} \right]^{3/2} w^2 \exp \left[-\frac{mw^2}{2\kappa T} + \frac{E_{\text{п}}}{\kappa T} \right]. \quad (18.30)$$

В системах, описываемых *симметричными волновыми функциями*, имеет место *статистика Бозе—Эйнштейна*, которой подчиняются фотоны, фононы и некоторые ядра, т. е. частицы с целым спином (единица измерения спина — $\hbar$), называемые *бозонами*. Полное решение уравнения Шредин-

гера (18.1) есть линейная комбинация его частных решений для двух частиц:

$$\Psi_A = \Psi_{n_1}(1)\Psi_{n_2}(2) - \Psi_{n_1}(2)\Psi_{n_2}(1), \quad (18.31)$$

либо

$$\Psi_S = \Psi_{n_1}(1)\Psi_{n_2}(2) + \Psi_{n_1}(2)\Psi_{n_2}(1). \quad (18.32)$$

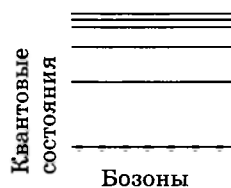


Рис. 18.3

Если волновая функция Ψ при перестановке местами цифр частиц 1 и 2 меняет знак, то она называется *антисимметричной*, а если не меняет — *симметричной*.

В заданном квантовом состоянии (т. е. в ячейке 6-мерного фазового пространства — три координаты и три импульса) может находиться несколько бозонов (рис. 18.3).

Для построения функции распределения весь фазовый объем делят на малые элементы $\Delta\Gamma_i$, в каждом из которых содержится Δg_i состояний с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$. Все ΔN_i частиц в элементе фазового объема $\Delta\Gamma_i$ могут всевозможными способами распределяться между $\Delta g_i = \Delta\Gamma_i/h$ состояниями с энергией E_i . Термодинамическая вероятность p_i , устанавливаемая формулой Больцмана для энтропии $S = \kappa \ln p_i + \text{const}$, а именно число микросостояний системы, соответствующих данному макросостоянию, позволяет найти среднюю «заселенность» состояний с данной энергией $\bar{n}_i$, т. е. функцию распределения Бозе—Эйнштейна:

$$\bar{n}_i = \frac{\Delta N(E_i)}{\Delta g_i} = 1 / \left[\exp \left(\frac{E_i - \varphi_N}{\kappa T} \right) - 1 \right], \quad (18.33)$$

где φ_N — химический потенциал, отнесенный к одной частице. Индекс i в этом выражении можно опустить, так как функция справедлива для любого из элементов фазового объема.

Для частиц, описываемых антисимметричными волновыми функциями, реализуется распределение Ферми—Дирака:

$$\bar{n}_i = \frac{\Delta N(E_i)}{\Delta g_i} = 1 / \left[\exp \left(\frac{E_i - \varphi_N}{\kappa T} \right) + 1 \right]. \quad (18.34)$$

Функцию распределения Максвелла—Больцмана также можно представить вместо (18.30) в более удобном виде:

$$\bar{n}_i = \frac{\Delta N(E_i)}{\Delta g_i} = 1 / \left[\exp \left(\frac{E_i - \varphi_N}{\kappa T} \right) - 0 \right], \quad (18.35)$$

т. е. функции распределения как в классической, так и в квантовой статистике имеют почти одинаковую форму. Статистики Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака имеют значение при исследовании состояний, очень близких к абсолютному нулю температуры $T \leq 1$ К. Для обычных температур обе эти статистики превращаются в одну больцмановскую.

18.4. Термодинамические функции

Статистическое представление ансамбля частиц позволяет определить *точное значение* термодинамических параметров и термодинамических функций в отличие от *феноменологической термодинамики*, где эти функции определяются с *точностью до аддитивной постоянной*. В табл. 18.2 приведены формулы для расчета термодинамических функций, теплоемкостей и уравнения состояния через сумму состояний z .

Таблица 18.2

Определяемая величина	Обозначение	Расчетная формула
Свободная энергия (изохорно-термический потенциал) Гельмгольца	F	$F = -\kappa T \ln z$
Свободная энергия (изобарно-изотермический потенциал) Гиббса	G	$G = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T - \ln z \right]$
Внутренняя энергия	U	$U = \kappa T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V$
Энтропия	S	$S = \kappa \left[\ln z + T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \right]$
Энтальпия	H	$H = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \right]$
Теплоемкость	c_v	$c_v = \kappa T \left[2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln z}{\partial T^2} \right)_V \right]$
Давление	$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	$p = \kappa T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T$
Энергия (уравнение состояния)	pv	$pv = \kappa T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \ln V} \right)_T$

18.4.1. Законы излучения. Рассмотрим *фотонный газ*, заключенный в объеме V . Число фотонов с энергией в интервале от E до $E + dE$ в этом объеме составит (18.33):

$$dN(E) = \frac{dg}{\exp \frac{E_\Phi}{\kappa T} - 1} = \frac{8\pi v^2 V dv}{c^2 \left(\exp \frac{h\nu}{\kappa T} - 1 \right)}, \quad (18.36)$$

поскольку число состояний фотонного газа в элементарном фазовом объеме

$$dg_i = 2 \frac{4\pi p_\Phi^2 dp_\Phi dx dy dz}{h^3}, \quad (18.37)$$

а полное число состояний в объеме V составит (коэффициент 2 появился из-за двух возможных направлений *поляризации света*):

$$dg = \frac{8\pi p_\Phi^2 dp V}{h^3} = \frac{8\pi E_\Phi^2 dE}{h^3 c^3} V, \quad (18.38)$$

причем импульс и энергия фотона

$$p_\Phi = h\nu/c; \quad E_\Phi = h\nu. \quad (18.39)$$

Объемная плотность энергии излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ (формула Планка для излучения абсолютно черного тела):

$$\frac{dN(E_\Phi) h\nu}{V} = \frac{8\pi \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{\kappa T} - 1} d\nu. \quad (18.40)$$

Более известна формула Планка для плотности энергии направленного излучения, которая выводится из (18.33) для средней энергии ε атомного *осциллятора* (излучателя)

$$\varepsilon = h\nu / \left(\exp \frac{h\nu}{\kappa T} - 1 \right), \quad (18.41)$$

т. е.

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{2\pi \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{\kappa T} - 1}, \quad (18.42)$$

или, поскольку $\nu = c/\lambda$,

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{h}{\exp \frac{hc}{\kappa \lambda T} - 1}. \quad (18.43)$$

Интеграл состояний:

$$z = \int_0^\infty \exp \left(-\frac{E_\Phi}{\kappa T} \right) g(E_\Phi) dE_\Phi = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{16\pi (kT)^3}{c^3}. \quad (18.44)$$

Уравнение состояния

$$pV = \frac{8\pi^5(\kappa T)^4}{45h^3c^3} V. \quad (18.45)$$

Во всех этих формулах ν — частота, λ — длина волны, c — скорость света в вакууме, h — постоянная Планка.

Давление излучения

$$p = \frac{8\pi^5(\kappa T)^4}{45h^3c^3} = \frac{1}{3} u(T), \quad (18.46)$$

где $u(T) = \frac{U(T)}{V}$ — объемная плотность энергии излучения $U(T)$:

$$U(T) = \frac{V8\pi^5(\kappa T)^4}{15h^3c^3}. \quad (18.47)$$

Выражение (18.47) эквивалентно закону Стефана—Больцмана.

Свободная энергия

$$F = -\frac{V8\pi^5(\kappa T)^4}{45h^3c^3}. \quad (18.48)$$

Энтродия

$$S = \frac{V32\pi^5\kappa}{45h^3c^3} (\kappa T)^3. \quad (18.49)$$

18.4.2. Идеальный газ. Если газ подчиняется квантовой статистике, то его *вырождением называется отклонение от свойств обычных газов, вызванное квантовыми свойствами систем частиц*. Вырождение газов заметно только при весьма низких температурах и больших плотностях, в то время как при

$$\exp\left(-\frac{\hat{g}}{\kappa T} \mu/\kappa T\right) \gg 1 \quad (18.50)$$

функции распределения и Бозе—Эйнштейна, и Ферми—Дирака, как уже говорилось, переходят в классическую функцию распределения, что свидетельствует о малости *параметра вырождения* A :

$$A = \frac{n_0 h^3}{(2\pi m \kappa T)^{3/2}} \ll 1, \quad (18.51)$$

где n_0 — число атомов или молекул в кубических сантиметрах; m — масса атомов или молекул в граммах.

Для *водорода* при нормальных условиях ($T = 300$ К, $n_0 = 10^{19}$ см $^{-3}$) $A \approx 3 \cdot 10^{-5} \ll 1$, что соответствует *температуре вырождения* T_0 ,

$$T_0 = \frac{h^2 n_0^{2/3}}{2\pi m k} \approx 1 \text{ К.} \quad (18.52)$$

Очевидно, что рассматриваемая проблема в настоящее время имеет лишь теоретическое значение. Для более тяжелых газов параметр вырождения еще меньше. Кроме того, эффекты вырождения, вызванные квантовыми состояниями газов, намного меньше влияют на их неидеальность:

$$pV = RT(1 - A), \quad (18.53)$$

нежели эффекты Ван-дер-Ваальса. В силу вышесказанного термодинамических параметров вырожденных газов здесь приводить не будем.

18.4.3. Электронный газ в металлах. Высокая плотность электронов в металлах $n \approx 10^{22} - 10^{23}$ см $^{-3}$ и очень малая масса электрона $m = 10^{-27}$ г дают большое значение температуры вырождения $T_0 = (16 - 20)10^3$ К. *Электронный газ вырожден всегда.* Электроны, следуя принципу Паули, равномерно заполняют все энергетические уровни до E_F , называемого *энергией Ферми*, и отсутствуют на более высоких уровнях энергии. Энергия Ферми при $T = 0$ составляет

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{2/3} = 3,63 \cdot 10^{-15} n_0^{2/3}, \quad (18.54)$$

что при плотности электронов 10^{22} см $^{-3}$ составляет около 3 эВ, а это соответствует температуре 10 000 К. Такой же порядок величины имеет и средняя энергия электронов в металле. Для *ультрарелятивистского газа электронов* энергия покоя электрона $mc^2 = 0,5$ МэВ, т. е. его минимальная энергия соответствует температуре 10^{10} К.

Давление электронного газа при $T \rightarrow 0$:

$$p = \frac{2}{5} n_0 E_F = \frac{1}{5} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} n_0^{5/3} \quad (18.55)$$

и составляет 10^{10} Па (десятки тысяч атмосфер).

18.5. Флуктуации

Если состояние макроскопической системы характеризуется некоторым параметром λ , то вероятность малых флуктуаций, приводящих к его изменению в пределах от λ до $\lambda + d\lambda$, выражается *распределением (законом) Гаусса*:

$$dw = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\Delta^2}\right) d\lambda, \quad (18.56)$$

где λ_0 — равновесное (среднее) значение параметра, $\Delta^2 = \overline{(\lambda - \lambda_0)^2}$ — *квадратичная флуктуация* параметра, вероятность которой экспоненциально уменьшается с ростом ее величины, а также с уменьшением Δ^2 . Квадратичная флуктуация — это средний квадрат разности $\Delta\lambda = \lambda - \bar{\lambda}$:

$$\overline{(\Delta\lambda)^2} = \overline{(\lambda - \bar{\lambda})^2} = \bar{\lambda}^2 - (\bar{\lambda})^2 \geq 0. \quad (18.57)$$

ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

1. Базируясь на *уравнении А. Эйнштейна*, связывающем энергию фотона ε с частотой колебаний ν , скоростью света c и длиной волны λ ($\hbar$ — постоянная Планка)

$$\varepsilon = \hbar\nu = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (1)$$

и используя его же соотношение между энергией и массой

$$\varepsilon = mc^2, \quad (2)$$

позволяющее получить длину волны фотона через его динамическую массу (масса покоя фотона равна нулю):

$$\lambda = \frac{\hbar}{mc}, \quad (3)$$

и следуя предположению Луи де Бройля (1924 г.), что *для любой «элементарной» частицы, движущейся со скоростью w , можно получить значение длины волны ее колебаний*:

$$\lambda = \frac{\hbar}{mw}, \quad (4)$$

именуемой *дебройлевской длиной волны*, вывести уравнение связи волновой функции колебаний сплошной среды с энергией частиц.

Решение.

✓ Комбинируя (1) и (4), получаем

$$\varepsilon = \hbar \nu = \frac{\hbar c}{\lambda} = \frac{\hbar c m \omega}{h} = m \nu c, \quad (5)$$

откуда количество движения «элементарной» частицы

$$m \omega = \varepsilon / c. \quad (6)$$

✓ Если частица находится в силовом поле, например гравитационном, то ее энергия складывается из кинетической и потенциальной:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_n = \frac{m \omega^2}{2} + \varepsilon_n \quad (7)$$

и можно получить количество движения частицы в виде

$$\begin{aligned} m \omega^2 &= 2(\varepsilon - \varepsilon_n), \\ m \cdot m \omega^2 &= 2m(\varepsilon - \varepsilon_n), \\ m \omega &= \sqrt{2m(\varepsilon - \varepsilon_n)}. \end{aligned} \quad (8)$$

✓ Скомбинировав (6) и (8), получим

$$\frac{\varepsilon}{c} = \sqrt{2m(\varepsilon - \varepsilon_n)} \quad (9)$$

или

$$\frac{1}{c^2} = \frac{2m(\varepsilon - \varepsilon_n)}{\varepsilon^2}. \quad (10)$$

✓ Беря теперь изучаемое в механике жидкости и газа трехмерное волновое уравнение распространения *звуковых* волн в *идеальном газе при отсутствии внешних сил*

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \tau^2}, \quad (11)$$

где известная из газовой динамики *скорость звука*

$$a = \left(\frac{k p}{\psi} \right)^2, \quad (12)$$

где $k = c_p / c_v$, ψ — *волновая функция*, равная в данном случае изменению амплитуды плотности среды, p — *давление*. Подставив в (11) вместо a скорость c (10), получим уравнение

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{2m(\varepsilon - \varepsilon_n)}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \tau^2}. \quad (13)$$

Комментарий. Решение уравнения (13) в виде непрерывной конечной функции, дающей конечную величину для интеграла от $\psi^2 dx$ по всей области, что свидетельствовало бы о том, что частица находится внутри заданной области изменения переменных для *стационарного состояния* ТС, т. е. для *стоячих волн*, в виде

$$\psi = \psi \exp(-2\pi i \nu t) = \psi \exp\left(-2\pi i \frac{\varepsilon}{h} \tau\right) = \psi \exp\left(-i \frac{\varepsilon}{h} \tau\right), \quad (14)$$

где $\psi = \psi(t_0)$ — функция только пространственных координат. Решение уравнения (14), будучи подставлено в (13), дает *волновое уравнение для одинаковых частиц*, впервые полученное Э. Шредингером в начале XX в.:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m(\varepsilon - \varepsilon_n)}{h^2} \psi = 0 \quad (15)$$

или

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m(\varepsilon - \varepsilon_n)}{h^2} \psi = 0. \quad (16)$$

Наличие в решении (14) комплексной величины i указывает на то, что функция ψ не имеет реального физического смысла, а приемлемым решением уравнения является лишь то, при котором ε имеет определенные (допустимые) *дискретные значения*. Именно из-за этой дискретности уравнение (16) и стало основным уравнением квантовой механики в обобщенном виде:

$$i\hbar \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \cdot \psi = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i \psi}{m} + \tilde{U}(q_1, q_2, \dots) \psi, \quad (17)$$

частным случаем которого является известное из классической механики уравнение Гамильтона:

$$H = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) + \tilde{U}(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (18)$$

где N — количество частиц в объеме V (частицы имеют по три степени свободы, отсюда $3N$); p_i — обобщенный импульс, или проекция импульса i -й частицы на одну из осей пространства; q_i — обобщенная координата; m — масса частицы; φ — функция, описывающая парное, в данном случае — центрально-сим-

метричное взаимодействие частиц; $\tilde{U}$ — потенциальная функция внешнего силового поля. Напомним, что пространство в pq -координатах называется *фазовым пространством*. Свободные молекулы воды (это возможно только при $T > 600$ К) имеют по три поступательных, по три вращательных и по три колебательных степени свободы (изменения расстояния между атомами О—Н и угла в связке Н—О—Н). Следовательно, для перегретого водяного пара фазовое пространство будет $18N$ -мерным! Кроме того, группы этих частиц могут располагаться на разных энергетических уровнях.

2. Применяя метод неопределенных множителей Лагранжа λ и μ , вычислить наиболее вероятное число частиц, имеющих энергию ϵ_i .

Решение.

- ✓ Число вероятных способов распределения частиц по энергетическим уровням составляет

$$w = \frac{n!}{\prod (n_i!)} . \quad (1)$$

- ✓ Очевидно, что иметь дело с такими астрономическими величинами (для одного моля идеального газа число частиц равно числу Авогадро) не очень удобно. Проще использовать логарифмические функции, что на практике и делается. Логарифмируя (1), получаем

$$\ln w = \ln (n!) - \sum \ln (n_i!). \quad (2)$$

- ✓ Подставляя соотношение Стирлинга для большого количества частиц

$$\ln (n!) = n \ln n - n \quad (3)$$

в (2) и учитывая, что $\sum n_i = n$, получаем

$$\begin{aligned} \ln w &= n \ln n - n - \sum n_i \ln (n_i) + \sum n_i = \\ &= n \ln n - \sum n_i \ln (n_i). \end{aligned} \quad (4)$$

- ✓ Поскольку статистическая термодинамика рассматривает преимущественно *стационарные состояния в консервативных системах* (вероятность распределения частиц — максимальна, внешние силовые поля — неизменны, все дей-

ствующие на частицы силы — потенциальны, все связи в системе — стационарны, число частиц n — постоянно), функция (1) и соответственно (4) должна быть максимальна. Условием экстремума является равенство нулю производной:

$$d \ln w = -\sum \ln(n_i) \partial n_i = 0. \quad (5)$$

Аналогичные экстремумы соответствуют постоянству числа *различимых*, т. е. фиксированных в пространстве, занимаемом ТС, частиц и постоянству общей энергии $\varepsilon = \sum \varepsilon_i \partial n_i = 0$ в ТС, что в сумме дает

$$dn + d\varepsilon + d \ln w = 0. \quad (6)$$

✓ С учетом неопределенных множителей λ и μ :

$$\begin{aligned} \lambda dn + \mu d\varepsilon + d \ln w &= 0, \\ \sum \lambda \partial n_i + \sum \mu \varepsilon_i \partial n_i - \sum \ln(n_i) \partial n_i &= 0, \\ \sum [\lambda + \mu \varepsilon_i - \ln n_i] \partial n_i &= 0, \\ \lambda + \mu \varepsilon_i &= \ln n_i, \end{aligned}$$

$$n_i = e^{\lambda} e^{\mu \varepsilon_i} = \frac{1}{e^{-\lambda} e^{-\mu \varepsilon_i}}. \quad (7)$$

Комментарий. Выражение (7) позволяет получать известные распределения частиц.

- *Распределение Максвелла—Больцмана* определяется по той же схеме, что и (7), но при этом вводится понятие *фактора вырождения* g_i , т. е. множителя, который указывает на число уровней с энергией ε_i :

$$n_i^{M-B} = g_i e^{\lambda} e^{\mu \varepsilon_i} = \frac{g_i}{e^{-\lambda} e^{-\mu \varepsilon_i}}. \quad (8)$$

При этом нет ограничений на количество частиц из их общего числа n , занимающих тот или иной энергетический уровень. Это распределение позволяет получить точное значение средней энергии ТС для различных частиц и дает очень хорошее приближение для неразличимых частиц.

- *Распределение Ферми—Дирака* применяется для *одинаковых* или неразличимых частиц с полуцелым спином (например, электронов, имеющих спин $s = \frac{1}{2}$), а проце-

дура его получения та же, что и при получении (7) и (8), но с учетом принципа Паули, запрещающего частицам с одинаковыми квантовыми числами занимать один и тот же энергетический уровень:

$$N_i^{F-D} = \frac{g_i}{e^{-\lambda} e^{-\mu \varepsilon_i} + 1}. \quad (9)$$

- Распределение *Бозе—Эйнштейна* применяется для неразличимых частиц с целым спином, на которые запрет Паули не распространяется:

$$N_i^{B-E} = \frac{g_i}{e^{-\lambda} e^{-\mu \varepsilon_i} - 1}. \quad (10)$$

Во всех распределениях необходимо определить коэффициенты λ и μ . Для определения λ используют распределение (8), откуда получаем

$$e^{\lambda} = \frac{N}{\sum g_i e^{\mu \varepsilon_i}} = \frac{N}{z}. \quad (11)$$

Сумма слагаемых для всех энергетических уровней, занимаемых частицами ТС, называется *суммой состояний частицы*

$$z = \sum g_i e^{\mu \varepsilon_i} \quad (12)$$

и используется во всех соотношениях статистической термодинамики.

- 3.** Для точечных частиц идеального газа, заключенного в ящик с размерами a, b, c , определить *поступательную сумму состояний*, поскольку эти частицы не могут обладать ни вращательной, ни колебательной видами энергии.

Решение.

- ✓ Для уравнения Шредингера [см. формулу (15) в задаче 1] решение ищем в виде

$$\varphi = X(x)Y(y)Z(z), \quad (1)$$

где X — функция только x ; Y — только y ; Z — только z . Подставляя (1) в (15), получаем

$$\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon - V_x - V_y - V_z) = 0, \quad (2)$$

где $V_{\text{я}} = V_x + V_y + V_z$ — потенциальная функция ящика, которую принимают равной нулю внутри ящика и непрерывно

возрастающей до бесконечности на его границах. Первые три члена в (2) независимы и постоянны, так как их сумма всегда постоянна. Введя неопределенные энергетические параметры, связанные уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z, \quad (3)$$

получаем вместо дифференциального уравнения с частными производными (2) три обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon_x - V_x) X &= 0, \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon_y - V_y) Y &= 0, \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon_z - V_z) Z &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

✓ Решаем уравнение для X . Для области внутри ящика, где $V_x = 0$, уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_x X = 0, \quad (5)$$

что эквивалентно уравнению для свободной частицы. Решение таких уравнений имеет вид

$$X = A \sin \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} x + B \cos \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} x. \quad (6)$$

✓ Если начало координат расположить в одном из углов ящика, то полученное решение будет справедливо для области $0 < x < a$. Здесь A и B — требующие определения произвольные постоянные.

✓ Для области за пределами ящика $0 > x > a$ потенциальная энергия $V_x = \infty$, и единственно возможное решение первого уравнения из (4) $X = 0$. Потребуем совпадения решений на границах ящика, поскольку функция должна быть непрерывной. При $x = 0$ имеем

$$0 = A \sin \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} 0 + B \cos \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} 0. \quad (7)$$

✓ Поскольку $\cos 0 = 1$, необходимо выполнение условия $B = 0$. Для $x = a$ имеем

$$0 = A \sin \left(\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} a. \quad (8)$$

✓ Решение будет иметь смысл только при $A \neq 0$, следовательно:

$$0 = \sin \left(\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} a, \quad (9)$$

откуда для периодической функции $\sin$:

$$\left(\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \varepsilon_x \right)^{\frac{1}{2}} a = \pi n_x, \quad (10)$$

где n_x — целое (квантовое) число, следовательно, решение предусматривает только лишь дискретные значения ε :

$$\left(\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \varepsilon_x \right) a^2 = \pi^2 n_x^2$$

и

$$\varepsilon_x = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x}{a} \right)^2. \quad (11)$$

✓ Очевидно, что такие же решения будут и по другим координатным осям, и энергия частицы, вынужденной двигаться в ограниченном пространстве, заданном непроницаемыми стенками или потенциальными условиями, будет описываться уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

С математической точки зрения (12) — уравнение эллипсоида:

$$\left(\frac{x}{a} \right)^2 + \left(\frac{y}{b} \right)^2 + \left(\frac{z}{c} \right)^2 = \rho^2 = \frac{8m\varepsilon_i}{\hbar^2}. \quad (13)$$

Поскольку квантовые числа n_i — действительные и положительные целые числа, а различие между энергетическими состояниями — мало, их сумма в диапазоне $0 \rightarrow \varepsilon$ почти равна объему эллипсоида:

$$V_s = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi abc \rho^3 = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \nu \rho^3 = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \nu \left(\frac{8m\varepsilon_i}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (14)$$

но только для положительных значений переменных, которые занимают $1/8$ объема эллипсоида. Число состояний с примерно одинаковыми энергиями в диапазоне между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$ (фактор вырождения) получаем дифференцированием:

$$g_i = \frac{4\pi m v \sqrt{2m}}{\hbar^2} \epsilon_i^{\frac{1}{2}} d\epsilon_i. \quad (15)$$

Подставив (15) в (12) и заменив суммирование интегрированием, получим значение суммы состояний для поступательного движения частиц в ящике:

$$\begin{aligned} z = \sum g_i e^{\mu \epsilon_i} &\approx \frac{4\pi m v \sqrt{2m}}{\hbar^2} \int_0^\infty \epsilon_i^{\frac{1}{2}} e^{\mu \epsilon_i} d\epsilon_i = \\ &= \frac{4\pi m v \sqrt{2m}}{\hbar^2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2(-\mu)^{\frac{3}{2}}} = \left(-\frac{2\pi m}{\hbar^2 \mu} \right)^{\frac{3}{2}} V_{\text{я}}. \end{aligned} \quad (16)$$

✓ Для определения μ представим *внутреннюю энергию* как $U = \sum \epsilon_i n_i$, а, воспользовавшись распределением Больцмана (8), получим

$$e^\lambda = \frac{n}{\sum g_i e^{\mu \epsilon_i}} = \frac{n}{z},$$

откуда

$$U = \frac{n}{z} \sum g_i \epsilon_i e^{\mu \epsilon_i}, \text{ так как } n = \sum n_i. \quad (17)$$

Если продифференцировать ϵ по μ при постоянном объеме $V_{\text{я}}$, получим

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_{V_{\text{я}}} = \sum g_i \epsilon_i e^{\mu \epsilon_i}. \quad (18)$$

✓ Подставляя (18) в (17), получаем, что внутренняя энергия является функцией суммы состояний и ее производной по μ при постоянном объеме ящика $V_{\text{я}}$:

$$U = \frac{n}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_{V_{\text{я}}} = n \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \mu} \right)_{V_{\text{я}}}. \quad (19)$$

✓ Прологарифмировав (16), получаем

$$\ln z = \ln \left[\left(-\frac{2\pi m}{\hbar^2 \mu} \right)^{\frac{3}{2}} V_{\text{я}} \right] = \frac{3}{2} \ln \left(-\frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} \ln \mu + \ln V_{\text{я}}, \quad (20)$$

взяв от которого производную

$$\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \mu}\right)_{V_n} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\mu} \quad (21)$$

и подставив ее в (19), получим среднюю поступательную энергию идеального газа:

$$U = \frac{3}{2} n \left(-\frac{1}{\mu}\right), \quad (22)$$

сопоставив которую с той же самой средней поступательной энергией идеального газа, даваемой *кинетической теорией*

$$U = \frac{3}{2} n k T, \quad (23)$$

получим искомое значение μ :

$$\mu = -\frac{1}{k T}. \quad (24)$$

Подставляя (24) в (16), получаем *поступательную сумму состояний для объема одного моля*:

$$z = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \hat{V}. \quad (25)$$

Комментарий. Окончательное общее выражение для *суммы состояний частицы* [см. (12)]

$$z = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k T}\right). \quad (26)$$

Выражение (26) и соответствующие квантовые условия (волновые функции), позволяющие получить суммы состояний для *жесткого ротатора* и *гармонического осциллятора*, более сложны и громоздки, чем вывод (25).

Приводим без вывода выражения для вращательной и колебательной суммы состояний.

Рассмотрим вращательную сумму состояний для жесткого ротатора. В отличие от поступательной суммы состояний, которая характеризует абсолютно все частицы, вращательную и колебательную суммы состояний могут иметь только лишь составные частицы: молекулы, гиперфрагменты, например вращающаяся вокруг общего центра электронно-позитронная пара, и т. д. Жестким или идеальным ротатором называется такая молекула, у которой расстояние между атомами в процессе вращения не изменяется.

Для молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, вращательная сумма состояний

$$z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I \kappa T}{\hbar^2}, \quad (27)$$

а для состоящих из разных атомов

$$z_{\text{вр}} = \frac{4\pi^2 I \kappa T}{\hbar^2}. \quad (28)$$

Для многоатомных молекул та же сумма состояний

$$z_{\text{вр}} = \left(\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \right) \left(\frac{8\pi^2 \kappa T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}}, \quad (29)$$

где I — главные (проходящие через центр масс) моменты инерции; σ — число возможных неразличимых положений вращения молекулы.

Теперь рассмотрим сумму состояний для гармонического осциллятора.

Гармоничность колебаний атомов в молекуле — такая же идеализация, как и неизменность формы при ее вращении. Если $g_i = 1$, т. е. колебательные уровни энергии не вырождены, то колебательная сумма состояний

$$z_{\kappa} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{\kappa T}\right)}. \quad (30)$$

5. Вывести выражения для статистического определения термодинамических функций U , p , S , I , F , G и c_v .

Решение.

✓ Макроскопические термодинамические функции, наблюдаемые в процессе эксперимента, в статистической термодинамике определяются суммой состояний [см. (26) задачи 4], содержащей все необходимые молекулярные и статистические данные.

Внутренняя энергия одного моля идеального газа определяется выражением (19) задачи 4 с учетом (24) той же задачи:

$$\begin{aligned} U &= n \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \mu} \right)_{V, n} = n \left[\frac{\partial \ln z}{\partial \left(\frac{1}{\kappa T} \right)} \right]_{V, n} = n \left[\frac{\partial \ln z}{\frac{\hbar \partial T}{k^2 T^2}} \right]_{V, n} = \\ &= n \kappa T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V, n} = \hat{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{\hat{V}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Тогда в расчете на одну частицу внутренняя энергия

$$U = \kappa T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V_{\text{я}}} . \quad (2)$$

✓ Сумма состояний для N различных частиц определяется как

$$Z = z^N, \quad (3)$$

а для неразличимых частиц

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (4)$$

и тем не менее статистика доказывает, что соотношение между числом способов для наиболее вероятного распределения частиц W и суммой состояний Z — одно и то же:

$$\ln W = \ln Z + \frac{U}{\kappa T}, \quad (5)$$

откуда

$$U = \kappa T (\ln W - \ln Z) = \kappa T \ln \left(\frac{W}{Z} \right). \quad (6)$$

Однако, поскольку $\partial \ln T = \frac{\partial T}{T}$, перепишем (2) для N частиц:

$$U = \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V_{\text{я}}} . \quad (7)$$

Проанализируем для получения давления изменение внутренней энергии замкнутой однофазной ТС фиксированного состава. Согласно правилу фаз Гиббса состояние такой ТС полностью определяется двумя независимыми переменными, т. е. $V_{\text{я}}$ и T (2). Продифференцировав (6) сначала по T , а затем по $V_{\text{я}}$ и сложив полученные результаты, будем иметь уравнение первого закона термодинамики:

$$dU = T d(\kappa \ln W) - \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V_{\text{я}}} \right)_T dV_{\text{я}}, \quad (8)$$

откуда понятно, что подведенная к ТС *теплота* в обратимом процессе по законам статистической термодинамики есть

$$\delta Q = T d\kappa \ln W, \quad (9)$$

а *давление*:

$$p = \kappa T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V_{\text{я}}} \right)_T . \quad (10)$$

✓ Для определения *изменения энтропии* Клаузиуса берем выражение (9):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = d\kappa \ln p_i, \quad (11)$$

проинтегрировав которое, получим

$$S = \kappa \ln p_i + (S_0 - \kappa \ln p_{i0}). \quad (12)$$

Для определения абсолютного значения S (как и любых других термодинамических функций) необходимо задать *произвольно выбранное ее значение для стандартного состояния*. Наиболее удобно воспользоваться третьим законом термодинамики и выбрать $T_0 = 0$, поскольку для полностью упорядоченного состояния, характерного, правда, только для кристаллов, при $T_0 = 0$: $p_i = 1$, $\ln p_i = 0$, $S_0 = 0$

$$S = \kappa \ln p_i. \quad (13)$$

Подставив (12) и (1) в (5), получим выражение для абсолютного значения энтропии:

$$S = \kappa \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V_\kappa} \right] = \kappa \left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right) \right]. \quad (14)$$

✓ *Энтальпия* определяется уравнением

$$H = U + pV_\kappa,$$

следовательно, в статистической интерпретации с учетом (8) и (10) будем иметь

$$H = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V_\kappa} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V_\kappa} \right)_T \right]. \quad (15)$$

✓ *Свободная энергия* (Гельмгольца) определяется уравнением

$$F = U - TS, \quad (16)$$

следовательно, после подстановки (7) и (14):

$$F = \kappa T \ln Z. \quad (17)$$

✓ *Изобарно-изотермный потенциал* (свободная энергия Гиббса):

$$G = H - TS = F + pV_\kappa,$$

с учетом (17) и (10):

$$G = \kappa T \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V_\kappa} \right)_T - \ln Z \right]. \quad (18)$$

✓ *Теплоемкость при постоянном объеме* получают дифференцированием (1) по T при условии постоянства объема:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V_n} = \hat{R} \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{V_n} + 2T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V_n} \right]. \quad (19)$$

Комментарий. Уравнения (5)—(19) завершают теоретическое построение статистической термодинамики и могут быть использованы для всех случаев термодинамического анализа, поскольку сумма состояний Z может быть однозначно определена абсолютной температурой, энергетическими уровнями и числом частиц ТС, а W — распределением энергии между частицами (числом частиц на каждом дискретном уровне энергии).

5. Определить распределение поступательной энергии идеального газа в бессиловом поле по энергетическим уровням.

Решение.

✓ Одномерное волновое уравнение для частицы получаем из уравнения Шредингера (15) в задаче 1.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon \right) \psi = 0.$$

✓ Полученное линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами имеет решение (6) — см. задачу 3:

$$\psi = A \sin \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon \right)^{1/2} x + B \cos \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon \right)^{1/2} x.$$

✓ Поскольку тригонометрические функции — периодические, ψ будет иметь конечные значения для всех значений x . Последнее означает, что энергия ε не квантуется и может иметь любое положительное значение в диапазоне $0 < \varepsilon < \infty$, т. е. энергетический спектр — непрерывный.

✓ Необходимо получить распределение энергии в функции доли от общего числа частиц с энергией от ε до $d\varepsilon$. Количество энергетических уровней с энергией частиц в диапазоне $\varepsilon \dots d\varepsilon$ (вырождение поступательных энергетических уровней) полу-

чаем из (15), а поступательную сумму состояний — из (16) задачи 3. Подставляя эти данные в закон распределения Максвелла—Больцмана (8) с учетом (10) задачи 2 и (24) задачи 3, получим

$$\begin{aligned}\frac{N_i}{N} &= \frac{4\pi m w \sqrt{2m}}{h^3} \left(\frac{h^2}{2\pi m \kappa T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{w} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} d\varepsilon_i = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} d \frac{\varepsilon_i}{\kappa T}.\end{aligned}$$

✓ Произведем замену

$$E = \frac{\varepsilon_i}{\kappa T},$$

получим зависимость

$$d \frac{N_i}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^{\frac{1}{2}} e^{-E} dE,$$

которая в непрерывном и дискретном ($dE = 0,25$) видах отражена на рис. 18.4.

Комментарий. Феноменологическая термодинамика распределениями частиц по энергиям не занимается, давая только лишь среднюю величину энергии (как и других термодинамических функций). Следовательно, она не может решать целый ряд проблем, связанных с множествами частиц, например проблему ухода из планетных атмосфер частиц, скорость которых превышает вторую космическую.

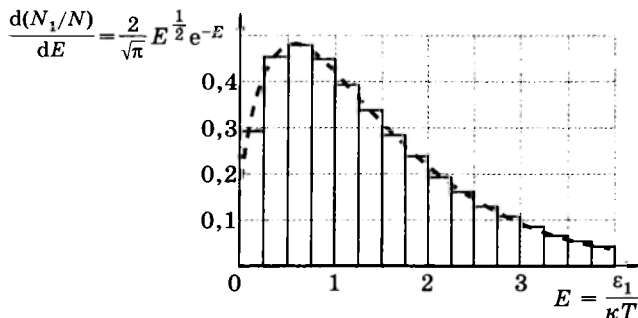


Рис. 18.4

6. Найти энтропию водяного пара при нормальных условиях (25 °C и 10^5 Па) при допущении, что он является идеальным газом. Характеристики молекулы воды приведены на рис. 18.5, при этом частота колебаний связи O—H равна приблизительно 3700 периодов/с, а частота колебаний, изменяющих угол H—O—H, равна 1600 периодов/с.

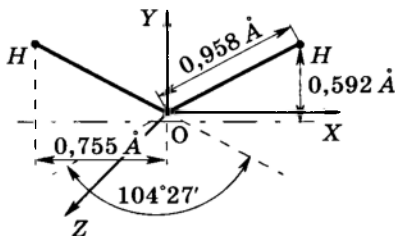


Рис. 18.5

Решение.

- ✓ В соответствии с (14) задачи 4 расчетная формула для определения энтропии

$$S = \kappa \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V_n} \right]. \quad (1)$$

- ✓ Для определения $\ln Z$ для неразличимых (для поступательного движения) частиц паров воды [формула (4) задачи 4]:

$$Z = \frac{z^n}{n!}$$

воспользуемся соотношением Стирлинга:

$$\ln Z = n \ln z - n \ln n + n \quad (2)$$

и, подставив (2) в (1), получим

$$S = n\kappa \left[\ln z - \ln n + 1 + T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V_n} \right]. \quad (3)$$

- ✓ Поступательная сумма состояний для одного моля идеального газа [см. формулу (25) задачи 3] после логарифмирования определяется выражением

$$\ln z = \ln \left[\left(\frac{2\pi m \kappa T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} w \right] = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi \kappa}{h^2} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln T + \ln w, \quad (4)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V_n} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T}. \quad (5)$$

✓ Подставляя (4) и (5) в (3), получим *поступательную составляющую мольной энтропии идеального газа*:

$$S_{\pi} = N_A \kappa \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi\kappa}{h^2} + \frac{3}{2} \ln m + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \ln T + \ln v - \ln N_A + 1 + T \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \right). \quad (6)$$

Далее необходимо учесть, что $\hat{R} = N_A \kappa = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $m = \hat{m}/N_A = \hat{m}/6,02 \cdot 10^{26}$, $\kappa = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ Дж}/\text{К}$, $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $v = \hat{R}T/\hat{m}p$. С учетом этих замечаний получим

$$S_{\pi} = \hat{R} \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi\kappa}{h^2} + \frac{3}{2} \ln \hat{m} - \frac{3}{2} \ln N_A + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{\hat{R}T}{\hat{m}p} - \ln N_A + 1 + \frac{3}{2} \right),$$

или

$$S_{\pi} = \hat{R} \left(152 + \frac{3}{2} \ln \hat{m} - 82,5 + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{\hat{R}}{\hat{m}} + \ln T - \ln p - \ln \frac{R}{k} + 2,5 \right), \quad (7)$$

или

$$S_{\pi} = \hat{R} \left(\frac{3}{2} \ln \hat{m} + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + 16,3 \right),$$

или (после подстановки заданных $\hat{m} = 18$, давления 10^5 Па и температуры $25 + 273,16 = 298,16 \text{ К}$):

$$S_{\pi} = 147,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (8)$$

✓ Для расчета *вращательной составляющей* заметим, что молекулы воды из-за их сложной конфигурации вращения уже не могут быть неразличимыми, поэтому воспользуемся соотношением для различимых частиц:

$$Z = z^n. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (1), получаем

$$S_{\text{в}} = n\kappa \left[\ln z + T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{\hat{V}_{\pi}} \right]. \quad (10)$$

✓ Для молекул воды берем логарифм вращательной суммы состояний (29) из задачи 3 и подставляем в полученное уравнение (10):

$$S_v = \hat{R} \left[\frac{3}{2} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \cdot \frac{8\pi^2 \kappa T}{h^2} + \frac{1}{2} \ln (I_x I_y I_z) \right]. \quad (11)$$

Производя вычисления, получаем

$$S_v = \hat{R} \left[157,7 + \frac{3}{2} \ln T - \frac{3}{2} \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln (I_x I_y I_z) \right]. \quad (12)$$

✓ Для температуры 298,16 К и $\sigma = 2$, так как у молекулы воды имеется два неразличимых способа вращения вокруг осей $X-X$, $Y-Y$ и $Z-Z$, проходящих через центр тяжести молекулы, получим

$$S_v = \frac{\hat{R}}{2} \ln (I_x I_y I_z) + 686,3. \quad (13)$$

✓ Момент инерции для жесткой, т. е. не меняющей своей конфигурации и размеров молекулы, относительно центра масс находится по известному из механики соотношению

$$I = m_1 a^2 + m_2 b^2, \quad (14)$$

где a и b — расстояния от масс до общего центра масс. Очевидно, что расстояние между массами равно $a + b = d$. Если сумма моментов относительно центра тяжести равна нулю (равновесие рычага), то

$$m_1 a = m_2 b \quad (15)$$

и

$$a = \frac{m_2 d}{m_1 + m_2}; \quad b = \frac{m_1 d}{m_1 + m_2}. \quad (16)$$

✓ Подставляя (16) в (14), получаем

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2. \quad (17)$$

Для определения I_i , кг·м², заметим, что $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, $m_H = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, а масса атома О составляет 16 атомных масс водорода, т. е. $m_O = 26,752 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$:

$$I_x = \frac{26,752 \cdot 10^{-27} \cdot 2 \cdot 1,672 \cdot 10^{-27}}{26,752 \cdot 10^{-27} \cdot 2 \cdot 1,672 \cdot 10^{-27}} 0,592 \cdot 10^{-20} = 1,04 \cdot 10^{-47};$$

$$I_y = \frac{1,672 \cdot 10^{-27} \cdot 1,672 \cdot 10^{-27}}{1,672 \cdot 10^{-27} \cdot 1,672 \cdot 10^{-27}} 2 \cdot 0,755 \cdot 10^{-20} = 1,9 \cdot 10^{-47}; \quad (18)$$

$$I_z = I_y.$$

Подставляя все это в (13), получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{в}} &= \frac{\hat{R}}{2} \ln (1,04 \cdot 10^{-47} \cdot 1,9 \cdot 10^{-47} \cdot 1,9 \cdot 10^{-47}) + 1373,5 = \\ &= -\frac{8,314}{2} \ln 3,75 \cdot 10^{-141} + 1373,5 = -1355 + 1373,5 = \\ &= 18,5 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

✓ Колебательная составляющая энтропии практически равна нулю и поэтому суммарная энтропия водяного пара в приближении идеального газа

$$S = S_{\text{п}} + S_{\text{в}} = 147,2 + 18,5 = 165,7 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (19)$$

Комментарий. В справочной литературе приведено значение энтропии водяного пара 188,4 Дж/(моль · К) для интервала температур 298—2500 К и для жидкости 69,96 Дж/(моль · К) без указания давления. Ранее говорилось о том, что водяной пар не может быть идеальным газом.

Основы термодинамики необратимых процессов

19.1. Энтропия и энергия

Термодинамическая функция энтропия (от греческих слов *εν* — в, т. е. внутрь, в себя; *τροπή* — превращение, т. е. одностороннее превращение или изменение, связанное с утратой) — основное понятие неравновесной термодинамики, впервые примененное в 1858 г. Р. Клаузиусом.

Слово «энергия» (от греческого слова *ἐνέργεια* — деятельность) появилось сначала в механике (И. Кеплер, 1619), а затем, с возникновением термодинамики (С. Карно, 1824), стало применяться в качестве одного из основных термодинамических понятий.

Физическое содержание термина «энтропия» состоит в том, что им обозначают величину, прямо пропорциональную логарифму вероятности (см. гл. 18). Чем более вероятное состояние приобретает ТС, тем больше ее энтропия. Очевидно, что в состоянии равновесия, поскольку оно наиболее вероятно для неживой природы, энтропия ТС максимальна. Для неравновесной системы характерны, как уже отмечалось, *процессы переноса*, приближающие ее к состоянию равновесия. Процессы переноса увеличивают энтропию ТС, поэтому вводится специальное важное понятие — *скорость возрастания энтропии в объеме ТРТ*.

Под термином «энергия» понимают *единую скалярную меру различных форм движения материи*. Работа совершается при переходе ТС из одного состояния в другое или, иначе говоря, при переходе одних видов энергии в другие, за исключением той части энергии, которая необратимо *перешла в теплоту, т. е. рассеялась, диссипировалась*. Очень часто ошибочно считают, что теплота — это та же энергия, что эти

два слова синонимы. На самом же деле *понятие «теплота» относится к процессу передачи энергии*. Теплота не может изменяться, накапливаться или передаваться. Применяемые до настоящего времени понятия: «аккумулирование теплоты», «теплопередача» и т. д. — выражения жаргонные. Более правильно говорить: «аккумулирование» или «передача тепловой» энергии, так как изменяется, накапливается или передается только энергия. Именно энергия в состоянии перехода между телами с различной температурой именуется теплотой.

Довольно распространенное мнение, что теплота — это совокупная энергия движения молекул ТРТ, породило немало типичных гипотез. Так, высказываются мнения об ограниченном характере второго закона термодинамики, о возможности создания вечного двигателя второго рода, о практической возможности реализации «демонов Максвелла», т. е. без затраты энергии с помощью специальных сил сортировать частицы по скоростям и получать тем самым разность температур в ТРТ и т. д. Понятия «энергия» и «тепловая энергия» — довольно сложны. Применяемые в термодинамике различные термодинамические функции, имеющие смысл энергии, такие, как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы, эксергия, требуют тщательного изучения в курсе *теоретической термодинамики*. Здесь же только напомним, что совокупная энергия движения молекул — это только часть внутренней энергии, поэтому она не может рассматриваться как эквивалент тепловой энергии.

Известное уравнение первого начала термодинамики

$$\delta Q = \delta E + \delta L \quad (19.1)$$

означает, что при передаче ТС теплоты δQ увеличивается собственная (упрощенно — внутренняя и внешняя) энергия системы δE и совершается работа δL по преодолению внешних сил сопротивления. Для понимания этого положения иногда приводят характерную аналогию: дождь — это не вода, а форма передачи воды от облаков к земле. Так и теплота — не энергия, а форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому. Работа при постоянной собственной энергии ТС может совершаться только в процессе передачи теплоты от источника к холодильнику.

Когда говорят, что часть энергии перешла в теплоту, то имеют в виду безвозвратно утраченную для совершения работы энергию, т. е. повышение энтропии ТРТ

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (19.2)$$

Таким образом, энтропия противоположна по смыслу другим энергетическим термодинамическим функциям. Увеличение энтропии ТС означает уменьшение ее располагаемой полезной энергии, способной преобразовываться в другие виды, или, что то же самое, — приближение ТС к равновесию (наиболее вероятному состоянию). В общем виде изменение энтропии рассматриваемого элемента ТРТ

$$dS = d_e S + d_i S \quad (19.3)$$

обусловлено взаимодействием с внешней средой, например тепловым (нагрев или охлаждение)

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \geq 0, \quad (19.4)$$

а также протеканием необратимых процессов в самом ТРТ, например выравниванием температуры в элементе ТРТ

$$d_i S \geq 0, \quad (19.5)$$

которое на основе второго закона термодинамики всегда положительно.

Изменение $d_e S$ по времени обусловлено полным потоком J_S энтропии через контрольную поверхность F , ограничивающую участок ТРТ,

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_F J_S dF = - \int_V \operatorname{div} J_S dV, \quad (19.6)$$

которое, как видно из формулы, можно представить в виде объемного источника или скорости возрастания энтропии (здесь применена теорема Остроградского—Гаусса).

Для определения изменения энтропии по времени внутри элемента ТРТ пользуются понятием *локальной скорости возрастания энтропии* в объеме ТРТ σ_s :

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma_s dV, \quad (19.7)$$

поэтому

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \operatorname{div} J_S dV + \int_V \sigma_s dV. \quad (19.8)$$

Одной из проблем необратимой термодинамики является определение σ , так как, не зная σ и пользуясь законами технической термодинамики для заведомо необратимых явлений, можно лишь констатировать, что энтропия в этом случае как бы теряет значение термодинамической функции.

Для определения σ используют законы сохранения массы, импульса, полной энергии (первое начало термодинамики) в их *локальной форме*, справедливой для *непрерывного ТРТ*, причем физические величины, определяющие его состояние, также должны быть непрерывными функциями координат и времени.

19.2. Закон сохранения массы

Во многих учебниках по основам теплопередачи уравнение сохранения массы для вязкой сжимаемой сплошной среды (уравнение неразрывности) приводится без вывода:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{w} = 0.$$

В том или ином частном виде это уравнение используется в прикладных дисциплинах (гидравлике, аэродинамике, прикладной газовой динамике и т. д.), поэтому имеет смысл остановиться подробнее на его выводе.

Если объем ТРТ равен V , то масса компонента k в этом объеме составит $\int_V \rho_k dV$, и равенство

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = 0$$

будет означать, что масса любого жидкого или газообразного компонента k в объеме V будет сохраняться неизменной с течением времени, как бы не изменялась форма этого объема (здесь ρ_k — плотность компонента k).

Пользуясь методом Эйлера, то же самое уравнение можно получить, рассматривая поток компонента k через неподвижную контрольную поверхность ТРТ площадью F . Очевидно, что мас-

са вытекающего из V и втекающего в него компонента k должна компенсироваться в общем случае изменением массы этого компонента внутри объема V , ограниченного контрольной поверхностью F . При сохранении массы в объеме V это изменение:

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dt dF = 0.$$

Очевидно, что скорость изменения массы любого компонента k из числа n за счет химических реакций и фазовых превращений* в объеме системы V

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dt dF = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV. \quad (19.9)$$

Выражение (19.9) означает, что скорость изменения массы в объеме V равна сумме потока массы компонента k в объем (или из объема) V через контрольную поверхность F и скорости образования компонента k в r химических реакциях и фазовых превращениях, протекающих в объеме V :

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_F \rho_k \vec{w}_k d\vec{F} + \sum_{j=1}^r \int_V v_{kj} J_j dV, \quad (19.10)$$

где $d\vec{F}$ — вектор, равный произведению $\vec{n} dF$ (здесь $\vec{n}$ — орт внешней нормали к поверхности dF), причем направление из объема наружу считается положительным; $\vec{w}_k$ — вектор скорости компонента k ; $v_{kj} J_j$ — скорость образования компонента k на единицу объема в j -й химической реакции или при фазовом превращении.

Для понимания смысла последнего слагаемого в (19.10) напомним некоторые сведения из химической термодинамики (см. гл. 15). Важным в химической термодинамике является понятие физико-химического процесса (фазового превращения, образования растворов, адсорбции и т. д.), а также понятие химического процесса (образование веществ в результате химических реакций). Стехиометрические соединения имеют постоянный** элементарный состав независимо от способа по-

* Номер k присваивается также отдельным компонентам плазмы.

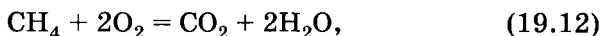
** Существуют соединения, химическая формула которых зависит от способа их получения (температуры, давления и т. д.). Такие соединения называются нестехиометрическими.

лучения вещества, например H_2O , CO_2 и т. д. В химических реакциях образования таких веществ действуют не произвольные, а стехиометрические количества реагирующих веществ. Уравнения химической реакции обычно записывают в виде

$$\sum_{k=1}^{n+m} \nu_k^0 B_k = 0, \quad (19.11)$$

где $B_1, B_2, \dots, B_n$ — исходные вещества; $B_{n+1}, B_{n+2}, \dots, B_{n+m}$ — конечные продукты реакции; ν_k^0 — стехиометрические коэффициенты, знак которых принято считать отрицательным для исходных веществ и положительным для продуктов реакции.

Так, например, в реакции горения метана



$$B_1 = \text{CH}_4; B_2 = \text{O}_2; B_3 = \text{CO}_2; B_4 = \text{H}_2\text{O};$$

$$\nu_1^0 = -1; \nu_2^0 = -2; \nu_3^0 = 1; \nu_4^0 = 2.$$

В данном примере исходные компоненты вступают только в одну ($j = 1$) химическую реакцию, в то время как в общем случае таких реакций может быть несколько (см. гл. 15).

В уравнении (19.10) вместо стехиометрических коэффициентов ν_{kj}^0 использованы пропорциональные им *удельные стехиометрические коэффициенты*

$$\nu_{kj} = \frac{\nu_{kj}^0}{M_k}, \quad (19.13)$$

где M_k — молярная масса компонента k (для CH_4 — 16, O_2 — 32, CO_2 — 44, H_2O — 18).

Скоростью j -й химической реакции называется изменение массы либо одного из исходных, либо одного из конечных продуктов этой реакции в единице объема за единицу времени:

$$J_j = \frac{dm_k}{dV dt}. \quad (19.14)$$

Произведение $\nu_{kj} J_j$ означает, таким образом, возникновение компонента k в единице объема в результате j -й химической реакции.

Каждое вещество (исходное или конечное) характеризуется своей мольной долей x_k в системе (напомним, что мольная доля равна объемной), состоящей из многих веществ, определяемой отношением числа молей компонента k к полному числу молей n :

$$x_k = \frac{n_k}{n} = \frac{n_k}{\sum_k n_k}. \quad (19.15)$$

Изменение числа молей, участвующих в реакции компонентов, пропорционально их стехиометрическому коэффициенту v_k :

$$dn_k \sim v_k \sim d\xi, \quad (19.16)$$

где параметр ξ определяет полноту прохождения реакции ($\xi = 0$ в начальный момент и $\xi = 1$ после полного завершения реакции). Полнота j -й реакции определяется ее скоростью J_j (19.14).

Возвращаясь к выражению (19.10), заметим, что *величины $\rho_k \vec{w}_k$ и J_j являются функциями как времени, так и пространственных координат.*

К первому интегралу в правой части уравнения (19.10) можно применить теорему Остроградского—Гаусса и получить интеграл по объему. Учитывая, кроме того, что подынтегральные функции для всех трех составляющих (19.10) и их производные непрерывны, а объем V произволен, заметим, что подынтегральные выражения должны равняться нулю, что приводит, в свою очередь, к получению дифференциального уравнения баланса массы:

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV + \int_V \operatorname{div} \rho_k \vec{w}_k dV - \sum_{j=1}^r \int_V v_{kj} J_j dV = 0 \quad (19.17)$$

или

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_k \vec{w}_k - \sum_{j=1}^r v_{kj} J_j \right) dV = 0, \quad (19.18)$$

откуда

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_k \vec{w}_k - \sum_{j=1}^r v_{kj} J_j = 0, \quad (19.19)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$.

Полученное уравнение можно просуммировать по всем компонентам k , поскольку $\sum_{k=1}^n v_{kj} = 0$, а $j = 1, 2, \dots, r$, что оз-

начает сохранение общей массы веществ до и после реакций. Получим *закон сохранения массы*:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{w}, \quad (19.20)$$

где полная плотность $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$, а $\vec{w}$ — скорость центра масс (массовая скорость) рассматриваемого объема элемента ТРТ:

$$\vec{w} = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k \vec{w}_k}{\rho}. \quad (19.21)$$

Уравнение (19.20) часто называют *уравнением неразрывности* или непрерывности. Сущность его состоит в том, что масса в элементе объема может изменяться только в случае ее втекания или вытекания из объема независимо от того, происходят в ТРТ какие-либо изменения (химические реакции, фазовые превращения и т. д.) или нет.

Уравнение (19.20) можно привести к другому часто встречающемуся виду:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{w} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{w} \operatorname{grad} \rho + \rho \operatorname{div} \vec{w} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \operatorname{div} \vec{w} \quad (19.22)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \operatorname{div} \vec{w} = 0. \quad (19.23)$$

В том случае, когда сжимаемостью жидкости можно пренебречь ($\partial \rho = 0$), уравнение упростится и для декартовых координат примет вид:

$$\operatorname{div} \vec{w} = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0. \quad (19.24)$$

Относительно центра выделенного объема dV могут наблюдаться «диффузионные потоки» каждого из k компонентов

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{w}_k - \vec{w}), \quad (19.25)$$

поэтому уравнение (19.23) лучше представить в развернутом виде (в виде n уравнений):

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\rho_k \operatorname{div} \vec{w} - \operatorname{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} J_j, \quad (19.26)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$.

Если использовать понятие концентрации компонента k , выраженной массовыми долями

$$g_k = \frac{m_k}{m}, \text{ причем } \sum_{k=1}^n g_k = 1, \quad (19.27)$$

тогда уравнение (19.26) с учетом (19.23) примет более простую форму:

$$\rho \frac{dg_k}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} J_j, \quad (19.28)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$.

Следует отметить, что относительно центра масс сумма потоков

$$\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0, \quad (19.29)$$

тогда независимыми окажутся только $n - 1$ из уравнений (19.28).

19.3. Закон сохранения количества движения

Уравнение сохранения количества движения согласно второму закону Ньютона представляет собой равенство производной по времени от полного изменения количества движения элемента ТРТ или ТС сумме всех действующих внешних сил и *дивергенции от тензора давления*:

$$\rho \frac{dw_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k\alpha}, \quad (19.30)$$

где декартовы координаты x_1, x_2, x_3 обозначены через x_α и x_β ($\alpha = 1, 2, 3$ и $\beta = 1, 2, 3$); $\vec{F}_{k\alpha}$ — внешняя сила, действующая на единицу массы k -го компонента вещества; $P_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора давлений по декартовым координатам.

Напомним, что тензором давлений (напряжений) является математическое выражение, определяемое в декартовых координатах девятью числами

$$P_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix}, \quad (19.31)$$

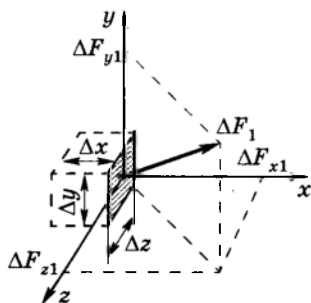


Рис. 19.1

каждое из которых есть отношение силы взаимодействия элементарной плоской площадки выделенного элементарного произвольно ориентированного кубика ТРТ к размеру этой площадки. Например, если площадка перпендикулярна оси xx (рис. 19.1), а сила, действующая на эту площадку, $\Delta F_1 = \Delta F_x$ в общем случае не перпендикулярна к плоскости этой площадки из-за наличия касательных напряжений, то компоненты этой силы в декартовых координатах $\Delta F_{x1} \equiv \Delta F_{11}$; $\Delta F_{y1} \equiv \Delta F_{21}$; $\Delta F_{z1} \equiv \Delta F_{31}$, будучи отнесенными к размеру этой площадки, дадут три компонента тензора (19.31):

$$\begin{aligned} P_{11} = P_{x1} &= \frac{\Delta F_{x1}}{\Delta y \Delta z}; \\ P_{21} = P_{y1} &= \frac{\Delta F_{y1}}{\Delta y \Delta z}; \\ P_{31} = P_{z1} &= \frac{\Delta F_{z1}}{\Delta y \Delta z}. \end{aligned} \quad (19.32)$$

Очевидно, что второй и третий столбец тензора (19.31) получается при рассмотрении площадок, перпендикулярных осям yy (сила ΔF_2) и zz (сила ΔF_3). В данном случае для лучшего понимания специальной литературы по рассматриваемому вопросу наряду с буквенными были использованы и числовые индексы ($x \equiv 1$; $y \equiv 2$; $z \equiv 3$).

В приведенных выше рассуждениях предполагалось, что для малых площадок $\Delta y \Delta z$ величины действующих на них сил (ΔF_{11} и др.) пропорциональны размерам этих площадок.

Тензор давлений (напряжений) изменяется в ТРТ от точки к точке, т. е. он определяет поле, но не скалярное, как поле температур, определяемое в каждой точке одним числом, и не векторное (например, поле скоростей), задаваемое тремя числами или тремя компонентами, а поле тензорное, задаваемое в каждой точке девятью числами, которые называются *компонентами тензора давлений (напряжений)*.

Если предположить, что рассматриваемый тензор — *симметричен* (т. е. силы, возникающие на противоположных гранях элементарного куба равны и противоположны, а это приемлемо ввиду малости самого куба), то он будет определяться всего шестью числами

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix}, \quad (19.33)$$

где $P_{12} = P_{21}$; $P_{31} = P_{13}$; $P_{32} = P_{23}$.

Если же ТРТ — неподвижная жидкость или газ, то тензор будет равен гидростатическому давлению (одинаковому по всем направлениям) и будет определяться одним параметром — давлением p :

$$P_{\alpha\beta} = p\delta_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}, \quad (19.34)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — *символ Кронекера*, равный 1 при $\alpha = \beta$ и равный 0 при $\alpha \neq \beta$.

В тензорных обозначениях уравнение (19.30) записывается так:

$$\rho \frac{dw}{dt} = -\text{Div } P + \sum_k \rho_k \vec{F}_k, \quad (19.35)$$

где тензор давлений P как бы обуславливает короткоживущие взаимодействия (столкновения) между частицами ТРТ, а приходящаяся на единицу массы сила $\vec{F}_k$ характеризует внешние силы и силы дальнего действия.

Из (19.30) можно получить уравнение баланса для кинетической энергии движения центра инерции выделенного объема ТРТ, если умножить обе части на компоненту массовой скорости w_α и просуммировать по α :

$$\rho \frac{d\left(\frac{1}{2}w^2\right)}{dt} = -\sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} (P_{\beta\alpha} w_\alpha) + \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} w_\alpha + \sum_{k, \alpha} \rho_k F_{k\alpha} w_\alpha. \quad (19.36)$$

Принимая во внимание (19.19), (19.25) и то обстоятельство, что для *консервативных сил* $\vec{F}_k$, *определяемых через потенциалы* ψ_k , справедливо выражение

$$\vec{F}_k = -\text{grad } \psi_k, \text{ причем } \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = 0, \quad (19.37)$$

можно получить уравнение для скорости изменения плотности потенциальной энергии:

$$\begin{aligned} \rho \psi &= \sum_k \rho_k \psi_k; \\ \frac{\partial(\rho \psi)}{\partial t} &= -\text{div} \left(\rho \psi w + \sum_{k=1}^n \psi_k \vec{J}_k \right) - \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k w - \\ &\quad - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k + \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r \psi_k v_{kj} J_j. \end{aligned} \quad (19.38)$$

При химических реакциях, в частном случае, когда последний член в (19.38) равен нулю:

$$\sum_k \psi_k v_{kj} = 0, \text{ где } j = 1, 2, \dots, r, \quad (19.39)$$

т. е. источник энергии отсутствует, потенциальная энергия может и сохраняться, однако при решении практических задач такое допущение может привести к неверным результатам.

Так, например, прямоточный двигатель с парамагнитным массозаборником принципиально может работать не только во встречном потоке воздуха, но и в статических условиях, благодаря тому, что магнитная восприимчивость (и вместе с ней потенциальная магнитная энергия) продуктов сгорания существенно меньше магнитной восприимчивости забираемого массозаборником кислорода воздуха.

Важно отметить, что в общем случае сумма кинетической (19.36) и потенциальной (19.38) энергии может не сохраняться из-за наличия составляющих типа источника энергии (19.39).

19.4. Закон сохранения энергии

Согласно первому началу термодинамики приращение собственной энергии неизолированной ТС в единицу времени равно работе внешних сил, приложенных к ТС, и притоку теп-

лоты за это же время (19.1). В неравновесной термодинамике обычно выделяют внутреннюю энергию, а другую часть собственной энергии — внешнюю кинетическую и потенциальную энергию относят к работе внешних сил. Уравнение принимает вид

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - \frac{dL}{dt}, \quad (19.40)$$

где dq и dL — не дифференциалы, а просто малые величины.

В уравнении (19.40) $\frac{dq}{dt}$ — теплота, подведенная в единицу времени извне и выделившаяся в ТС за счет фазовых и химических процессов, а также за счет диссипативных процессов рассеяния энергии.

Секундная работа внешних сил складывается из секундной работы сил давления, секундной работы деформации ТРТ и секундной работы, получаемой при диффузии различных компонентов k ТРТ в поле сил $\vec{F}_k$, которые для простоты рассуждений приняты консервативными:

$$\frac{dL}{dt} = -p \frac{dv}{dt} - \vec{w} \Pi_{\alpha\beta} : \text{Grad } \vec{w} + \vec{w} \sum_k \vec{J}_k \vec{F}_k, \quad (19.41)$$

где v — удельный объем; $\vec{w}$ — вектор скорости; $\vec{J}_k$ — вектор потока компонента k .

Напомним, что знак «:» означает скалярное произведение двух тензоров $(A_{\alpha\beta} : B_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta} \vec{A}_{\alpha\beta} \vec{B}_{\alpha\beta})$.

Полный тензор давлений $P_{\alpha\beta}$ (19.33) удобно представить в виде суммы двух тензоров: скалярного тензора или гидростатического давления (19.34) (первый член в (19.41)) и тензора $\Pi_{\alpha\beta}$, обозначающего динамическую характеристику неупругой среды (тензор вязких напряжений):

$$P_{\alpha\beta} = p \delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}.$$

Окончательно уравнение сохранения энергии будет иметь вид

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - \vec{w} \Pi_{\alpha\beta} : \text{Grad } \vec{w} + \vec{w} \sum_k \vec{J}_k \vec{F}_k. \quad (19.42)$$

19.5. Уравнение баланса энтропии

Полная энтропия в элементарном объеме ТС dV может быть выражена через энтропию единицы массы s :

$$S = \int_V \rho s \, dV. \quad (19.43)$$

Учитывая изменения энтропии за счет взаимодействия ТС с внешней средой $d_e s$ (19.6) и за счет необратимых процессов внутри ТС $d_i s$ (19.7), можно написать полное выражение для энтропии в объеме V :

$$\int_V \left(\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \operatorname{div} J_{s\Sigma} - \sigma \right) dV = 0, \quad (19.44)$$

где $J_{s\Sigma}$ — полный поток энтропии. Поскольку объем V произволен, справедливо равенство

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} J_{s\Sigma} + \sigma, \quad (19.45)$$

представляющее собой математическое выражение 2-го закона термодинамики для объема V , имеющее смысл уравнения баланса энтропии ($\sigma \geq 0$).

Уравнение (19.45) в соответствии с правилами векторного анализа эквивалентно другому выражению

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} J_s + \sigma, \quad (19.46)$$

где поток J_s равен разнице между полным потоком энтропии и конвективным членом $\rho s \vec{w}$:

$$J_s = J_{s\Sigma} - \rho s \vec{w}. \quad (19.47)$$

Рассмотрим составляющие (19.46) подробнее.

Для термодинамики равновесных систем энтропия s единицы массы вещества однозначно может быть определена такими, например, параметрами, как внутренняя энергия u , удельный объем v и массовая концентрация компонента g_k :

$$s = s(u, v, g_k), \quad (19.48)$$

а ее полный дифференциал — одним из известных фундаментальных соотношений Гиббса для объединенного выражения первого и второго начал термодинамики

$$T \, ds = du + p \, dv - \sum_{k=1}^n \varphi_k \, dg_k, \quad (19.49)$$

где p — равновесное давление, φ_k — химический потенциал компонента k , который обозначает изменение энергии ТС, вызываемое изменением числа молей k -го компонента на единицу массы при неизменных прочих параметрах состояния ТС:

$$\varphi_k = \left(\frac{du}{dM_k} \right)_{v, s, M_k}, \quad (19.50)$$

т. е. в случае (19.49) — при неизменных удельном объеме и удельной массовой энтропии.

В классической термодинамике доказывается, что величина φ_k не изменяется, если задавать не v и s , а любые два других независимых параметра состояния — s и p ; T и v или T и p — и рассматривать соответствующие им термодинамические потенциалы H , F , G . При этом, естественно, состав многокомпонентной системы и воздействие на нее внешних полей должны оставаться неизменными. Таким образом, химический потенциал определяется интенсивными величинами и сам *представляет собой интенсивную величину*.

Принимая, что отклонения ТС от состояния равновесия незначительны, для неравновесной ТС остается справедливым равновесное состояние (19.48), поэтому запишем (19.49) не в статическом виде, а в виде зависимости термодинамических параметров от времени:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \varphi_k \frac{dg_k}{dt}. \quad (19.51)$$

Практика показала, что, несмотря на, казалось бы, жесткое ограничение о близости ТС к состоянию равновесия, выражение (19.51) оказывается пригодным для термодинамического анализа широкого класса неравновесных явлений, даже весьма далеких от состояния равновесия.

Явная форма уравнения баланса энтропии (19.46) может быть получена, если в (19.51) подставить (19.41) с учетом того, что

$$\rho \frac{dq}{dt} = - \operatorname{div} \vec{J}_q. \quad (19.52)$$

Кроме того, следует использовать также (19.28) и понятие химического сродства реакций A_j ($j = 1, 2, \dots, r$):

$$A_j = \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \varphi_k. \quad (19.53)$$

Полученное уравнение баланса энтропии

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\operatorname{div} \vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \Pi_{\alpha\beta} : \operatorname{Grad} \vec{w} + \\ + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \vec{F}_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \varphi_k \operatorname{div} \vec{J}_k - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \quad (19.54)$$

можно представить в форме (19.46):

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_q - \sum_k \varphi_k \vec{J}_k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \operatorname{Grad} T - \\ - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left(T \operatorname{Grad} \frac{\varphi_k}{T} - \vec{F}_k \right) - \frac{1}{T} \Pi_{\alpha\beta} : \operatorname{Grad} \vec{w} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j, \quad (19.55)$$

где *поток энтропии*:

$$J_S = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \varphi_k \vec{J}_k \right), \quad (19.56)$$

а скорость возрастания энтропии в объеме ТРТ

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \operatorname{Grad} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left(T \operatorname{Grad} \frac{\varphi_k}{T} - \vec{F}_k \right) - \\ - \frac{1}{T} \Pi_{\alpha\beta} : \operatorname{Grad} \vec{w} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0, \quad (19.57)$$

причем, очевидно, $\sigma = 0$ для ТС, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Поток энтропии (19.56) состоит из двух составляющих: «приведенного» потока тепла $\vec{J}_q/T$ и потока, связанного с диффузионным потоком ТРТ $\vec{J}_k$.

В свою очередь, *скорость возрастания энтропии* в рассмотренном частном случае определяется четырьмя составляющими: *теплопроводностью, диффузией, вязким трением*, обусловленным градиентом поля скоростей, а также *химическими реакциями*.

Вопросы возрастания энтропии и необратимости в классической термодинамике также изучаются, но только качественно и при условии, что не соблюдается закон обратимости замкнутого термодинамического процесса, т. е. контурный интеграл энтропии оказывается положительно определенным: $\oint ds > 0$.

Вследствие чего энтропия как бы перестает быть функцией состояния, поскольку не соблюдается постулат классической термодинамики $\oint dS = 0$.

Неравновесная же термодинамика позволяет с помощью приведенных выше уравнений количественно определить величину $\oint dS$, которую иногда называют *производством энтропии в объеме ТРТ*. Изучая процессы переноса, например теплопроводность, неравновесная термодинамика в полной мере оправдывает свое название, в то время как классическая термодинамика, по сути дела, никакой динамикой тепла не занимается. Заметим, что до сих пор ряд специалистов настойчиво предлагают в связи с этим обстоятельством называть классическую термодинамику *термостатикой*.

19.6. Уравнения состояния

Уравнения, отражающие связь между параметрами состояния ТС, называются *уравнениями состояния*. Параметры состояния могут быть внутренними, если зависят только от внутренней природы ТРТ, и внешними, если определяются внешними факторами.

К внутренним параметрам состояния, напомним, относятся давление p , температура T , удельный объем v , химический потенциал ϕ_k , а к внешним — полный объем ТРТ или ТС, напряженности внешних полей (гравитационного, магнитного, электрического).

Уравнения состояния отражают функциональное соответствие между значениями внутренних и внешних параметров состояния для *макродел*. Наиболее простыми являются уравнения состояния *однородных ТРТ постоянного состава*, находящихся в условиях пренебрежимо малых воздействий внешних полей:

$$f(p, v, T) = 0, \quad (19.58)$$

т. е. определяют состояние ТРТ заданием всего лишь двух независимых параметров.

Наиболее полно изучены уравнения состояния для газов. В курсах технической термодинамики изучают, как правило,

только лишь уравнения состояния идеальных газов и уравнение Ван-дер-Ваальса, дающее качественное представление о переходе вещества из газообразного состояния в жидкое. Для практических нужд в настоящее время частные (т. е. справедливые только для определенного интервала термодинамических параметров) уравнения состояния для реальных газов, как правило, не используются, так как в результате обобщения большого количества известных зависимостей был открыт эмпирический *закон соответственных состояний*, суть которого в том, что все газы подчиняются одному уравнению состояния, выраженному в *приведенных параметрах состояния* (термодинамическое подобие газов).

Общее уравнение состояния для газов очень редко удается распространить на плазму, жидкость и твердые тела. Обычно же для этих агрегатных состояний приходится пользоваться большим количеством экспериментальных зависимостей типа (19.58), применяя иногда несколько десятков уравнений состояния для одного и того же вещества с учетом его фазовых превращений. В последнее время получены уравнения состояния многих твердых тел при сверхвысоких давлениях, что дало возможность поставить на промышленную основу производство дорогостоящих ювелирных и технических кристаллов (алмазов, сапфиров, рубинов), в том числе и не встречающихся в природе (фианитов). В частности, для получения алмазов требуется давление порядка 10^5 атм (10^{10} Па) и температура 3000 К.

Научной основой технологических процессов получения перечисленных материалов является неравновесная необратимая термодинамика.

Значительно более сложны и пока недостаточно изучены уравнения состояния для многокомпонентных неоднородных ТРТ переменного состава, находящихся под существенным влиянием внешних полей. Для каждого отдельного случая приходится исследовать ТС на равновесие, ибо уравнения состояния, строго говоря, справедливы только для равновесных состояний. Пока подобные термодинамические задачи удалось решить лишь для бинарных смесей. В остальных случаях приходится применять приближенный анализ, экспериментальные и графические методы.

В неравновесной термодинамике уравнений состояния в общепризнанном смысле не существует. Более того, при неравновесных термодинамических процессах могут не соблюдаться основные положения равновесной термодинамики: *изобарная теплоемкость может стать меньше изохорной, изотермическая сжимаемость газа может оказаться меньше адиабатической*, что открывает возможность создания новых технических средств и новых технологических процессов.

Современная неравновесная макроскопическая термодинамика пока еще находится в начале своего становления — изучает процессы, близкие к состоянию термодинамического равновесия с использованием основных фундаментальных соотношений равновесной термодинамики: уравнений состояния, закона Майера (при отсутствии химических реакций) и т. д.

Существенно неравновесные процессы, имеющие нелинейный характер зависимости потоков и термодинамических сил, также начинают успешно исследоваться, однако для этого приходится использовать не феноменологические, а статистические методы расчета термодинамических функций по молекулярным данным (см. гл. 18).

Что же касается феноменологических уравнений неравновесной линейной термодинамики, то они успешно применяются с учетом равновесных уравнений состояния при расчете МГД-генераторов и двигателей, тепловых труб, электрохимических и топливных элементов, при расчете химических установок, анализе биологических процессов, в том числе происходящих на клеточном и молекулярном уровнях, при создании основ общей теории эффективности процессов и явлений и т. д.

19.7. Линейные уравнения связи потоков и термодинамических сил

Предположение о *малых отклонениях от равновесного состояния* позволило сформулировать основные принципы неравновесной термодинамики, в частности постулировать, основываясь на многочисленных линейных экспериментальных законах: теплопроводности (Фурье, 1822), Ома (1826), диффузии

(Фик, 1855), фильтрации (Дарси, 1856) и т. д., что *потоки и термодинамические силы для любых процессов переноса связаны линейно*:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (19.59)$$

где L_{ik} — феноменологические или кинетические коэффициенты переноса; J_i и X_i — декартовы компоненты независимых потоков и термодинамических сил, входящих в выражение (19.57), обобщенная запись которого имеет вид

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \geq 0 \quad (19.60)$$

или с учетом (19.59)

$$\sigma = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k \geq 0. \quad (19.61)$$

Для выполнения условия неотрицательности σ достаточно, чтобы все члены *симметричной матрицы*, составленной из кинетических коэффициентов

$$L_{ik} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1k} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{i1} & L_{i2} & L_{i3} & \dots & L_{ik} \end{pmatrix}, \quad (19.62)$$

подчинялись определенным условиям, а именно: все диагональные элементы L_{11} , L_{22} и т. д. должны быть положительными, а остальные удовлетворять условию

$$L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2. \quad (19.63)$$

Совместное решение (19.59), (19.28), (19.30), (19.41) и (19.55) позволяет найти изменение во времени всех локальных (местных) термодинамических параметров состояния ТС при необратимых процессах.

При этом *решения для теплопроводности, электропроводности и диффузии являются точными*, поскольку линейный закон (19.59) для этих явлений, как показывают эксперименты, сохраняет силу даже при экстремальных условиях. Течение газа со сверхзвуковыми скоростями, химические реакции, распространение интенсивных акустических волн по-

что всегда описываются нелинейными законами, поэтому решения в строгом смысле могут быть только приближенными, но, конечно, намного более точными, нежели для квазистационарных приближений равновесной или классической термодинамики.

Важным достижением неравновесной термодинамики является возможность решения системы линейных уравнений переноса при наличии нескольких потоков различной природы с использованием *линейного программирования* и ЭВМ.

При решении системы уравнений неравновесной термодинамики используются *обобщенные начальные и граничные условия 1, 2 и 3-го рода*, когда задаются не только температура, тепловой поток и условия теплообмена, но и потенциальные функции (температура, электрический потенциал, массовый потенциал и т. д.), потоки (теплоты, электричества, массы и т. д.) и условия взаимодействия со средой.

19.8. Принцип Кюри

Уравнения неравновесной термодинамики могут быть упрощены за счет применения *принципа симметрии, или принципа Кюри*. Суть этого принципа состоит в том, что в силу свойств симметрии ТС компоненты потоков J_i фактически зависят не от всех компонентов термодинамических сил X_j , хотя в соответствии с (19.59) каждая декартова координата вектора потока J_i принципиально должна быть линейной функцией декартовых компонент всех термодинамических сил, существенных в конкретной задаче.

Так, химические реакции в ранее изотропной ТС не влияют на процесс теплопроводности в ней при перемене на противоположное направления вектора теплового потока. Иначе говоря, *симметрия физической картины процесса теплопроводности в ТС с химическими реакциями сохраняется*. Поскольку градиенты температуры (но не тепловых потоков) в ТС влияют на скорость химической реакции, следует определять совместный эффект от химических реакций и от теплопроводности, но в силу принципа симметрии (прин-

ципа Кюри) это делается независимо. Рассмотренный принцип оказался справедливым и для более сложных явлений.

Потоки и термодинамические силы могут иметь различные *тензорные размерности*, а это означает, что, применив *математические приемы преобразования координат (вращение, отражение)*, декартовы компоненты этих величин можно изменить таким образом, что связь (19.59) упрощается.

Рассмотрим изотропную ТС, у которой в равновесном состоянии физико-химические свойства одинаковы по любым направлениям. Как известно, теплопроводность и диффузия, а также соответствующие перекрестные эффекты — явления векторные, *а вектор — это тензор первого ранга*. Химические реакции в таких изотропных ТС — явления скалярные (*скаляр — это тензор нулевого ранга*). Наконец, *деформация описывается, как правило, тензором второго ранга*, а тензорами более высоких рангов — деформации упругих или сжимаемых тел (*тензор произвольных деформаций связан с тензором напряжений системой линейных уравнений, коэффициенты в которых составляют тензор четвертого ранга*). Электрическое поле в кристалле линейно связано с тензором напряжений, причем *пьезоэлектрические коэффициенты связи образуют тензор третьего ранга*.

Анализ уравнений линейной неравновесной термодинамики показал, что *потоки и термодинамические силы не связаны между собой в том случае, если их тензорная размерность отличается на нечетное число рангов*. В изотропной ТС *потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности между собой связаны быть не могут*.

Таким образом, можно почленно определить составляющие σ в (19.57), каждая из которых должна быть положительно определенной.

В анизотропных ТРТ (кристаллы, композитные материалы) кинетические коэффициенты представляют собой тензоры. Рассмотрим, например, феноменологические уравнения для потоков теплоты и вещества. Будем считать существенными только явления теплопроводности, диффузии и пе-

рекрестные эффекты взаимного влияния, а вязкостью, деформацией и химическими реакциями для простоты пренебрегаем. Тогда

$$\vec{J}_q = -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \frac{[\text{grad}(\varphi_k - \varphi_n)_T - \vec{F}_k + \vec{F}_n]}{T}; \quad (19.64)$$

$$\vec{J}_i = -L_{iq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{[\text{grad}(\varphi_k - \varphi_n)_T - \vec{F}_k + \vec{F}_n]}{T}, \quad (19.65)$$

где $i = 1, 2, \dots, n-1$; φ_k, φ_n — химические потенциалы; $\vec{F}_k$ и $\vec{F}_n$ — массовые консервативные силы; $L_{qq}, L_{qk}, L_{iq}, L_{ik}$ — тензоры. Так, например, L_{qq} пропорционален тензору теплопроводности $L(r)$ в уравнении Фурье для анизотропного кристалла в магнитном поле $\vec{B}$, влияющем на теплопроводность:

$$\vec{J}_q(\vec{r}) = -L(\vec{r}, \vec{B}) \text{grad } \Delta T, \quad (19.66)$$

где $\vec{r}$ — радиус-вектор; $\Delta T = T(\vec{r}) - T_0$; T_0 — температура в произвольной точке r_0 .

Для определения вида этих тензоров *надо знать свойства симметрии рассматриваемого ТРТ*, так как симметрия может существенно уменьшать число кинетических коэффициентов.

В изотропных системах (жидкостях, газах), как уже говорилось, все тензоры, связывающие потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности, обращаются в нуль. В силу чего для таких ТС справедливо более простое по сравнению с (19.60) соотношение

$$\sigma = \sum_{i=1}^{m_0} J_i X_i + \sum_{i=1}^{m_1} J_i \cdot \vec{X}_i + \sum_{i=1}^{m_2} J_i : X_i + \dots, \quad (19.67)$$

где первое слагаемое связывает скаляры, второе — векторы, третье — тензоры второго ранга и т. д.

19.9. Соотношения взаимности

Дальнейшее упрощение феноменологических уравнений неравновесной термодинамики возможно за счет сокращения числа кинетических коэффициентов. Для этого используются

соотношения взаимности, отражающие инвариантность этих уравнений относительно обращения времени:

$$L_{ik}^{(\alpha\alpha)} = L_{ki}^{(\alpha\alpha)}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n; \quad (19.68)$$

$$L_{ik}^{(\alpha\beta)} = -L_{ki}^{(\beta\alpha)}, \quad i = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, m; \quad (19.69)$$

$$L_{ik}^{(\beta\beta)} = L_{ki}^{(\beta\beta)}, \quad i, k = 1, 2, \dots, m. \quad (19.70)$$

В данном случае параметры α_i обозначают отклонения *четных функций скоростей частиц* (локальная энергия, концентрация и т. д.) A_i от их равновесного состояния A_i^0 :

$$\alpha_i = A_i - A_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (19.71)$$

а параметры β_i — отклонения от равновесного состояния *нечетных функций скоростей частиц*

$$\beta_i = B_i - B_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (19.72)$$

Очевидно, что при равновесии $\alpha_i = \beta_i = 0$.

Феноменологические уравнения, в которых используются коэффициенты (19.68)—(19.70), могут быть представлены в форме

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(\alpha\alpha)} X_k + \sum_{k=1}^m L_{ik}^{(\alpha\beta)} Y_k, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (19.73)$$

$$\frac{d\beta_i}{dt} = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(\beta\alpha)} X_k + \sum_{k=1}^m L_{ik}^{(\beta\beta)} Y_k, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (19.74)$$

где X_k и Y_k — некоторые линейные комбинации параметров состояния

$$X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = - \sum_{k=1}^n g_{ik} \alpha_k, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (19.75)$$

$$Y_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial \beta_i} = - \sum_{k=1}^m h_{ik} \beta_k, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (19.76)$$

Здесь g_{ik} ($i, k = 1, 2, \dots, n$) и h_{ik} ($i, k = 1, 2, \dots, m$) — положительно определенные матрицы — вторые производные ΔS по переменным α и β , а ΔS — отклонение энтропии от равновесного состояния

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n g_{ik} \alpha_k \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^m h_{ik} \beta_k \beta_i. \quad (19.77)$$

При наличии магнитного поля $\vec{B}$ в случае обращения времени частицы для сохранения свойства инвариантности должны двигаться в обратную сторону, а это возможно только тогда, когда одновременно с обращением времени изменяет знак и магнитное поле. Поэтому имеем

$$L_{ik}^{(\alpha\alpha)}(\vec{B}, \vec{w}) = L_{ki}^{(\alpha\alpha)}(-\vec{B}, -\vec{w}), \quad i, k = 1, 2, \dots, n; \quad (19.78)$$

$$L_{ik}^{(\alpha\beta)}(\vec{B}, \vec{w}) = -L_{ki}^{(\beta\alpha)}(-\vec{B}, -\vec{w}), \\ i = 1, 2, \dots, n, k = 1, 2, \dots, m; \quad (19.79)$$

$$L_{ik}^{(\beta\beta)}(\vec{B}, \vec{w}) = L_{ki}^{(\beta\beta)}(-\vec{B}, -\vec{w}), \quad i, k = 1, 2, \dots, m. \quad (19.80)$$

Кинетические коэффициенты L_{ik} , как правило, определяются экспериментально.

19.10. Экстремальность скорости возрастания энтропии

При исследовании уравнений неравновесной термодинамики необходимо учитывать экстремальные (минимальные и максимальные) скорости роста энтропии для физических и биологических систем. Установлено, что *для ряда стационарных состояний ТС скорость возрастания энтропии минимальна.*

При стационарном состоянии ТС термодинамические параметры не зависят от времени. Стационарные состояния могут быть равновесными или неравновесными. Специальными исследованиями было установлено, что стационарное неравновесное состояние ТС устойчиво по отношению к возмущениям, а это есть обобщение известного принципа Ле Шателье—Брауна, справедливого для равновесных состояний. Напомним, что в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна ТС, находящаяся в равновесии, так реагирует на внешнее воздействие, что уменьшает степень этого воздействия. Иначе говоря, равновесные состояния ТС устойчивы. В свою очередь, термодинамическое равновесие — это частный случай стационарного состояния ТС.

Для обеспечения устойчивости стационарного состояния ТС или минимальной скорости возрастания энтропии для ТС в стационарном состоянии необходимо, чтобы соблюдались три условия:

- потоки и термодинамические силы должны быть связаны линейными феноменологическими соотношениями

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k; \quad (19.81)$$

- соотношения взаимности должны иметь вид

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (19.82)$$

В присутствии магнитного поля (19.78)—(19.80) условие (19.82) не выполняется и требуются дополнительные исследования;

- феноменологические коэффициенты (19.82) должны быть постоянными.

Условие минимальной скорости возрастания энтропии или, что то же самое, условие устойчивости стационарного состояния ТС, может быть записано как

$$\frac{\partial P}{\partial t} \leq 0, \quad (19.83)$$

где P — скорость возрастания энтропии во всем объеме V ТРТ:

$$P = \int_V \sigma_s dV = \int_V \sum_i J_i X_i dV, \quad (19.84)$$

здесь J_i — потоки; X_i — термодинамические силы.

Принцип максимального возрастания энтропии (принцип наименьших необратимых сил) разрабатывается с целью обобщения теории. Благодаря этому принципу оказывается возможным исследовать не только линейные, но и некоторые *нелинейные уравнения термодинамики необратимых процессов*, характерные для *неньютоновских жидкостей*, для вязкоупругих, вязкопластичных и пластичных тел, среди которых есть тела, обладающие свойствами «памяти» к первоначальному состоянию, для интенсивных акустических волн, для сверхзвуковой газовой динамики и т. д.

19.11. Принципы построения обобщенной термодинамики

На рис. 19.2 приведена схема общего построения термодинамики. Для примера изображена графическая зависимость термодинамического потока J_1 , например электронов в полупроводнике и сопряженного с ним потока «дырок» $\tilde{J}_1$, от термодинамической силы X_1 , например градиента напряженности электрического поля. В реальных случаях приходится оперировать несколькими потоками J_i и несколькими силами X_i различной размерности (и физической, и тензорной), поэтому на одном графике изобразить их нельзя. Требуется серия изображений. Точка O в центре графика соответствует случаю $J_1 = 0$ и $X_1 = 0$, т. е. отсутствию и потоков, и термодинамических сил, характеризует классическую термодинамику. Область, ограниченная прямой $J_1 = 0$, соответствует равновесному состоянию ТС, когда одни термодинамические силы скомпенсированы другими. В литературе иногда можно встретить термин *термостатика*. Этим термином предлагается называть раздел термодинамики, изучающий равновесные состояния. Область линейной зависимости J_1 и $\tilde{J}_1$ от X_1 , находящаяся внутри пунктирного круга, соответствует неравновесной термодинамике, изучающей процессы переноса при малом неравновесии (МН). Область, огра-

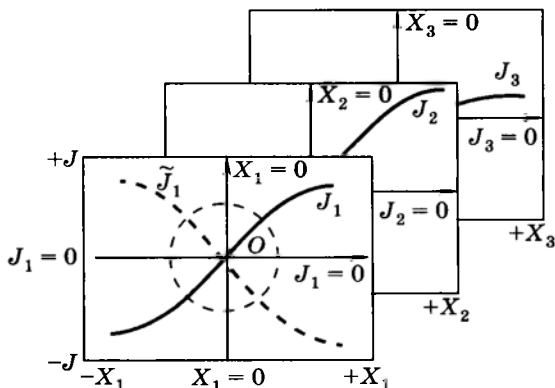


Рис. 19.2

ниченная прямой $X_1 = 0$, характеризует наличие инерционных и квантовых (сверхпроводимость, сверхтекучесть) потоков при отсутствии вынуждающих сил. Наконец, область нелинейной неравновесной термодинамики (большое неравновесие — БН) распространяется от МН во все стороны практически неограниченно. Именно эта, пока в достаточной мере не разработанная область термодинамики, соответствует реальной окружающей природе — как живой, так и неживой. По-видимому, в дальнейшем эта довольно обширная область также будет разбита на характерные участки со своими термодинамическими особенностями.

На рис. 19.2 нельзя строго указать область технической термодинамики, поскольку она, в соответствии с конкретными техническими потребностями, в той или иной мере может охватывать любые области, правда, с известными упрощениями и оговорками.

Основные явления, изучаемые неравновесной термодинамикой, приведены в табл. 19.1. Все они изучены экспериментально в *гетерогенных ТС, именуемых термодинамическими парами*, схема которых приведена на рис. 19.3, где 1, 2, 3 — фазы ТРТ; 4 — обводной канал; 5, 6 — внешнее тепловое и силовое воздействие; 7 — массообмен с окружающей средой. Обводной канал 4 может быть представлен обыкновенной трубой для передачи ТРТ, тепловой трубой, электрическим проводником, проточной частью турбины или компрессора, капиллярным каналом, мембраной и т. д.

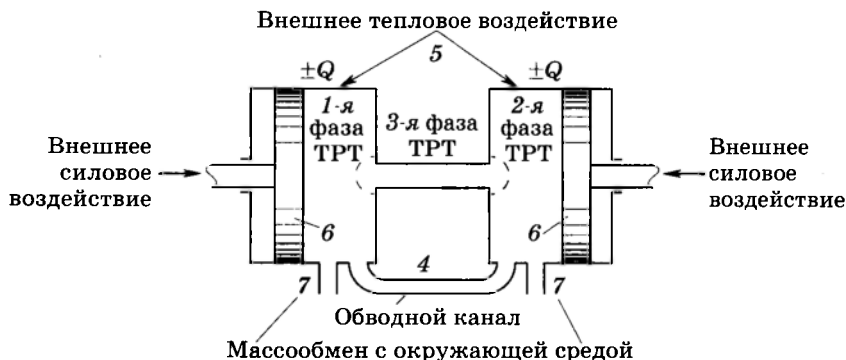


Рис. 19.3

Таблица 19.1

Термодинамическая пара	Принцип функционирования
БарокINETическая	Разность давлений в полостях 1 и 2 создает поток субстанции в канале 3
Термофильтрационная	Разность температур в полостях 1 и 2 создает поток субстанции через канал 3. Если канал капиллярный с шириной меньше длины свободного пробега частиц газа, то газ движется в сторону более высокой температуры (<i>термоосмос</i>)
Электрофильтрационная	Разность электрических потенциалов в полостях 1 и 2 создает поток субстанции через канал 3 (<i>электроосмос</i>)
Термоэлектрическая	Разность температур в полостях 1 и 2 с электропроводным ТРТ при замыкании цепи проводником 4 и электропроводным каналом 3 приводит к возникновению электрического тока
Хемозлектрическая	Разнородные электропроводные ТРТ 1 и 2 соединены электролитом 3 и образуют под действием разности химических потенциалов в цепи нагрузки 4 электрический ток (электрохимические элементы, электроаккумуляторы и т. д.)
Капиллярно-фильтрационная	Различная кривизна менисков жидкости в полостях 1 и 2 создает разность высот подъема жидкости в поле силы тяжести, в поле центробежных и других сил
Диффузионно-фильтрационная	Под действием разности диффузионных потенциалов 1 и 2, создаваемых различными физико-химическими свойствами ТРТ в полостях 1 и 2, возникает разность давлений на полупроницаемой перегородке 3 (<i>осмос</i>)

Окончание табл. 19.1

Термодинамическая пара	Принцип функционирования
Фотоэлектрическая	Разность светового (в общем случае электромагнитного или даже корпускулярного) потока при наличии вентилей 3, разделяющего полости 1 и 2 с электронной и дырочной проводимостью, создает в цепи 4 электрический ток
Звукофильтрационная	Разность акустических давлений, создаваемых колеблющимися поршнями 6 в полостях 1 и 2, а также несовпадение по частоте или фазе этих колебаний создает поток вещества в канале 3
Термоэмиссионная	Разность температур в полостях 1 и 2 создает электрический ток эмиссии в вакуумном зазоре 3 при условии замыкания цепи нагрузки 4
Фотоэмиссионная	Разность электромагнитных или корпускулярных потоков между полостями 1 и 2 с разнородными ТРТ создает ток эмиссии в вакуумном промежутке 3 при условии замыкания цепи нагрузки 4

Приведенные в табл. 19.1 термодинамические пары имеют свои антиподы (пары обращенного воздействия): кинетобарическую, фильтротермическую, фильтроэлектрическую, электротермическую, электрохимическую, фильтрокапиллярную и т. д. Известны также термодинамические пары с тройными эффектами, например термофотоэлектрические. Существуют пары и с эффектами более высоких порядков.

Открытая термодинамическая пара может стать теоретической моделью и для изучения более сложных явлений и процессов в живой природе. В этом случае наряду с потоками вещества, теплоты, электричества, энергии, энтропии следует рассматри-

вать потоки информации и живой материи. Все принципы функционирования в табл. 19.1 имеют ссылки на рис. 19.3.

Гетерогенные ТС стали изучаться в начале XIX века. В 1809 г. Реус наблюдал перенос воды через пористую глиняную стенку при наложении электрического напряжения. В настоящее время это явление называется электроосмосом. Обратный электроосмосу эффект обнаружил Квинке в 1859 г., продавливая воду через пористую глиняную мембрану. В 1873 г. Федерсен наблюдал поток воздуха через пористые стенки из губчатой платины и гипса под действием разности температур ($T_1 \neq T_2$), но при условии одинаковых давлений ($p_1 = p_2$). При этом поток воздуха всегда был направлен от области с низкой температурой к области с более высокой температурой. Это явление сейчас именуется термоосмосом. Более тщательно экспериментально и теоретически термоосмос изучал Рейнольдс (1879) и независимо от него — Кнудсен, обнаруживший в 1910 г. возникновение в идеальных газах равновесной разности давлений под воздействием разности температур

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \quad (19.85)$$

если поперечный размер капилляра, соединяющего полости 1 и 2, меньше длины среднего свободного пробега частиц (*эффект Кнудсена*). Соотношение (19.85) следует непосредственно из молекулярно-кинетической теории.

Явление, аналогичное термоосмосу и эффекту Кнудсена, было обнаружено П. Л. Капицей и независимо от него Алленом и Джонсом в 1938 г. для жидкого гелия-II (сверхтекучая фаза) и получило название фонтанного эффекта. Для того же гелия-II был открыт механокалорический эффект теплопереноса под воздействием разности давлений в фазах 1 и 2 (Даунт и Мендельсон, 1939), обратный термомеханическому фонтанному эффекту.

Опыты над гетерогенными ТС продолжаются до настоящего времени, поскольку имеют огромное практическое значение в самых различных областях техники и особенно в авиации и ракетно-космической технике.

Образование дождя, града, способы их предотвращения, испарение капель топлива в тепловых двигателях, испарение материалов в космосе и при входе космических летательных аппа-

ратов в плотные слои атмосферы, внутрибаковые процессы и создание тяговых усилий в авиационной и ракетной технике — вот далеко не полный перечень гетерогенных ТС более сложной, нежели термодинамическая пара, геометрической формы.

Линейная неравновесная термодинамика изучает и более общие процессы в так называемых *непрерывных ТС*, когда термодинамические параметры состояния (плотность, давление, температура, концентрация и т. д.) являются непрерывными функциями координат и времени. В отличие от термодинамических пар, разделенных идеальной перегородкой (как правило, нулевой толщины) и работающих при разности интенсивных параметров, в непрерывных системах рассматривают их градиенты, которые в общем случае зависят не только от пространственных координат, но и от времени. Приведенные выше уравнения неравновесной термодинамики предназначены для анализа процессов в непрерывных системах. Естественно, что для термодинамических пар эти уравнения могут существенно упрощаться.

Остановимся на *термодиффузионном разделении газов, жидкостей, изотопов в непрерывных ТС*. Диффузия вызывается тепловым потоком, возникающим при градиенте температур. Сам по себе эффект мал, поэтому, например, для плоского горизонтального сосуда (рис. 19.4, а), в котором заключена газовая смесь двух изотопов неона с атомными массами 20 и 22 при $T_1 = 1200$ К и $T_2 = 600$ К, исходная концентрация изменяется всего на 3%, причем у верхней горячей стенки оказывается избыток легких, а у нижней — тяжелых изотопов. Тепловой поток, направленный вниз, увлекает за собой молекулы газа, центр тяжести которого, смещаясь вниз,

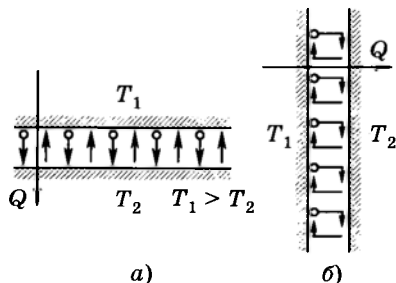


Рис. 19.4

приводит к разделению изотопов. Может наблюдаться и обратная картина — все зависит от того, как убывает сила F взаимодействия между молекулами с увеличением расстояния r между ними:

$$F \approx 1/r^n. \quad (19.86)$$

Если $n > 5$, то легкие молекулы скапливаются у горячей

стенки, если $n < 5$, то они, наоборот, сосредоточиваются у холодной стенки, а при $n = 5$ термодиффузия вообще не происходит. В земной атмосфере существует, по-видимому, не только гравитационное, но и термодиффузионное разделение газов, вызванное понижением температуры до высоты *начала тропопаузы* (примерно 12 км) и ее повышением из-за нагрева озонного слоя ультрафиолетовым излучением Солнца ($\lambda \approx 255$ нм) от высоты *конца тропопаузы* (около 25 км) до высоты примерно 45—47 км. В примерах к этой главе рассматриваются только частные, наиболее простые вопросы устойчивости земной атмосферы при условии отсутствия ее динамики и турбулентности. Но существуют и более сложные проблемы, например жизненно важный вопрос об *устойчивости озонного слоя*. В земной атмосфере озона мало — всего около $3 \cdot 10^9$ т, т. е. меньше миллионной доли от массы всей атмосферы. Озонный слой расположен на высотах от 10 до 55 км, однако, если бы весь озон находился при нормальных давлении и температуре, толщина его эквивалентного слоя составила бы всего 4,6 мм. Динамика атмосферы и самого озонного слоя такова, что в некоторых районах возникают «озонные облака» с эквивалентной толщиной слоя до 25 мм, а в других, как, например, над Антарктидой, — «озонные дыры», эквивалентная толщина слоя в которых может упасть до 2 мм. Озон — тяжелый газ, поэтому он стремится опуститься вниз под действием силы тяжести — это с одной стороны. С другой стороны, озон поглощает солнечное излучение в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, сильно при этом нагревается, одновременно разлагаясь на молекулярный и атомарный кислород, подвергается термодиффузии, вступает в химические реакции с примесями. Наиболее опасен для озона хлор, одна молекула которого «уничтожает» 10^4 — 10^5 молекул озона. Кроме того, озон увлекается ветром и турбулентными потоками атмосферы. Озон, как и кислород, парамагнитен, следовательно, он стремится диффундировать в направлении увеличения напряженности земного магнитного поля.

Комплексная связь нескольких потоков и термодинамических движущих сил — типичная задача для неравновесной термодинамики, к сожалению, достаточно сложна.

Термодиффузия также изучается неравновесной термодинамикой. В 1938 г. Клаузиус и Диккель высказали идею о применении термодиффузии в качестве своего рода «рубильника», включающего конвективное разделение смеси. Если расположить термодиффузионную щель не горизонтально, а вертикально (рис. 19.4, б), то незначительное термодиффузионное разделение будет многократно усилено естественной конвекцией: у горячей поверхности она будет направлена вверх, а у холодной — вниз. На практике описанное устройство выполняется в виде круглой колонны с центральной нитью, нагреваемой электрическим током.

Рассмотренный принцип усиления применяется во многих технических областях. Так, энергетические затраты на поворот ракетных двигателей намного меньше энергетических затрат на поворот самой ракеты за счет перпендикулярных к ее оси реактивных струй; включение электрического рубильника также производится за счет ничтожных энергетических затрат по сравнению с той энергией, которая передается по проходящим через него контактам.

19.12. Нелинейная неравновесная термодинамика

Как уже отмечалось, нелинейная неравновесная термодинамика, или общая теория, пока не создана, однако прогресс в области ее изучения и даже применения настолько ощутим, особенно за последние два десятилетия, что ничего не сказать об этой науке просто невозможно. Книг по систематическому изложению нелинейной неравновесной термодинамики пока нет, но ее отдельные аспекты изложены в различного вида литературе (научной, популярной) и отражают, как правило, точку зрения их авторов. В силу объективных причин и в предлагаемом учебном пособии будет изложена точка зрения авторов на изучаемый предмет, которая тем не менее во многом не оригинальна и совпадает с мнением большинства специалистов, внесших свой вклад в развитие или пропаганду этого нового научного направления.

Уточним понятие нелинейности. Анализируя зависимость потоков от термодинамических сил (см. рис. 19.2), замечаем,

что чем дальше ТС удаляется от состояния равновесия, тем сильнее искривляется зависимость потока от вынуждающей силы. Происходит это из-за того, что при удалении от равновесия появляются новые дополнительные факторы, влияющие на процесс. Если этот процесс представить упрощенно, то можно сказать, что в выражении (19.59) кинетические коэффициенты L_i не сохраняются постоянными, как это имеет место в неравновесной термодинамике, а зависят либо от величины термодинамического параметра состояния X_i , либо от его градиента $\text{grad } X_i$:

$$L_i = f(X_i, \text{grad } X_i). \quad (19.87)$$

При этом даже для стационарной теплопроводности через плоскую бесконечную стенку при отсутствии внутренних источников теплоты будет наблюдаться нелинейное изменение температуры по толщине стенки (рис. 19.5), что отвечает, как правило, реальным процессам и не соответствует рассматриваемой в учебной литературе идеализации.

В настоящее время интенсивно изучаются нелинейные «продолжения» не только рассмотренного на рис. 19.5 линейного закона Фурье, считающегося, кстати говоря, началом развития термодинамики необратимых процессов (Ж. Б. Фурье «Аналитическая теория тепла», 1822), но и других линейных законов: электрического тока (Г. Ом, 1827), диффузии (А. Фик, 1855), термодиффузии (Людвиг, 1856 и Соре, 1881), обратного эффекта (Дюфор, 1873) и т. д. К наиболее простым задачам современной термодинамики необратимых процессов относятся задачи решения дифференциальных уравнений Фурье—Кирхгофа с постоянными коэффициентами теплопроводности λ . Те же задачи, но с переменным значением λ , являются уже задачами нелинейной необратимой термодинамики. Хорошо известны и нашли широкое практическое применение нелинейные системы уравнений в гидро- и газодинамике, механике, акустике, кинетике. К сожалению, использовать эти уравнения для точных количественных расчетов пока невоз-

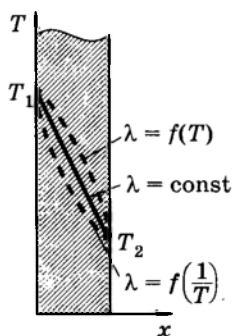


Рис. 19.5

можно, так как применяемые с целью замыкания систем нелинейных уравнений термодинамические соотношения берутся из арсенала классической термодинамики или, в лучшем случае, — из линейной неравновесной термодинамики, что, как правило, недопустимо, поскольку, как уже отмечалось, для состояний, далеких от равновесия, уравнения классической и линейной термодинамики теряют смысл. По этим причинам сверхзвуковая аэродинамика и нелинейная акустика до сих пор остаются, в основном, экспериментальными науками и получение практических результатов сопряжено с огромными материальными затратами, хотя при существующих ЭВМ развитие нелинейной теории смогло бы дать огромную экономию времени и средств.

Напомним, в частности, что линейные уравнения Навье—Стокса, которые ныне удается численно решать даже для больших чисел Рейнольдса, получены в предположении о наличии линейной связи между напряжениями τ и скоростями деформации $\frac{\partial w}{\partial n}$ (реологический закон Ньютона):

$$\tau = \mu \frac{\partial w}{\partial n}, \quad (19.88)$$

что справедливо только для ламинарного (слоистого) движения жидкости или газа. Турбулентное движение существенно нелинейно из-за конвективных членов, которые различными искусственными приемами пытаются для удобства решения превратить в нуль.

Для существенно неравновесных процессов, протекающих, например, в ударной волне или рабочем теле лазера, теряет смысл основное понятие макроскопической термодинамики — температуры, поскольку отдельные компоненты ТРТ имеют различную температуру из-за огромного различия в скоростях их движения или в энергии. Применяются различные искусственные приемы вроде введения в обиход понятия «отрицательной» температуры. Многие специалисты считают, что для описания таких процессов не обойтись без привлечения квантовой статистики микромира, другие полагают, что вопрос о возможности создания общей теории вообще пока не ясен.

Значительно разработана теория так называемых устойчивых стационарных состояний в неравновесной термодинамике. К таким состояниям относятся устойчивость земной атмосферы в гравитационном поле Земли, устойчивость активного ТРТ непрерывно работающего лазера при условии его постоянной закачки, устойчивость атмосферного вихря — тайфуна при условии его подпитки энергией конденсации влаги и т. д.

Неустойчивые состояния хоть и мало изучены, тем не менее на практике используются довольно широко. Переохлаждение пара в камере Вильсона и перегрев криогенной жидкости в пузырьковой камере (оба прибора применяются для визуализации следов элементарных частиц) — типичные примеры ТС, далеких от равновесия. Малейшая неустойчивость, вызванная неизбежными флуктуациями термодинамических параметров, приводит к раскачке этих флуктуаций и переходу ТС в устойчивое стационарное состояние, характеризующееся, как было сказано ранее, минимальной скоростью возникновения энтропии и новыми термодинамическими параметрами. Поскольку при раскачке (увеличении) флуктуаций скорость возникновения энтропии увеличивается, математическим критерием устойчивости стационарного состояния ТС будет условие

$$\frac{d\sigma}{d\tau} \leq 0, \quad (19.89)$$

означающее, что внутренние неравновесные процессы всегда стремятся уменьшить скорость возникновения энтропии. Этот принцип был сформулирован в 1884 г. французским химиком А. Ле Шателье и обоснован с термодинамических позиций немецким физиком К. Брауном в 1887 г., а затем обобщен на случай стационарных неравновесных состояний с минимальной скоростью возникновения энтропии проф. МГУ Е. В. Ступоченко в 1983 г. Итак, внешнее воздействие, стремящееся вывести устойчивую ТС из состояния возникновения энтропии с минимальной скоростью, вызывает в ней процессы, ослабляющие результаты такого воздействия. Примером классического выполнения принципа Ле Шателье—Брауна является ламинарное стационарное течение вязкой жидкости, когда случайно возникшие флуктуации скорости самопроизвольно уменьшаются, не приводя к нарушению этого устано-

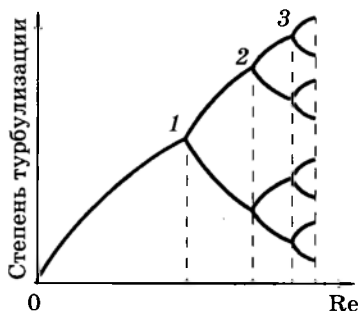


Рис. 19.6

вившегося течения. Все это справедливо, однако, только для малого неравновесия. Известно, что с увеличением числа Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{wl}{\nu}, \quad (19.90)$$

где w — скорость потока, l — характерный размер, ν — кинематическая вязкость, выше порогового (критического) значения некоторые из флуктуаций скорости не затухают, система теряет устойчи-

вость и переходит в новый режим. Такая перестройка течения называется (по предложению Хопфа) первой бифуркацией (раздвоением). Дальнейшее увеличение числа Re ведет к следующим бифуркациям (рис. 19.6) — последовательным увеличениям частоты колебаний, причем, как предположил советский физик Л. Д. Ландау, интервал по числам Re при наступлении каждой последующей бифуркации 1, 2, 3 быстро сокращается, а турбулентность приобретает все более мелкие масштабы.

Аналогичные явления характерны для многих процессов в открытых ТС, среди которых наиболее интересны процессы самоорганизации. В турбулентном течении хорошо известны вихревые дорожки Кармана, возникающие при поперечном обтекании цилиндра, нередко наблюдаемые в земной атмосфере «барашки» облаков, гексагональные «ячейки Бенара», которые можно наблюдать при нагреве снизу плоского тонкого слоя масла или ртути. Свою статью с фотографией гексагональных ячеек Х. Бенар опубликовал в 1900 г. В настоящее время появление при определенных термодинамических условиях организованных структур из хаоса свидетельствует о наличии еще одного, пока не сформулированного, закона термодинамики, обратного закону *больцмановской хаотизации*. Эксперименты, проведенные после сообщения Х. Бенара, выявили факты появления других организованных структур: двумерных ячеек в виде вращающихся в противоположные стороны валиков, квадратных и треугольных в плане ячеек и т. д. Нечто похожее на ячейки Бенара наблюдается и на Солнце, ячеистая сферическая зона

которого (грануляции) имеет, по-видимому, толщину $2 \cdot 10^5$ км и обеспечивает передачу энергии термоядерного синтеза недр в *солнечную фотосферу и хромосферу*. Ряд физиков предполагает, что возникающие из хаоса структуры позволяют открытым ТС отдавать энтропию во внешнюю среду или, что то же самое, получать из внешней среды *негэнтропию*. К сожалению, единственным аргументом в пользу этого утверждения пока служит известное соотношение

$$\Delta s = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} = q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0, \quad (19.91)$$

в котором q — удельный тепловой поток (одинаковый для нижнего и верхнего слоя ячеек Бенара); T_1, T_2 — температура нижнего горячего и верхнего холодного слоев, причем $T_1 > T_2$. Очевидно, что подобное соотношение справедливо для многих открытых ТС, например для теплопроводности через плоскую бесконечную стенку, через шаровой слой и т. д. Следовательно, рассмотренное выше условие является, по-видимому, необходимым, но еще недостаточным. Перестройка конвективного течения, связанная с образованием ячеек, интересна в другом отношении, а именно тем, что при определенных (критических) значениях *температурного напора*

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad (19.92)$$

происходит скачкообразное изменение производной $\frac{\delta q}{\delta(\Delta T)}$, сопровождаемое перестройкой течения (рис. 19.7).

Сначала наблюдается линейный рост q , затем прямая терпит излом в точке 1. Происходит это, если речь идет об ячейках Бенара, при достижении некоторого критического числа Рэлея:

$$Ra = \frac{c_p g \beta D^3 \rho^2}{\mu \lambda} (T_1 - T_2), \quad (19.93)$$

где c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; $g = 9,8$ м/с²; β — коэффициент объемного расширения; D — расстояние между

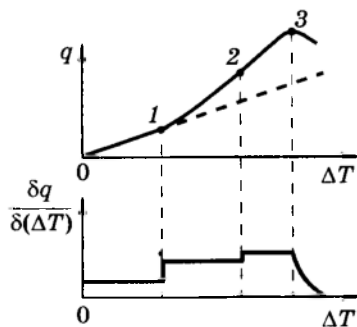


Рис. 19.7

слоями; ρ — плотность; μ — коэффициент динамической вязкости; λ — теплопроводность. В точке 1 возникает организованное устойчивое (ячеистое) конвективное движение жидкости.

Если *жидкость капельная*, то в точке 2 может возникнуть новый излом — начнется пузырьковое кипение, которое опять приведет к образованию новой структуры, исчезающей в т. 3. Подобные изломы, вообще говоря, весьма характерны для неравновесных процессов. Образуются они при вовлечении в процесс передачи теплоты q все новых и новых явлений: организованных механических движений, фазовых переходов, электромагнитных процессов, химических реакций, комбинированных явлений и т. д. В самом общем случае *в качестве передаваемой субстанции может выступать не только теплота, но и вещество, информация, количество движения и т. д.*, а средой, в которой эти потоки существуют, может быть совокупность не только атомов, молекул, частиц, квазичастиц, но и более крупных элементов — от микроорганизмов до высших биологических форм.

Термодинамические модели этого рода, например модель «хищник — жертва» Лотки—Вольтерра, являются классическими примерами неравновесных периодических процессов в живой природе. Образование клеточных мембран, органических молекул, пенки при охлаждении горячего молока и т. д. — все это также процессы самоорганизации, характерные для большого неравновесия ТС.

Рассмотрим нашу Землю. Энергия солнечного излучения поступает к Земле от высокотемпературного источника — Солнца, а отдается при более низкой температуре. Солнечная постоянная или энергия излучения Солнца, приходящаяся на площадь в 1 м^2 на орбите Земли, расположенную перпендикулярно к солнечным лучам, определяется выражением

$$E_C = \sigma T_C^4 (R_C/L_C)^2. \quad (19.94)$$

После подстановки численных данных получаем $E_C = 1,36 \text{ кВт/м}^2$, где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ постоянная Стефана—Больцмана, $T_C = 5785 \text{ К}$ условная температура поверхности Солнца при степени черноты $\varepsilon_0 = 1$; $R_C =$

$= 695\,500$ км — радиус Солнца; $L_C = 150$ млн км — расстояние от орбиты Земли до Солнца. Полная энергия, получаемая Землей от солнечного нагрева, определяется по приближенной формуле

$$E = E_C \pi R_3^2 \alpha \quad (19.95)$$

и равна $1,16 \cdot 10^{14}$ кВт, где $R_3 = 6378$ км — радиус Земли; $\alpha = 0,67$ — альbedo Земли, т. е. количество поглощенной лучистой энергии Солнца по отношению к падающей с учетом ее потерь на отражение.

Поскольку предполагается, что Земля находится в тепловом равновесии, она должна излучать в окружающее пространство то же самое количество энергии, а именно: $1,16 \cdot 10^{14}$ кВт, но теперь уже со всей поверхности

$$E = \varepsilon 4\pi R_3^2 \sigma T_3^4. \quad (19.96)$$

Отсюда можно определить среднюю температуру поверхности Земли ($\varepsilon = 0,5$ — степень черноты):

$$T_3 = \sqrt[4]{\frac{E}{\varepsilon 4\pi R_3^2 \sigma}} = 296,6 \text{ К}. \quad (19.97)$$

Заметим, что в литературе часто приводят другие более приближенные значения температур, а именно: $T_C = 5800$ К и $T_3 = 300$ К, что, по-видимому, для нашего рассуждения несущественно.

Рассмотрим теперь *энтропийный баланс Земли*. Согласно формуле М. Планка удельная энтропия излучения Солнца на орбите Земли

$$s_C = \frac{4}{3} \sigma T_C^3 (R_C/L_C)^2 = 0,315 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}), \quad (19.98)$$

а полная энтропия, получаемая Землей с солнечным излучением, составляет

$$S_C = s_C \pi R_3^2 = 2,69 \cdot 10^{13} \text{ Вт}/\text{К}. \quad (19.99)$$

Очевидно, что энтропия, отдаваемая Землей в окружающее пространство, составляет

$$S_3 = \varepsilon \cdot \frac{4}{3} \sigma T_3^3 4\pi R_3^2 = 6,23 \cdot 10^{14} \text{ Вт}/\text{К}. \quad (19.100)$$

Получается интересный результат: оказывается, к Земле поступает энтропия в количестве $2,69 \cdot 10^{13}$, а отдается в окружающее пространство в количестве $6,23 \cdot 10^{14}$ Вт/К, т. е. Земля как бы получает отрицательную энтропию, названную, по предложению Бриллюэна, *негэнтропией*, причем постоянно и в огромном количестве:

$$(-S_3) = 6,23 \cdot 10^{14} - 2,63 \cdot 10^{13} = 5,96 \cdot 10^{14} \text{ Вт/К}, \quad (19.101)$$

что в перерасчете на 1 м^2 поверхности Земли составляет

$$(-S_3) = \frac{(-S_3)}{4\pi R_3^2} = 1,16 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Расчеты *негэнтропийных поступлений к Земле* проводил чл.-корр. АН СССР К. К. Ребане, видя в них подтверждение открытого акад. В. И. Вернадским закона сохранения биомассы на Земле, а также причину зарождения и поддержания земной жизни. Заметим, что общее количество биомассы на Земле (в основном — растений) равно 10^{16} кг, общее количество биомассы животных составляет 10^{13} кг, причем на людей приходится около 2% от этой величины.

Таким образом, можно подвести некоторый итог. Далекая от равновесия ТС, с одной стороны, стремится путем ряда бифуркаций перейти в непредсказуемое по параметрам хаотическое состояние, а с другой — при некоторых обстоятельствах в ней возникают процессы самоорганизации, характеризующиеся высокой степенью корреляций по пространственным, скоростным или другим характеристикам. Последнее возможно только в открытых ТС, взаимодействующих с окружающей средой и получающих от нее отрицательную энтропию. Проще сказать, что ТС должна отдавать в окружающее пространство свою энтропию, благодаря чему энтропия открытой, далекой от равновесия, ТС должна с течением времени уменьшаться. Уменьшение энтропии можно интерпретировать как приток к ТС энтропии с отрицательным знаком (негэнтропии). Наиболее интересным следствием от получения негэнтропии такой ТС, как наша Земля, многие ученые считают *возникновение и развитие жизни*, характеризующейся высочайшей *корреляцией вновь повторяющихся структур*. Появляется, таким образом, естественный интерес к изучению *колебательных процессов, возникающих в далеких от равновесия ТС*.

19.13. Колебания в неравновесных системах

Продолжая обсуждение возникающих спонтанно структур типа ячеек Бенара, заметим, что наиболее характерная их особенность — это пространственная и временная периодичность. Рассматривая, например, бесконечно малое количество ТРТ в одной ячейке, заметим, что ТРТ нагревается (рис. 19.8, *а*) и при этом увеличивает свой удельный объем у горячей стенки с температурой T_1 (процесс 1—2), поднимается за счет аэростатических сил вверх в центре ячейки (процесс 2—3), не получая тепла, т. е. адиабатически, отдает тепло в окружающую среду, имеющую температуру T_2 при несколько меньшем давлении (процесс 3—4) и затем по периферии ячейки вновь опускается (также адиабатически) вниз (процесс 4—1). Этот же процесс в PV -координатах показан на рис. 19.8, *б*.

Подобные круговые термодинамические процессы возникают при обтекании уступов, цилиндров, они характерны для атмосферных процессов (турбулентность большого масштаба, смерчи, тайфуны и т. д.), т. е. являются признаками процессов самоорганизации. По-видимому, термодинамический анализ процессов самоорганизации на экстремальность энергетических и энтропийных характеристик кругового цикла поможет получить ответ на вопрос о механизме самоорганизации ячейки (ее размерах, форме, профиле скоростей в ней, периоде и моде колебаний), хотя в целом надо отметить, что для гидродинамики характерна многомодовость колебаний, затрудняющая их теоретическое и экспериментальное изучение и тем более предсказание (мода — это форма колебаний).

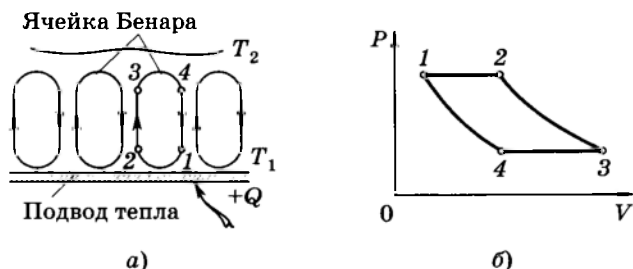


Рис. 19.8

Современная техника и фундаментальная ее основа — термодинамика вплотную вынуждены заниматься системами жизнеобеспечения космических кораблей, станций, подводных лодок и других автономных средств, обеспечивая не только их эффективность, но и устойчивость работы в самых различных условиях взаимодействия с окружающей средой. Актуальной в связи с этим считается проблема построения *термодинамической модели жизнеспособной системы* (ТМЖС) самого общего вида независимо от того, техническая, физическая, химическая, биологическая или другая природа этой системы.

В первую очередь к особенностям ТМЖС можно отнести следующее:

- негэнтропийное взаимодействие с окружающей средой;
- авторегулируемая стационарность;
- самосовершенствование и самообучение за счет непрерывных флуктуаций параметров состояния, параметров взаимодействия с внешней средой, реакции системы на результаты такого взаимодействия;
- формирование оптимальных резервов и адекватное их использование в экстремальных состояниях;
- развитые информационно-транспортные коммуникации, связанные с системой внутренних и внешних рецепторов, работающие в непрерывном и непрерывно-опросном режиме;
- централизованное управление по критериям полезности ТМЖС;
- рациональное соотношение ТМЖС и ее подсистем;
- энергетическая и пространственная экспансия;
- взаимосогласованность (постоянная, временная или периодическая) всех процессов (кооперативный характер процессов);
- конкуренция с другими ТМЖС по критерию выживания.

Как это ни странно, к ТМЖС можно отнести многие явления неживой природы. Однако *для живой природы все признаки ТМЖС обязательны*, что дает основание надеяться на возможность со временем разгадать средствами термодинамики главную загадку природы — *загадку возникновения жизни*.

В этом плане весьма большой интерес представляют химические реакции, идущие в колебательном режиме (реакции Лотки—Вольтерра, т. е. процессы типа «хищник — жертва», и реакции Белоусова—Жаботинского). Особенно примечательна реакция Белоусова—Жаботинского, поскольку, во-первых, частота колебательного процесса в ней является однозначной функцией концентрации компонентов и температуры ТС, а во-вторых, из-за того, что эта реакция при определенных условиях происходит когерентно по всему объему.

Приведем описание опыта. В термостатированный прозрачный сосуд помещается раствор серной кислоты H_2SO_4 , малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, сульфата церия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, бромиды калия KBrO_3 и ферроина — индикатора окислительно-восстановительных реакций $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. При избытке Ce^{3+} раствор имеет красный, а при избытке Ce^{4+} — синий цвет. При достаточно высоких начальных концентрациях цвет раствора периодически изменяется во всей массе (когерентно) с синего на красный и наоборот с периодом в несколько минут, а затем, поскольку ТС изолирована от внешней среды, этот «химический маятник» останавливается, удивив наблюдателя заключительной игрой перемежающихся красно-синих слоев или красно-синей мозаики.

С позиций классической, или линейной неравновесной, термодинамики это явление объяснить нельзя. Не случайно в 1951 г., когда Б. П. Белоусов попытался опубликовать сообщение об этой реакции в химическом журнале, ему было отказано на том основании, что такая реакция невозможна(!). Первая публикация состоялась лишь через 8 лет, а через 29 лет, в 1980 г., Б. П. Белоусов, А. М. Жаботинский и другие исследователи этого уникального явления неравновесной термодинамики были удостоены Ленинской премии.

В чем практическая польза этого уникального открытия? В том, что нашла практическое подтверждение гипотеза о химической, а точнее — *термодинамической природе биологических часов*, «спрятанных» во многих живых организмах и управляющих их *биологическими ритмами*. В начале 1960-х годов во всем мире получили широкий размах работы по изучению различных колебательных процессов: химических,



Рис. 19.9

биологических, технических и т. д. В основном все эти работы сводились к умозрительному построению модели процесса, написанию соответствующих дифференциальных уравнений, получению классов их решений и экспериментальному подтверждению, либо опровержению исходных постулатов. Многие эксперименты были направлены на

получение входящих в уравнение постоянных коэффициентов.

Вполне естественно, что колебательные процессы стали изучаться затем и более глубоко — с необходимым физическим, а точнее термодинамическим подходом. Выяснилось, что колебания, возникающие до точки излома 1 (см. рис. 19.6), — это обычный тепловой шум (рис. 19.9) (кривая 0—1 на рис. 19.6 называется *термодинамической ветвью процесса*), колебания типа Лотки—Вольтерра происходят в точке 1 и также характеризуются непрерывным спектром, но уже не гладким, а с выделяющимися гармониками, на которых может наблюдаться повышенная согласованность (корреляция) колебаний. Периодически генерируются волновые пакеты или цуги, и спектр как бы «дышит» во времени. Наконец, за пределами устойчивости термодинамической ветви (за точкой 1) могут возникать согласованные (когерентные) колебания с очень высокой степенью их скоррелированности (см. рис. 19.9).

Лазерные когерентные источники — это примеры неравновесных фазовых переходов (по терминологии Г. Хакена), имеющих некоторую аналогию с равновесными фазовыми переходами II рода, протекающими без выделения или поглощения теплоты. Эта аналогия — поверхностная, так как неравновесный фазовый переход возможен только лишь в открытых ТС при условии, что *поток негэнтропии*, поступающий в ТС из окружающей среды, компенсирует возникновение энтропии внутри ТС, неизбежное из-за диссипативных явлений в ней.

В лазере активные атомы ТРТ возбуждаются внешним излучением и сами становятся излучателями — сначала несогласованными (см. рис. 19.6, участок 0—1), а затем, по мере увеличения мощности накачки при согласовывающей роли *продоль-*

ных световых мод, распространяющихся между торцевыми зеркалами, происходит перестройка, возникает когерентное, согласованное по фазе излучение с ростом его мощности (см. рис. 19.6, участок 1—2). Амплитуда *главной согласующей моды* является в данном случае *параметром порядка* неравновесного фазового перехода. Параметр порядка — это еще не термодинамическая функция, противоположная энтропии и характеризующая порядок. Такая функция пока еще не придумана. Тем не менее различные параметры порядка, характеризующие процессы самой разной природы в состоянии, далеко от равновесия, могут, по-видимому, рассматриваться как некоторые предвестники создания новой фундаментальной термодинамической функции состояния.

Возвращаясь к описанию работы лазера, отметим, что участок 0—1 (см. рис. 19.6) характеризуется минимальным возникновением энтропии внутри ТС (область линейной неравновесной термодинамики), а участок 1—2 — максимальным возникновением энтропии, без чего невозможно создание структур (область нелинейной неравновесной термодинамики). Уже отмечалось, что на участке 1—2 необходима компенсация энтропии, вырабатываемой внутри ТС, негэнтропией, поступающей извне. По выражению Э. Шредингера это явление можно называть «добыванием упорядоченности из окружающей среды».

Таким образом, второе начало термодинамики оказалось совместимым со способностью ТС к самоорганизации, к возникновению и усложнению так называемых диссипативных структур.

К этой мысли почти одновременно подошли в 1950-х годах советский химик П. Г. Кузнецов, обративший внимание на исследования С. А. Подолинского, изучавшего в XIX веке термодинамические аспекты общественного производства, исследователь кибернетики Н. Винер, а также один из создателей линейной неравновесной термодинамики русский по происхождению бельгийский ученый И. Р. Пригожин.

В 1977 г. в связи с важностью открытия термодинамических принципов самоорганизации руководителю ряда термодинамических центров мира И. Р. Пригожину была присуждена Нобелевская премия «за вклад в теорию неравновесной термодинамики, в особенности в теорию диссипативных структур, и за ее применение в химии и биологии». Как из-

вестно, И. Р. Пригожин являлся директором Международного института физики и химии (Сольве, Бельгия) и возглавлял Центр статистической механики и термодинамики Техасского университета (США), с 1982 г. — иностранный член АН СССР.

Таким образом, в 1977 г. официально признано, что современная термодинамика совершенно легально может и должна заниматься основной тайной мироздания — жизнью, возможностями и законами ее зарождения и развития вплоть до самых совершенных структур, включая создание комплекса машин, орудий, энергетических установок и вообще всего того, что выполняет те или иные антиэнтропийные функции. И. Р. Пригожин пишет: «Жизнь более не выглядит как островок сопротивления второму началу термодинамики или как деятельность каких-то демонов Максвелла. Она возникает теперь как следствие общих законов физики с присущей ей специфической кинетикой химических реакций, протекающих в далеких от равновесия условиях. Благодаря этим специальным кинетическим законам потоки энергии и вещества создают флуктуационный и структурный порядок в открытых системах».

Эволюция Вселенной, эволюция жизни, приспособляемости жизни к внешней среде и, в частности, эволюция технических средств человечества, включая космические средства, иерархия известных и предсказываемых структур — вот далеко не полный перечень проблем, стоящих перед современной неравновесной термодинамикой.

19.14. Теория катастроф

Катастрофой называется переход ТС от устойчивого состояния с малыми флуктуациями, затухающими возмущениями и минимумом возникновения энтропии к состоянию (см. рис. 19.6, точка 1), когда некоторые из флуктуаций начинают выделяться по амплитуде, приобретать устойчивый колебательный характер, а при стечении ряда факторов — переводят ТС в новое состояние, далекое от равновесия. Это новое состояние характеризуется, по-видимому, максимальным возникновением энтропии, получением негэнтропии из внешней среды, образованием структур во времени и пространстве.

С математической точки зрения процессы самоорганизации требуют единого подхода к исследованию (но не решению, отнимающему много времени и средств и избыточному по своей информативности) широкого класса нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих большое число конкретных практических задач. Так, в 1950-х годах на стыке *топологии и математического анализа* возникла *математическая теория катастроф*, или *теория особенностей гладких отображений*.

Качественное изучение поведения решений систем дифференциальных уравнений, как известно, началось еще 100 лет назад (А. Пуанкаре, А. М. Ляпунов). Советские ученые — физик А. А. Андронов и математик Л. С. Понтрягин — ввели *понятие грубости*, или *структурной устойчивости*, важное для описания бифуркаций. Наконец, в те же годы американский математик Г. Уитни начал, а французский математик Р. Тома практически завершил создание новой области математики, которую именно Р. Тома назвал *теорией катастроф*. В настоящее время эта теория бурно развивается, находя все больше и больше практических приложений, в том числе и в термодинамике неравновесных процессов.

Теория катастроф изучает динамические нелинейные системы, описываемые уравнениями вида

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = f_i(x_i, C_\alpha), \quad (19.102)$$

где x_i — переменные, характеризующие состояние системы; C_α — набор управляющих параметров.

Элементарная теория катастроф рассматривает частный случай, когда существует потенциальная функция

$$f_i = \frac{\partial}{\partial x_i} U(x_i, C_\alpha), \quad (19.103)$$

а сама система находится в состоянии равновесия, т. е. $\dot{x}_i = 0$. Задача сводится к исследованию изменений состояния равновесия $x_i(C_\alpha)$ потенциальной функции $U(x_i, C_\alpha)$ при изменении управляющих параметров C_α и является, по сути дела, некоторым обобщением задач на экстремум. Таким образом, задачи на равновесие (см. задачи 3—5 настоящей главы) имеют

определенное отношение к практическому приложению элементарной теории катастроф.

Для одномерной задачи, когда функция зависит от одной переменной, ее поведение определяется максимумами и минимумами, соответствующими равенству нулю первой производной при отличной от нуля второй производной.

Для двумерной задачи функция $U(x_1, x_2)$ напоминает привычный рельеф местности с углублениями, которые называются *аттракторами*, и разделяющими их седлами, горами, хребтами, образующими *границы типа водоразделов*. Критические точки определяются обращением в нуль первых производных $\frac{\partial U}{\partial x_1}$ и $\frac{\partial U}{\partial x_2}$ при отличии от нуля вторых производных:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2}; \frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2}; \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2}.$$

В более общем многомерном случае *аналог второй производной — гессиан* — представляет собой отличный от нуля *детерминант* набора вторых производных

$$U_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}; \det U_{ij} \neq 0 \quad (19.104)$$

при условии, когда существует возможность «гладкой» замены переменных $\tilde{x}_i = \tilde{x}_i(x_1, \dots, x_n)$, позволяющая привести потенциальную функцию в окрестности невырожденной критической точки к квадратичной форме

$$U = \sum_i \lambda_i(C) \tilde{x}_i^2 \quad (19.105)$$

или к виду

$$U = \pm x_1'^2 \pm \dots \pm x_n'^2 + C. \quad (19.106)$$

При некоторых значениях управляющих параметров C_α могут появляться *вырожденные критические точки*, для которых одно или несколько значений $\det U_{ij}$ становятся равными нулю. При $\det U_{ij} = 0$ возникает катастрофа, характеризующаяся появлением непривычного или «фантастического» рельефа со слившимися критическими точками (*странный аттрактор*). В этом случае множество C_α , соответствующее $\det U_{ij} = 0$, представляет собой линии раздела — *сепаратрисы*, которые разбивают пространство управляющих параметров на открытые области — каждую со своим рельефом.

В окрестности вырожденных особых точек с помощью преобразования координат потенциальная функция представляется в виде

$$U = \text{Cat}(x_l, C_\beta) + \sum_{j=l+1}^{n-l} \lambda_j(C_\alpha) \tilde{x}_j^2. \quad (19.107)$$

Число переменных l соответствует нулевым собственным значениям $\det U_{ij}$. Эти переменные являются аргументами функции катастрофы $\text{Cat}(x_l, C_\beta)$, зависящей теперь от β управляющих параметров.

Как показал советский математик В. И. Арнольд, функции $\text{Cat}(x_l, C_\beta)$ можно привести к некоторому каноническому виду, т. е. классифицировать по аналогии с классификацией в *теории групп*, применяемых для описания свойств элементарных частиц, молекул, кристаллов. Созданная в СССР проф. И. Л. Герловиным *теория фундаментального поля* (ТФП) позволяет не только провести упомянутую выше классификацию, но и предсказать характеристики новых, еще не открытых, элементарных частиц, выявить способы управления гравитационным полем, практического использования огромной *энергии физического вакуума*.

Самые простые (элементарные) катастрофы — это *катастрофа складки* (поверхность катастрофы имеет вид складки на ткани)

$$\text{Cat}(x, C) = \frac{1}{3}x^3 + Cx \quad (19.108)$$

и *катастрофа сборки*

$$\text{Cat}(x, a, b) = \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{2}ax^2 + bx, \quad (19.109)$$

зависящие от одной переменной состояния x и одного (складка) или двух (сборка) управляющих параметров. Таким образом, катастрофа складки может быть представлена в двумерном, а сборка — в трехмерном пространстве.

На рис. 19.10 представлено графическое изображение катастрофы складки. При $C > 0$ критические точки отсутствуют; при $C < 0$ имеются две критические точки (максимум и минимум).

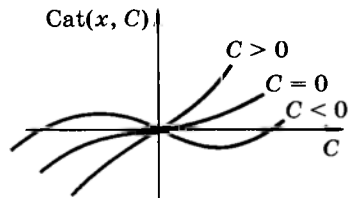


Рис. 19.10

симум и минимум), а при $C = 0$ кривая в пространстве управляющих параметров — *сепаратрисса*. Катастрофа складки употребляется, в частности, при описании ряда диссипативных структур.

Элементарная теория катастроф сводит огромное разнообразие практических задач к небольшому числу стандартных схем, которые можно детально исследовать. В настоящее время эта теория стала широко применяться в *теории кооперативных явлений*, в механике конструкций, метеорологии, аэродинамике, оптике, квантовой динамике, в теории перехода ТС в новое структурное состояние.

19.15. Термодинамика и синергетика

Более 100 лет назад английский физиолог Ч. Шеррингтон, исследовавший мышечные системы и их управление со стороны спинного мозга, для обозначения совместных или кооперативных действий ввел греческое слово *σινεργητικωσ*.

В настоящее время, по предложению Г. Хакена, новую научную дисциплину, изучающую общие закономерности процессов самоорганизации в системах самой различной природы, стали именовать *синергетика*. Синергетика представляет собой интегральную науку типа кибернетики, так как в поисках общих аналогий и закономерностей она как бы охватывает все известные науки: физику, химию, биологию, социологию, языкознание, лингвистику, экономику, технику и т. д. С узакониванием синергетики некоторые специалисты склонны другой интегральной науке — термодинамике — отвести ограниченную роль изучения только неравновесных физико-химических систем, с чем трудно согласиться.

Сейчас никто не оспаривает мнение К. Маркса, что со временем будет существовать только одна наука — наука о человеке. В настоящее же время реальность такова, что существуют общественные, естественные и технические науки. В каждой из этих групп выделяются лидирующие фундаментальные дисциплины, накладывающие отпечаток не только на развитие самой группы научных направлений, но и на практическое использование ее достижений. Наконец, среди фундаментальных в каж-

дой группе можно выделить суперфундаментальную дисциплину. В общественных науках такой суперфундаментальной дисциплиной является экономика, в естественных — математика, в технических — термодинамика. Разумеется, все научные направления, а особенно суперфундаментальные, должны «работать» в тесном контакте. Хорошо известны научные достижения «на стыке наук». Нет ничего удивительного в том, что время от времени высококвалифицированные и инициативные специалисты «учреждают» новые науки типа кибернетики, синергетики и т. д. Эти синтетические науки, разумеется, имеют полное право на существование, так как обогащают наши представления о человеке и об окружающем его мире. Нежелательными же издержками от рождения этих новых научных дисциплин является попытка их апологетов бросить тень, а еще хуже — объявить ограниченной или даже несостоятельной ту самую фундаментальную дисциплину, методы и законы которой дали жизнь новой дисциплине. Еще хуже, когда это делается в отношении суперфундаментальной науки. Так случилось и с термодинамикой, которую пытаются противопоставить синергетике, например, такими рассуждениями: «В отличие от синергетики, которая охватывает физику, химию, биологию, социологию, языкознание, лингвистику и т. д. и ищет общие аналогии и закономерности, термодинамика необратимых процессов ограничивает свое поле деятельности изучением неравновесных физико-химических систем», — хотя более правильно было бы признать синергетику дочерью термодинамики, причем дочерью, еще пока ничего существенного не совершившей, хотя и подающей большие надежды на будущее. А отсюда и практический вывод: основное внимание, основные силы следует направить на развитие и изучение прежде всего суперфундаментальных наук, на организацию между ними эффективной научной связи. В этом плане не следует, по-видимому, пренебрегать возможностью создания таких прикладных научных дисциплин, как *биологическая термодинамика, термодинамика биологических коллективов, термодинамика процессов производства, термодинамика человеческого общества* и т. д. — тем более что в отличие от двух других суперфундаментальных дисциплин — экономики и математики — термодинамика у нас оказалась в положении бедной родственницы, которую то

называют (это звучит насмешкой) «королевой наук», то берут на иждивение другие научные дисциплины: физику, химию и даже, как было видно, синергетику, временно «прописывая» эту бездомную «королеву» в своих научных учреждениях. А ведь термодинамика — это не только научная база энергетики, на которую расходуется более 60% государственного бюджета, и не только научная база эффективности всех применяемых человечеством технических средств. Термодинамика живет не только своими огромными прошлыми заслугами, но и по сей день является вечно молодой и универсальной наукой, продолжает стремительно развиваться и открывать перед человечеством захватывающие перспективы новых научных открытий.

Задачи и их решение

1. В первой части настоящей главы были приведены основные понятия, обсуждены принципы построения и даны основные уравнения неравновесной термодинамики реальных систем.

Получить эти уравнения при отсутствии фазовых переходов и химических реакций (однокомпонентные ТРТ), в пренебрежении диффузионными явлениями и представлении тензора давлений только своей симметричной частью (19.34).

Решение.

- ✓ Уравнение неразрывности (19.20) не изменится

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{w}. \quad (1)$$

- ✓ Уравнение движения путем упрощения тензора давлений (19.31) преобразуется из (19.25) и (19.41) в выражение вида

$$\rho \frac{d\vec{w}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \vec{w} + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{w}, \quad (2)$$

где η , η_v — коэффициенты сдвиговой (первой) и объемной (второй) вязкости.

Уравнение (2) представляет собой не что иное, как хорошо известное из гидродинамики уравнение Навье—Стокса.

- ✓ Уравнение энергии следует из уравнения (19.42):

$$\rho \frac{du}{dt} = \lambda \Delta T - p \operatorname{div} \vec{w} + 2\eta (\operatorname{Grad} \vec{w})^S : (\operatorname{Grad} \vec{w})^S + \eta_v (\operatorname{div} \vec{w})^2. \quad (3)$$

✓ Третье слагаемое в правой части — *скалярное произведение* двух симметричных частей (значок S) тензоров (градиентов вектора $\vec{w}$), обладающих *нулевым следом*:

$$(\text{Grad } \vec{w})_{ik}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{w}_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \vec{w}_i}{\partial x_k} \right). \quad (4)$$

✓ Вспомним, что скалярное произведение двух тензоров S и T имеет вид

$$S : T = \sum_{i, k} S_{ik} \cdot T_{ki}, \quad (5)$$

а след тензора T есть его скалярное произведение с единичным тензором U , имеющим компоненты $\delta_{ik} = 1$, если $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$, если $i \neq k$. Нулевой след тензора T есть не что иное, как

$$T : U = \sum_i T_{ii} = 0. \quad (6)$$

Последние два слагаемых в выражении (3) составляют так называемую диссипативную функцию Рэлея. Для неподвижной среды или для твердого ТРТ ($w = 0$) это уравнение превращается в известное уравнение теплопроводности без объемных источников тепла

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T \quad (7)$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (8)$$

где a — *температуропроводность*,

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_v}; \quad (9)$$

теплоемкость при постоянном объеме ТРТ

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (10)$$

Комментарий. Полученная система уравнений полностью описывает изменение во времени состояния однокомпонентного изотропного ТРТ при заданных начальных и граничных условиях, если к (1), (2) и (3) добавить два уравнения состояния

$$p = p(\rho, T); \quad (11)$$

$$u = u(\rho, T). \quad (12)$$

Весьма часто в прикладных курсах по газодинамике систему уравнений упрощают еще больше, предполагая течение изотермическим или изоэнтропическим (адиабатным). В этом случае достаточно иметь только лишь три уравнения: (1), (2) и (7).

В неравновесной термодинамике наиболее простыми являются задачи для неподвижных ТРТ, поскольку в этом случае система уравнений вырождается в уравнение теплопроводности.

2. Используя одномерное уравнение теплопроводности в одномерном, изотропном, твердом ТРТ с объемным источником

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q_v(x, T), \quad (1)$$

показать, что при заданном объемном источнике тепла $q_v(x, T)$, плотность мощности которого не зависит от времени t , и при заданных начальных

$$T_{t=0} = f_1(x) \quad (2)$$

и краевых условиях

$$T_{x=0} = f_2(t); T_{x=\delta} = f_3(x) \quad (3)$$

(граничные условия 1-го рода) решение будет единственным.

Решение.

✓ Доказательство ведем от противного. Допустим, что уравнение (1) имеет два решения: $T_1(x, t)$ и $T_2(x, t)$ и что оба они удовлетворяют условиям (2) и (3). В этом случае

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{q_v}{\rho c}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{q_v}{\rho c}, \quad (5)$$

где $a = \frac{\lambda}{\rho c}$.

Вычтем из уравнения (4) уравнение (5)

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{\partial T_2}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \right) + \frac{q_v}{\rho c} - \frac{q_v}{\rho c}. \quad (6)$$

При этом необходимо заметить, что объемный источник тепла q_v исчезает. Заменив разность температур новой переменной

$$T_1(x, t) - T_2(x, t) = \theta(x, t), \quad (7)$$

перепишем (6) в виде уравнения теплопроводности без источника:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Функция $\theta(x, t)$ будет удовлетворять так называемым «нулевым» начальным и граничным условиям, т. е.

$$\theta_{t=0} = 0 \text{ при любых значениях } x; \quad (9)$$

$$\theta_{x=0} = 0; \theta_{x=\delta} = 0 \text{ при любых } t. \quad (10)$$

Поскольку θ^2 всегда положительно, интеграл

$$I(t) = \int_0^{\delta} \theta^2 dx \quad (11)$$

отрицательным быть не может. С учетом (9) можно отметить, что $I(0) = 0$.

✓ Возьмем производную интеграла (11) по времени

$$\frac{dI}{dt} = 2 \int_0^{\delta} \theta \frac{\partial \theta}{\partial t} dx \quad (12)$$

и с учетом (8)

$$\frac{dI}{dt} = 2a \int_0^{\delta} \theta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx. \quad (13)$$

Интегрирование по частям дает

$$\frac{dI}{dt} = 2a\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_0^{\delta} - 2a \int_0^{\delta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (14)$$

Очевидно, что в соответствии с (10) первое слагаемое в правой части уравнения (14) обращается в нуль, а второе слагаемое либо отрицательно, либо равно нулю, так как коэффициент температуропроводности a всегда положителен ($a > 0$). Поэтому

$$\frac{dI}{dt} \leq 0. \quad (15)$$

Таким образом, интеграл (11) с течением времени может либо убывать, либо оставаться постоянным. На самом же деле убывание невозможно, так как должны выполняться условия

$$I(0) = 0 \text{ и } I(t) \geq 0.$$

Единственно возможное решение

$$\frac{dI}{dt} = 0 \quad \text{или} \quad I(r) = \text{const} = 0$$

будет существовать тогда и только тогда, когда $\theta(x, t) = 0$, т. е. при $T_1(x, t) = T_2(x, t)$, что и доказывает единственность решения уравнения теплопроводности (1).

Комментарий. Определение нестационарного изменения температуры по толщине бесконечного плоского тепловыделяющего элемента ядерного реактора представляет собой актуальную инженерную задачу неравновесной термодинамики. Одномерные уравнения неравновесной термодинамики вида

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right),$$

т. е. уравнения теплопроводности без объемных источников, электропроводности, диффузии и других факторов, допускают частные решения:

$$\Phi_k(x, t) = e^{\pm ikx - k^2 a^2 t};$$

$$\Phi_0(x, t) = a + bx;$$

$$\Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4at}} \quad \text{при } t > 0,$$

где k — произвольная константа разделения, определяемая краевыми условиями, поэтому единственность решения уравнения (1) с объемным тепловыделением q_v при наличии задаваемых начальных и граничных условий не является тривиальным.

Если плотность мощности объемного тепловыделения q_v от времени не зависит, то решение упростится. В общем виде следует использовать функцию $q_v(x, T, t)$.

- 3.** Однородная жидкость заполняет полупространство, ограниченное плоскостью $y = 0$. В начальный момент времени $t = 0$ температура жидкости всюду одинакова и равна T_0 . На ее поверхности температура все время постоянна и $T_1 \neq T_0$. Найти распределение температуры $T(y, t)$ в жидкости во все последующие моменты времени и градиент температуры вблизи границы.

Решение.

✓ Поскольку источники тепловыделения внутри жидкости отсутствуют, решаем уравнение теплопроводности в одномерном случае

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (1)$$

При этом положительное направление оси y направляем внутрь жидкости перпендикулярно к ее поверхности. Из теории размерности следует, что рассматриваемый процесс определяется шестью величинами: T , y , t , T_0 , T_1 , a , из которых можно составить лишь четыре безразмерных комбинации:

$$\frac{T}{T_0}; \frac{T}{T_1}; \frac{T_1}{T_0}; \frac{y^2}{at}. \quad (2)$$

Последняя величина может быть принята за безразмерную переменную координату

$$\frac{y^2}{at} \equiv \xi, \quad (3)$$

в зависимости от которой следует искать изменение температуры жидкости

$$T = f(\xi) = f\left(\frac{y^2}{at}\right). \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), получаем

$$\frac{df}{d\xi} = -\frac{1}{2\xi} \cdot \frac{d^2 f}{d\xi^2}.$$

Обозначив $\frac{df}{d\xi} = f'$ и разделив переменные, получим

$$\frac{df'}{f'} = -2\xi d\xi = -d\xi^2.$$

Температура определяется двукратным интегрированием

$$T = A \int_0^{y^2/4at} e^{-\xi^2} d\xi + B,$$

где $B \equiv T_1$ — постоянная температура на поверхности жидкости.

✓ Используя начальные условия

$$T = T_0 \text{ при } t = 0,$$

имеем

$$T_0 = A \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi + T_1 = \frac{A\sqrt{\pi}}{2} + T_1,$$

отсюда следует, что

$$A = \frac{2(T_0 - T_1)}{\sqrt{\pi}}.$$

Окончательно получаем

$$T = \frac{2(T_0 - T_1)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{y^2/4at} e^{-\xi^2} d\xi + T_1.$$

✓ Температурный градиент

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{at}\sqrt{\pi}} \exp \left\{ -\frac{y^4}{16a^2t^2} \right\}. \quad (5)$$

На границе жидкости ($y = 0$) градиент

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi at}}. \quad (6)$$

Комментарий. Полученное решение позволяет построить зависимость температуры топлива в ракетном баке от координаты y , измеренной внутри жидкости от ее поверхности и от времени (рис. 19.11). Высота жидкости изменяется по времени в соответствии с программой расхода топлива (рис. 19.12). Существует предельная критическая температура $T_{кр}$ топлива в баке, при которой работа двигателей

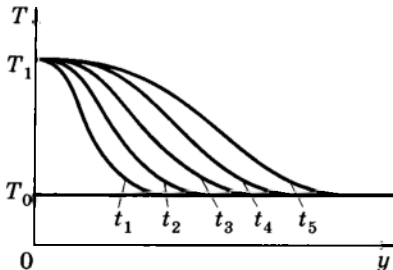


Рис. 19.11

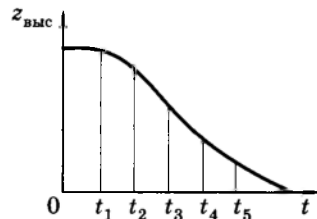


Рис. 19.12

невозможна из-за кавитации насосов (рис. 19.13). По рисунку можно рассчитать время выключения двигателя и высоту оставшейся жидкости.

4. Пренебрегая влажностью земной атмосферы, найти максимальное значение вертикального температурного градиента, необходимого для устойчивого механического равновесия.

Решение.

✓ Задача относится к разделу неравновесной термодинамики, именуемому термостатикой (равновесное состояние, характеризующееся градиентами температуры, давления и др. при полном отсутствии потоков). Напомним, что термокинетикой иногда называют стационарное состояние потоков при отсутствии термодинамических движущих сил, а собственно под неравновесной термодинамикой понимают общий случай, когда потоки и силы изменяются по времени.

В нашем случае термодинамические параметры атмосферы (T , ρ , p) зависят только от высоты $z_{\text{выс}}$ над земной поверхностью и связаны между собой уравнением состояния идеального газа

$$p = R\rho T, \quad (1)$$

причем, если пренебречь изменением газового состава по высоте, можно считать R от высоты не зависящей.

При бесконечно малом изменении $z_{\text{выс}}$ из (1) имеем

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T}, \quad (2)$$

откуда на высоте $z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}$ равновесная плотность

$$\rho(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}) = \rho(z_{\text{выс}}) + d\rho = \rho + \frac{\rho}{p} dp - \rho \frac{dT}{T}.$$

Исследование устойчивости проводим обычным методом: допускаем, что по какой-либо причине некоторая бесконечно малая масса воздуха переместилась с высоты $z_{\text{выс}}$ на высоту $z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}$. При этом очевидно, что давление этой перемес-

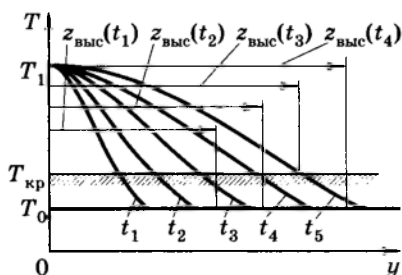


Рис. 19.13

тившейся массы воздуха будет соответствовать давлению атмосферы на высоте $z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}$, из-за чего ее плотность изменится. Происходит обычный термодинамический процесс расширения при поднятии и сжатия при опускании массы воздуха. В метеорологии подобные термодинамические процессы считают адиабатическими, так как теплопроводностью воздуха можно пренебречь ввиду ее малости. Следовательно:

$$p = \text{const} \cdot \rho^k, \quad (3)$$

где $k = c_p/c_v = 1,4$.

Обозначив изменение плотности переместившейся массы воздуха через $d\rho^{z_{\text{выс}}}$ (чтобы не спутать с $d\rho$ в выражении (2)), найдем

$$\frac{dp}{p} = k \frac{d\rho^{z_{\text{выс}}}}{\rho}. \quad (4)$$

Абсолютное значение плотности переместившейся массы будет иметь вид

$$\rho^{z_{\text{выс}}}(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}) = \rho(z_{\text{выс}}) + d\rho^{z_{\text{выс}}} = \rho + \frac{1}{k} \frac{\rho}{p} dp. \quad (5)$$

✓ Допустим теперь, что масса воздуха поднимается вверх ($dz_{\text{выс}} > 0$), но при этом

$$\rho^{z_{\text{выс}}}(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}) > \rho(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}). \quad (6)$$

Очевидно, что сместившаяся масса воздуха должна вернуться в исходное положение, поскольку она стала тяжелее окружающей среды. Равновесие в этом случае будет устойчивое. Если

$$\rho^{z_{\text{выс}}}(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}) < \rho(z_{\text{выс}} + dz_{\text{выс}}), \quad (7)$$

равновесие окажется неустойчивым.

✓ Условие устойчивости можно найти из (3) и (5):

$$\frac{1}{k} \frac{\rho}{p} dp \geq \frac{\rho}{p} dp - \rho \frac{dT}{T} \quad \text{при } dz_{\text{выс}} > 0. \quad (8)$$

✓ Механическое равновесие атмосферы характеризуется условием

$$\frac{dp}{dz_{\text{выс}}} = -\rho g. \quad (9)$$

✓ Подставив dp из (9) в неравенство (8), получим

$$\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \geq -\frac{T}{p} \frac{k-1}{k} \rho g.$$

Учитывая, что $\frac{T\rho}{p} = \frac{1}{R}$ (уравнение состояния), $k = \frac{c_p}{c_v}$, а $R = c_p - c_v$ (уравнение Майера), имеем окончательно

$$\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \geq -\frac{g}{c_p} \approx -0,01 \text{ К/м},$$

где знак равенства соответствует состоянию безразличного равновесия (*адиабатическое расслоение атмосферы*); c_p —

теоретическое значение теплоемкости: $c_p = \frac{7}{2} \frac{\hat{R}}{\mu} = \frac{7}{2} \frac{8,314}{28,8}$.

Таким образом, если температура воздуха с увеличением высоты повышается, то атмосфера устойчива, а если уменьшается, то устойчивое равновесие возможно при весьма небольшом градиенте такого уменьшения — всего 1 К на каждые сто метров высоты.

5. Найти условие конвективной устойчивости неравномерно нагретой атмосферы в однородном поле тяжести.

Решение.

✓ Как и в предыдущей задаче, считаем, что термодинамические параметры T , v , p зависят только от высоты $z_{\text{выс}}$ над поверхностью земли.

Бесконечно малые приращения v , T , p при изменении высоты $dz_{\text{выс}}$ в покоящейся атмосфере обозначим dv , dT , dp . Эти величины в силу справедливости для этого случая уравнения состояния идеального газа связаны соотношением

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1)$$

✓ Допустим, что под действием малого возмущения элемент атмосферного воздуха переместился вверх на величину $dz_{\text{выс}}$. Пренебрегая теплопроводностью атмосферы из-за ее малости, считаем это перемещение адиабатическим, тогда

$$dv_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT_{\text{ад}} + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2)$$

где $dT_{\text{ад}}$ и dp — приращения температуры и давления в рассматриваемом объеме. Считается, что dp в рассматриваемом

элементе газа и в окружающей атмосфере одинаковое, благодаря дозвуковой скорости перемещения, поэтому символ «ад» у dp не ставится.

✓ Анализ устойчивости проводим аналогично тому, как было сделано в задаче 4. Если $dz_{\text{выс}} > 0$, т. е. рассматриваемый элемент объема поднялся вверх, и при этом $dv_{\text{ад}} > dv$, то сместившийся элемент окажется легче окружающей среды и поднимется еще выше. Равновесие — неустойчивое.

В противном случае, когда $dv_{\text{ад}} < dv$, равновесие будет устойчивым, так как из-за воздействия давления окружающей среды элемент будет возвращен в исходное положение.

✓ Запишем условие устойчивости равновесия с учетом (1) и (2) в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}} < \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dz_{\text{выс}}}. \quad (3)$$

В это выражение входят производные $\left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}}$ и $\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}$, не зависящие от знака $dz_{\text{выс}}$, поэтому требование $dz_{\text{выс}} > 0$ при анализе становится несущественным.

✓ Температурный градиент расширения для атмосферных газов положителен, поэтому заменим (3) на более простое условие

$$\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} > \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что при увеличении температурного градиента $\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}$ конвекция затрудняется, т. е. атмосфера делается более устойчивой. Нижняя граница величины $\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}$ при условии ус-

тойчивости равна $\left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}}$.

✓ Вспомним, что при адиабатическом процессе удельная энтропия s рассматриваемого объема не изменяется. Рассматривая s только как функцию T и p , запишем

$$\left(\frac{ds}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}} + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dz_{\text{выс}}} = 0.$$

✓ Из классической термодинамики известно, что

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

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

✓ Воспользуемся также уравнением гидростатики из предыдущей задачи

$$\frac{dp}{dz_{\text{выс}}} = -\rho g = -\frac{g}{v}$$

и запишем

$$\left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}} = -\frac{gT}{vc_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

✓ Рассматривая воздух как идеальный газ, заметим, что удельный объем v при $p = \text{const}$ пропорционален температуре, следовательно:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}}\right)_{\text{ад}} = -\frac{g}{c_p},$$

т. е. снова пришли к решению, полученному в предыдущей задаче.

Комментарий к задачам 4 и 5. Вопросы изучения термодинамической устойчивости земной атмосферы до последнего времени входили в компетенцию ученых-метеорологов. Углубленное исследование сложных вопросов устойчивости атмосферы (механической, химической, гравитационной, конвективной и т. д.) с позиций неравновесной термодинамики стало необходимым и при проектировании ЛА. К сожалению, эти работы пока в нужном объеме не развернуты. Новая важная проблема — создание космических солнечных электростанций (КСЭС) — предполагает передачу через земную атмосферу лазерным или СВЧ-излучением вырабатываемой в космосе энергии земным потребителям. Очевидно, что строительство даже первых опытных КСЭС потребует предвари-

тельного изучения влияния их на земную атмосферу. Эти вопросы в упрощенной постановке, без учета содержащихся в атмосфере паров воды, рассмотрены в задачах 4 и 5.

6. Найти значение адиабатического температурного градиента (см. задачи 4 и 5) с учетом выделения теплоты парообразования при подъеме вверх влажного воздуха.

Решение.

✓ Введем обозначения: m_v , $m_{ж}$, $m_{п}$ — масса элементарных объемов воздуха, жидкости и водяного пара. При адиабатическом поднятии этих объемов воздуха его энтропия не изменится:

$$m_v s_v + m_{ж} s_{ж} + m_{п} s_{п} = \text{const}, \quad (1)$$

где s_v , $s_{ж}$, $s_{п}$ — удельные энтропии воздуха, жидкости и пара.

✓ Предположим, что вода, существующая в рассматриваемом объеме только в виде пара, при подъеме вверх будет конденсироваться; общая масса воды постоянна $m_{п} + m_{ж} = \text{const}$, т. е. $dm_{ж} = -dm_{п}$.

Из (1) получаем $m_v ds_v + m_{п} ds_{п} + (s_{п} - s_{ж}) dm_{п} = 0$. Удельная теплота испарения $q = T(s_{п} - s_{ж})$. Очевидно, что $m_{п}$ будет зависеть от температуры T , поэтому $dm_{п} = \frac{dm_{п}}{dT} dT$.

✓ Полагая, что количество водяных паров в воздухе незначительно, а сам воздух удовлетворяет уравнению идеального газа, получаем

$$ds_v = \frac{c_p^v}{T} dT - \frac{v_v}{T} dp_v.$$

✓ Для водяного пара справедливо в принципе такое же выражение, однако для насыщенного пара давление зависит только от температуры, следовательно, можно записать

$$ds_{п} = \left[\frac{c_p^п}{T} - \frac{v_{п}}{T} \frac{dp_{п}}{dT} \right] dT.$$

✓ Применив уравнение гидростатики, где $z_{\text{выс}}$ — высота в метрах,

$$dp_v = -\rho_v g dz_{\text{выс}} = -\frac{g}{v_v} dz_{\text{выс}},$$

получим после ряда преобразований

$$\left[c_p^B + \frac{m_n}{m_B} \left(c_p^n - v_n \frac{dp_n}{dT} + \frac{q}{m_n} \frac{dm_n}{dT} \right) \right] \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \right)_{\text{ад}} = -g. \quad (2)$$

✓ Заменив m_B и m_n на плотности ρ_B и ρ_n и учтя, что, по уравнению Клапейрона, $\rho = \mu p / (\hat{R} T)$, получим

$$\frac{m_n}{m_B} = \frac{\mu_n p_n}{\mu_B p_B},$$

а следовательно,

$$\frac{1}{m_n} \frac{dm_n}{dT} = \frac{1}{\rho_n} \frac{d\rho_n}{dT} = \frac{T}{p_n} \frac{d}{dT} \left(\frac{p_n}{T} \right) = \frac{1}{\rho_n} \frac{dp_n}{dT} - \frac{1}{T}.$$

✓ После ряда подстановок в уравнение (2) имеем

$$\left[c_p^B + \frac{\mu_n p_n}{\mu_B p_B} \left(c_p^n - v_n \frac{dp_n}{dT} - \frac{q}{T} + \frac{q}{p_n} \frac{dp_n}{dT} \right) \right] \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \right)_{\text{ад}} = -g.$$

✓ Используя упрощенные уравнения Клапейрона—Клаузиуса $\frac{dp_n}{dT} = \frac{q}{T v_n}$, получаем

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{\text{ад}} = \left(-\frac{g}{c_p^n} \right) \frac{1}{1 + \frac{\mu_n p_n}{\mu_B p_B c_p^B} \left[c_p^n - \frac{2q}{T} + \frac{\mu_n}{\hat{R}} \left(\frac{q}{T} \right)^2 \right]}. \quad (3)$$

✓ Полагая, что воздух — двухатомный, а водяной пар — трехатомный газ, вычисляем их теплоемкости по классической теории:

$$c_p^B = \frac{7\hat{R}}{2\mu_B}, \quad c_p^n = \frac{4\hat{R}}{\mu_n}.$$

Принимая во внимание, что множитель c_p^B дает адиабатический градиент температуры для сухого воздуха, который можно обозначить как $(dT/dz_{\text{выс}})_{\text{ад сух}}$, перепишем уравнение (3) в виде

$$\left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \right)_{\text{ад}} = f \left(\frac{dT}{dz_{\text{выс}}} \right)_{\text{ад сух}},$$

где, очевидно,

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{8}{7} \frac{p_n}{p_B} \left[1 - \frac{q\mu_n}{2\hat{R}T} + \left(\frac{q\mu_n}{2\hat{R}T} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

✓ В ряде случаев под q можно понимать не удельную теплоту испарения, а удельную теплоту возгонки (сумма удельных теплот парообразования и плавления), если считать, что водяные пары превращаются не в воду, а в лед. При более точном решении в (1) надо добавить $m_{\text{л}} s_{\text{л}}$ льда, и задача усложнится.

✓ Вычисления f по (4) показывают, что устойчивость атмосферы при уменьшении температуры с повышением высоты в реальном случае более слабая, чем для сухого воздуха (см. задачу 4):

Давление $P_{\text{п}} + P_{\text{в}}$	380 мм рт. ст.	Температура t , °C	Коэффициент f
		–10 +10 +40	0,74 0,47 0,16
	760 мм рт. ст.	–20 –5 0	0,76 0,47 0,44

Комментарий. Установлено, что если адиабатические процессы в атмосфере сопровождаются конденсацией или даже замерзанием водяных паров при подъеме на высоту, то влажность воздуха значительно (в несколько раз) уменьшает устойчивость атмосферы, вызывая мощные восходящие течения, особенно летом, когда температура атмосферного воздуха выше.

Очевидно, что, специально насыщая атмосферу парами воды или других жидкостей, можно получить еще большие восходящие потоки, которые, по-видимому, могут быть использованы для подъема летательных аппаратов, например планеров.

Напомним, что методы классической термодинамики (уравнения Клапейрона, Майера и т. д.) применяются только для состояний, близких к равновесию. Когда требуется не только исследовать ТС на устойчивость, но и математически описать процесс развития этой неустойчивости, следует использовать аппарат неравновесной термодинамики (см. разд. 19.1). При описании, например, такого грозного природного явления, как тайфун, этого недостаточно. С увеличением неравновесности ТС под влиянием флуктуаций перейдет через ряд бифуркаций (перестроек) в неоднородное структурированное ус-

тойчивое состояние динамического хаоса, где соотношения классической термодинамики неприменимы. Такие переходы изучает математическая теория катастроф.

7. Найти зависимость обобщенного термодинамического потока от обобщенной термодинамической силы в простейшем случае скалярной ТС при отсутствии электризации и намагничивания.

Решение.

✓ Примерами скалярных ТС являются идеальные химически реагирующие гомогенные газовые смеси, гомогенные среды с возбуждением, релаксацией и т. д. Рассмотрим идеальную химически реагирующую газовую смесь.

Феноменологическое уравнение связи термодинамических потоков и сил (19.59)

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

в нашем случае ($i = 1$, так как рассматривается только одна химическая реакция) упростится: $J = \sum_k L_k X_k$, а выражение для скорости возрастания энтропии (19.57) примет вид $\sigma = -\frac{1}{T} JA$, где в качестве термодинамического потока J будет выступать скорость химической реакции [см. уравнение (19.14)], определяемая с помощью закона сохранения масс

$$\rho \frac{dg_k}{dt} = v_k J$$

или

$$w = J = v_k \frac{dg_k}{dt},$$

где w — скорость возрастания (убывания) любой компоненты k , участвующей в химической реакции в единице объема, причем количество компонента выражается в массовых долях.

✓ В качестве термодинамической силы выступает химическое сродство (19.53) $A = - \sum_{k=1}^n v_k \phi_k$, которое может быть представлено как

$$A = RT \ln \frac{K(C^*)^v}{\prod_k C_k^{v_k}} = RT \ln \frac{K_p(p^*)^v}{\prod_k p_k^{v_k}},$$

где

$$v = \sum_k v_k; RT \ln K \equiv \sum_k v_k \varphi_k^0;$$

C^* — стандартная концентрация; C_k — молярная объемная концентрация компонента k ; K и K_p — константы равновесия, причем

$$K_p = K \left(\frac{C^* RT}{p^*} \right)^v;$$

p^* — стандартное давление.

Молярные объемные концентрации и парциальные давления тех же компонент связаны соотношением $p_k = C_k RT$.

✓ Таким образом, искомое линейное феноменологическое уравнение связи обобщенного термодинамического потока и обобщенной термодинамической движущей силы будет иметь вид

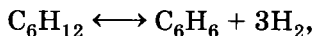
$$J = -l \frac{A}{T}$$

или

$$w = -lA,$$

где l — кинетический коэффициент пропорциональности.

Комментарий. Справедливость приведенного выше линейного закона была проверена И. Пригожиным с сотрудниками в 1948 г. на примере газовой реакции дегидрирования циклогексана (обратная реакция — гидрирование бензола)



причем $w \equiv J$ определялась путем измерения скорости образования бензола.

Химическое сродство в задаче находилось по формуле

$$A = \hat{R} T \ln \frac{K_p (p^*)^3 p_1}{p_2 p_3^3},$$

где p_1, p_2, p_3 — парциальные давления циклогексана, бензола и водорода; $\hat{R}$ — газовая постоянная; T — температура; K_p — экспериментально определяемая константа равновесия химической реакции, протекающей в идеальной газовой фазе либо при переменной температуре и постоянных парциальных давлениях p_1, p_2, p_3 , либо при постоянной температуре T и пере-

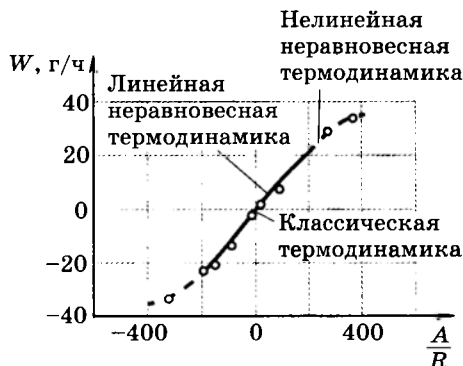


Рис. 19.14

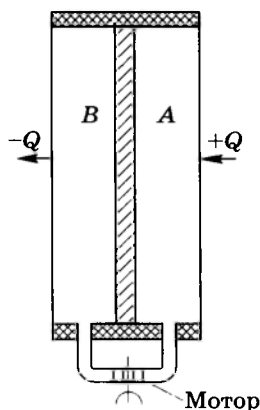


Рис. 19.15

менных парциальных давлениях. И в том, и в другом случаях вблизи состояния равновесия существует линейный участок зависимости скорости реакции от химического сродства веществ.

На рис. 19.14 приведены результаты опытов с катализатором, состоящим из 50% Ni, 10% ZnO и 40% Cr₂O₃ (молярные проценты) при постоянном количестве смеси 175 мг и температуре 548 К.

График зависимости скорости химической реакции от сродства показывает, что при $w \equiv J = 0$ и $X \equiv \frac{A}{R} = 0$ реализуются условия классической термодинамики. Значения $w \leq \pm 30$ г/ч, $\frac{A}{R} \leq \pm 250$ К характерны для линейной термодинамики необратимых процессов, а $w > \pm 30$ г/ч, $\frac{A}{R} > \pm 250$ К — для нелинейной.

- 8.** Рассчитать работоспособность идеального диффузионно-машинного замкнутого теплового двигателя с рабочим телом — газообразным водородом и пористой разделительной перегородкой (диаметр пор в свету в 10 раз меньше средней длины свободного пробега частиц, а коэффициент пористой перегородки равен $F_n/F = 0,1$) при условии, что в полости A (рис. 19.15) температура водорода $T_A = 300$ К, а в полости B температура $T_B = 20$ К и давление

$p_B = 10^4$ Па (0,1 ата). При расчетах использовать известные зависимости из газокинетической теории для малых давлений, в соответствии с которыми удельный поток частиц, захватываемых 1 м^2 поверхности пор в секунду,

$$\frac{\dot{n}}{F_n} = \frac{p}{(2\pi\kappa Tm)^{1/2}} \text{ 1/}(\text{м}^2 \cdot \text{с}),$$

где $\dot{n}$ — скорость захвата частиц, $1/\text{с}$; F_n — площадь пор в свету, м^2 ; p — давление, Па; $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана (газовая постоянная в пересчете на одну частицу); T — абсолютная температура, К; $m = 3,34 \cdot 10^{-27}$ кг — масса молекулы водорода. Энергия в Дж/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), переносимая частицами при условии, что соударений частиц в порах не происходит,

$$\frac{\dot{E}}{F_n} = p \left(\frac{2\kappa T}{\pi m} \right)^{1/2}.$$

Решение.

✓ Полагая, что в полостях A и B устанавливается термодинамическое равновесие, а процессы переноса частиц и энергии через перегородку близки к равновесию, определяем результирующие потоки частиц и энергии следующим образом:

$$J_n = \frac{\dot{n}}{F_n} m = (2\pi m \kappa)^{-1/2} m \left[\frac{p_B}{\sqrt{T_B}} - \frac{p_A}{\sqrt{T_A}} \right];$$

$$J_E = \frac{\dot{E}}{F_n} = \left(\frac{2\kappa}{\pi m} \right)^{1/2} [p_B \sqrt{T_B} - p_A \sqrt{T_A}]. \quad (1)$$

✓ Очевидно, что при выполнении условия (19.85)

$$\frac{p_B}{\sqrt{T_B}} = \frac{p_A}{\sqrt{T_A}} \quad (2)$$

между полостями A и B установится равновесие, т. е. потоки частиц, проходящих перегородку справа и слева, будут одинаковыми, но энергия, переносимая этими потоками, будет различной, т. е. по отношению к результирующему потоку энергии равновесия не будет. Для равновесия потоков энергии должно выполняться условие

$$p_B \sqrt{T_B} = p_A \sqrt{T_A}, \quad (3)$$

а не условие (2). В свою очередь, при выполнении условия (3) не будет равновесия потоков частиц. Важно еще раз отметить, что перегородка обладает сортирующим эффектом и обеспечивает выполнение условий (1)—(3) только в том случае, если внутри каналов столкновения частиц, а соответственно, и обмена их энергиями не происходит, для чего размеры каналов в перегородке должны быть примерно на порядок меньше длины среднего свободного пробега частиц.

✓ Приняв во внимание условия задачи и вычислив коэффициенты, получим расчетные формулы (давление выражено в атмосферах):

$$J_n = 13,9(1 - 0,26p_A) \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$$

$$J_E = 2,3 \cdot 10^6(1 - 3,9p_A) \text{ Вт}/\text{м}^2.$$

✓ Положительное значение J_n и J_E соответствует случаю, когда потоки частиц и энергии через перегородку движутся от холодной полости B к горячей полости A , преодолевая при этом энергетический барьер. Сортировка частиц перегородкой эквивалентна молекулярному компрессору, который может «перекачивать» частицы из полости с меньшим давлением B и большим количеством частиц в единице объема в полость с большим давлением A и меньшей концентрацией частиц, обеспечивая при этом поток рабочего тела (газообразного водорода) через обводной контур и совершая механическую работу в адиабатическом процессе на обратимой турбине, мощность которой в кВт/м²

$$N_F = \frac{RT_A}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] J_n \cdot 10^{-4}, \quad (4)$$

где $k = 1,4$ — показатель адиабаты.

На рис. 19.16 приведены зависимости J_n , J_E и N_F от давления p_A , причем J_n и J_E отнесены к площади пор F_n .

В формулу (4) введен коэффициент 10^{-4} , так как мощность выражается в киловаттах и рассчитывается не по площади пор, а по общей площади поверхности перегородки ($F = 10F_n$).

Анализ рис. 19.16 показывает, что существуют четыре режима работы устройства и только в одном (III) возможно его устойчивое функционирование при положительно вырабатываемой мощности N_F , так как поток частиц направлен от по-

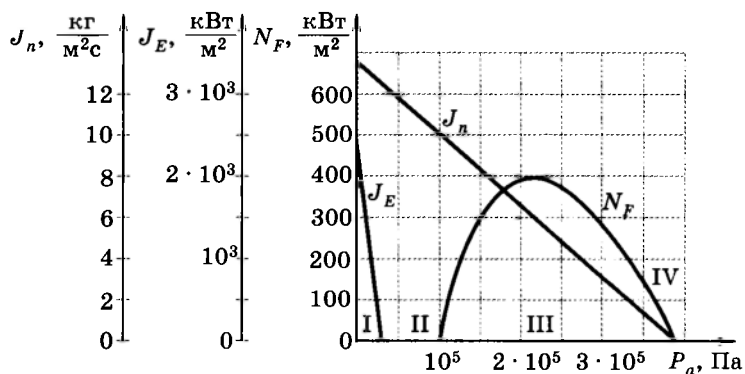


Рис. 19.16

лости B к A , а поток водорода через турбину — из полости A к B , что и дает возможность организовать круговой процесс. Режимы I и IV неустойчивы, так как все потоки имеют одно направление: в режиме I — от полости B к A ; в режиме IV — от полости A к B . Что же касается режима II, то для него и поток частиц, и поток газа через турбину направлены от полости B к A , что не обеспечивает замкнутого кругового процесса, хотя рассеяние энергии и идет в противоположном направлении. Важно отметить огромную циркулирующую энергию от полости A к B при работе устройства в качестве мотора.

Комментарий. Рассмотрен идеальный тепловой двигатель, работающий при КПД $\eta_t = 1 - \frac{20}{300} = 0,93\%$ при существенно необратимых процессах переноса энергии и вещества. С позиций классической термодинамики подобный двигатель вообще неосуществим, хотя, по-видимому, и можно придумать квазиравновесный цикл для его описания.

Поток энергии и вещества через перегородку зависит от двух факторов: градиента температуры и градиента давления, причем, как видно из (1), не в явной и независимой форме. Прежде всего надо заметить, что поток частиц через перегородку при работе двигателя направлен против обоих вынуждающих сил (градиента давления и градиента температуры) и объясняется только градиентом концентрации (плотности) частиц. Важно, что перегородка сортирует частицы, пропу-

ская только те, которые имеют достаточную для преодоления энергетического барьера скорость.

Процедура представления уравнений (1) в привычной форме довольно сложна, поэтому приводим окончательный вид уравнений (1):

$$\left. \begin{aligned} d\left(\frac{\dot{E}}{F_n}\right) &= L_{\dot{E}, \beta} d\beta + L_{\dot{E}, \alpha} d\alpha; \\ d\left(\frac{\dot{n}}{F_n}\right) &= L_{\dot{n}, \beta} d\beta + L_{\dot{n}, \alpha} d\alpha, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

причем $L_{\dot{E}, \alpha} = L_{\dot{n}, \beta}$, откуда видно, что рассматриваемая задача типична для неравновесной термодинамики.

В выражениях (5) использованы следующие величины:

$$\left. \begin{aligned} L_{\dot{E}, \beta} &= -12\pi m \beta^{-4} h^{-3} e^{-\alpha}; \\ L_{\dot{E}, \alpha} &= L_{\dot{n}, \beta} = -4\pi m \beta^{-3} h^{-3} e^{-\alpha}; \\ L_{\dot{n}, \alpha} &= 2\pi m \beta^{-2} h^{-3} e^{-\alpha}, \end{aligned} \right\}$$

где $\beta = \frac{1}{\kappa T}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка; α — термодинамический потенциал, названный М. Трайбусом потенциалом Планка, связанный с мольным химическим потенциалом Гиббса $\hat{G}$ соотношением $\alpha = -\frac{\hat{G}}{RT}$.

Многие авторы, в том числе и М. Трайбус, считают, что в термодинамике неравновесных процессов более удобно пользоваться потенциалами β (его называют «темпер») и α , а не T и ϕ , как в классической термодинамике.

Если турбину заменить на компрессор, то за счет подвода к нему внешней энергии на режимах I, II, IV можно разделять молекулы газа на «холодные» и «горячие», т. е. осуществлять холодильный цикл, или разделять молекулы двух близких по характеристикам газов, например кислорода и азота воздуха. Сообщалось, например, о том, что химикам США, работающим в «Дженерал электрик», удалось изготовить полимерную мембрану, позволяющую отделять кислород от азота. Можно предположить, что мембранные эффекты, имеющие огромное значение и в жизни живых клеток, будут успешно изучаться методами неравновесной термодинамики.

Рассмотрим модификацию задачи 7. В полости B расположен корм (сахар, мед и т. д.), а в полости A живут и строят свои соты пчелы. Полость B имеет низкую дискомфортную для пчел температуру, а в полости A температура нормальная. Мембрана пропускает пчел из полости A в полость B , но обратно они пройти не могут, так как набираются меда и увеличиваются в размерах. Остаться в полости B пчелы тоже не могут — слишком низка температура. Казалось бы, остается один путь — лететь в обводной канал, ударяться в прозрачные стенки турбины (можно даже организовать ее подсветку) и тем самым приводить эту турбину во вращение. Часть мощности турбины должна затрачиваться на организацию кругового процесса — на перекачку меда из полости A в полость B . Очевидно, что условие задачи может иметь много вариантов. На первый взгляд может показаться, что задача не очень сложна — надо только знать средние массу, размеры и скорость пчел до и после «обеда». Однако это не так, поскольку рассматриваемая задача относится к неразрешимым пока теоретически задачам нелинейной необратимой термодинамики. Она может иметь множество непредсказуемых решений, в том числе и таких, которые приводят к образованию упорядоченных потоков массы, энергии и информации. Пчелы, например, могут определить, какие поры в перегородке имеют максимальные размеры, и станут пользоваться только ими, выстраиваясь в очередь для попадания в зону B , но могут и погибнуть, не найдя выхода из создавшегося положения. Возможна и реализация других решений с возникновением периодических и аperiodических процессов.

Таким образом, неравновесная термодинамика, являясь обязательной основой биологической термодинамики, еще недостаточна для полного описания биологических процессов в общественных организациях. Такое описание под силу только новой научной дисциплине — экоматермике.

Основы биологической термодинамики. Экоматермика

20.1. Вводные замечания

Принципы и расчеты термодинамики применяются в инженерной деятельности не только при конструировании и эксплуатации машин, но и сложных биомашинных систем и прежде всего — *человеко-машинных организмов*, например самолетов или космических станций. *Социальные или общественные человеко-машинные организмы*, например авиационный полк или авиационный завод, также подчиняются всем положениям и законам термодинамики.

До самого последнего времени биообъекты не вписывались в общую термодинамическую схему определения эффективности машин и орудий, а научная дисциплина *«Биологическая термодинамика»* вообще не входила в программу подготовки специалистов аэрокосмического профиля. Это обстоятельство давало повод для продолжающихся и по сей день бесплодных дискуссий о преимуществах пилотируемых и беспилотных космических систем. Многочисленные исследования аварий и катастроф (включая и гибель первого космонавта планеты Ю. А. Гагарина) нередко заканчиваются выводом: «виноват человеческий фактор». И это не случайно. До сих пор не изжит парадокс: все агрегаты летательного аппарата проектируются и испытываются инженерами с обязательным определением их термодинамической эффективности, в то время как самый важный и ответственный «агрегат» — *человек, включенный в контур управления, термодинамическому анализу эффективности никогда не подвергался.*

Исследование живых организмов с комплексных инженерных позиций еще только начинается, но уже сейчас ясно, что

термодинамика — даже в содружестве с современной математикой — с этой задачей в полной мере, по-видимому, не справляется. Дело в том, что все живое стремится в процессе экспансии пространства и превращения хаотизированной материи в упорядоченную (организованную) к *простоте и экономии* собственных ресурсов. *Принцип экономии* массы, времени, пути, энергии, мощности и т. д. явно прослеживается во многих проявлениях живой природы, однако в точных науках этот принцип отражения пока не нашел, если не считать стремления к устойчивому состоянию, известному в термодинамике как принцип Ле Шателье—Брауна. Но ни стремление к распространению, ни антиэнтропийная деятельность живого, ни его тяга к простоте и экономии пока что ни точными (математика), ни прикладными техническими науками (термодинамика) описаны быть не могут, хотя попытки в этом направлении и предпринимаются. Для выполнения этой задачи должна быть привлечена еще и экономика — наука во многом описательная. Любое, даже очень сложное, инженерное сооружение, начинается с *технического задания* (ТЗ), т. е. словесного документа, правильное формулирование которого требует не только знания *формальной логики*, но и владение известным искусством его составления. Исходя из структуры современной науки (20% научных ресурсов приходится на описательные или *общественные* науки, 30% на точные или *естественные* и 50% на *инженерные* или прикладные дисциплины) можно предположить, что правильное формулирование ТЗ эквивалентно 20% решения *инженерной* задачи. Еще А. Эйнштейн утверждал, что правильная постановка задачи — это 50% ее решения! И он был недалек от истины, поскольку имел в виду только естественные науки, которые состоят из постановочной части (40%) и решения (60%), а точнее 38% и 62% («золотое сечение»).

Теория организмов получила и другое название — *экоматермика* (экономика + математика + термодинамика). Экоматермика изучает организмы любого вида и уровня: атомные, молекулярные, внутриклеточные (органеллы), клеточные, тканевые (комбинации специализированных клеток), органонные (органы живого существа), биологические (живые существа: растения и животные), сообщества биоорганизмов, мыслящие

(пока это только человек), биомашинные (биологические организмы, функционально связанные с машинами, орудиями или предметами антропогенного происхождения), машинные (антропогенные), цивилизации или социальные организмы (сообщества мыслящих организмов, продуктов их деятельности и окружающей природной или искусственно созданной среды).

Теория организмов, или *экоматермика*, находит все большее применение в практической деятельности людей (в экономике, в педагогике, в биологии) и интенсивно развивается. Можно ожидать, что и в таких «биоинженерных» проблемах, как хранение и трансплантация органов, хранение и переливание крови и кровезаменителей, действие на организмы лекарственных препаратов и физико-химических факторов, экоматермика позволит перейти от широко практикуемого метода проб и ошибок к научному предсказанию.

20.2. Краткий исторический обзор

Первые инженерные исследования различных форм живого вещества начал, по-видимому, Леонардо да Винчи (1452—1519), а врач, философ и естествоиспытатель Парацельс (1493—1541) стал применять накопленные к тому времени знания для диагностики болезней по таким *термодинамическим параметрам*, как повышение температуры тела, потоотделение, кровяное давление (сила пульса), удельный объем тела или его частей («водянка», «сухотка»). Диссертация М. В. Ломоносова (1711—1765) «Размышления о причине тепла и стужи», напечатанная в 1750 г., содержала сформулированный им закон сохранения и превращения движущейся материи. Этот закон подтвердили в 1780 г. А. Лавуазье и П.-С. Лаплас, измеряя в ледяном калориметре количество теплоты и CO_2 , выделяемых морскими свинками. Было установлено, что потребление 1 л O_2 и выделение 1 л CO_2 как при прямом сжигании, так и при окислении пищи в организме сопровождается выделением одного и того же количества теплоты (5,047 ккал). В 1796 г. Б. Томсон (граф Румфорд, 1753—1814) еще раз подтвердил закон Ломоносова, установив эквивалентность выделяемой теплоты при сверлении орудийных стволов и работы, затрачиваемой на эту операцию лошадьми.

Соотношения между выполняемой моряками работой и энергией, заключенной в поглощаемой ими пище, исследовал Р. Майер, который в 1840 г. пришел к выводу о том, что единственной *жизненной силой*, обеспечивающей существование всего живого, является сила, получаемая от Солнца в виде света. Термин «энергия» тогда для живых существ еще не употреблялся. Он писал также (известны три его научных труда), что в природе существует единство (закон сохранения) сил и что даже человек *работает* и *думает* благодаря потреблению тех же самых сил. Тепловой суточный энергетический баланс взрослого человека в состоянии покоя впервые определили с помощью изолированных камер-калориметров М. Рубнер (1894) и У. Этютер (1904): поступление энергии с пищей оказалось равным 1879 ккал (56,8 г белка — 237 ккал, 140 г жира — 1307 ккал, 79,9 г углеводов — 335 ккал), а ее расход 1859 ккал (выделенная теплота — 1374 ккал, выделяемые газы — 43 ккал, кал и моча — 23 ккал, испарение через дыхание — 181 ккал, испарение через кожу — 227 ккал, различные поправки — 11 ккал).

Прошедшее XX столетие охарактеризовалось лавинообразным увеличением работ по термодинамике живого вещества, завершившееся расшифровкой химической структуры генома человека. Наиболее важные работы из числа опубликованных приведены в списке литературы.

Но для анализа жизнедеятельности организмов важен не только энергетический фактор, изучаемый термодинамикой. И это было понятно многочисленным предшественникам *экоматермики*. Так, Р. Декарт, а за ним и И. П. Павлов утверждали, что человек — это своего рода машина. Д. Борелли выпустил двухтомное исследование «О движении животных» (1680—1681). И действительно, транспортная потребность, согласно экоматермике, не менее важна для жизни организма, чем энергетическая. «Физиолог должен давать из физики причины движения живого тела» — эти слова принадлежат великому Ломоносову. Защитные функции организма (третью главную потребность) изучал Л. Гальвани, который констатировал, что и машинное и животное электричество, вырабатываемое (четвертая — производственная функция любого организма) в защитных целях, имеют одну природу.

Существовали (да и сейчас существуют!) совершенно иные взгляды на жизненные процессы, а именно концепции «жиз-

ненной силы» или *витализма*, проявление «высших», т. е. божественных сил — особенно в *информационных процессах* (работа мозга, наследственность). Г. Гельмгольц, который независимо от Р. Майера пришел в 1847 г. к закону сохранения энергии, утверждал, что *витализм в биологии — это аналог вечного двигателя в физике*. Свои знаменитые опыты по зрению и слуху, а также по *мышечным сокращениям* и по *скорости распространения нервного импульса* он проводил на основе достижений классической физики. В этом учебном пособии также будем придерживаться классических естественно-научных взглядов на жизненные процессы.

Центральная проблема в исследованиях *информационной потребности организмов* (современной *генетики*) — а именно молекулярная модель *гена* — была предложена русским ученым Н. К. Кольцовым (1928).

Впервые *термодинамическое истолкование жизни* любого биологического организма как совокупности процессов, протекающих в *открытой, неравновесной термодинамической системе*, предложил Э. С. Бауэр в 1937 г. Проблема жизни *социальных организмов* занимались многие исследователи, но первым, кто обратил внимание на полезность термодинамического подхода к этому вопросу, был Н. Д. Кондратьев (1924).

Наконец, первая общая теория жизни *любых организмов*: от машинных до социальных, а именно *экоматермика*, появилась в последней четверти XX в. (В. П. Бурдаков). Были найдены количественные *фрактально-кластерные соотношения (ФКС) затрат ресурсов, характеризующихся экстенсивными термодинамическими параметрами* (массой, объемом, временем и т. д.) и идущих на удовлетворение всех *базовых потребностей* любого организма, в которые, кроме *энергетической, транспортной (обменной), защитной и информационной*, была включена и *трудовая (производственная)* потребность.

Последнее обстоятельство противоречит мнению классиков марксизма о том, что «труд создал человека», что животные не занимаются «трудом». Наконец, экоматермика установила наиболее полный набор и математические формулировки кри-

териев эффективности работы любого организма — от КПД машинных организмов до *критерия эффективности жизни социальных организмов*.

20.3. Стратегия жизни

20.3.1. Виды биологических ТРТ. Кроме рассмотренных выше твердых, жидких и газообразных однородных ТРТ, в живых организмах существуют эмульсии, гели, суспензии, аэрозоли, псевдооживленные вещества, жидкокристаллические вещества, твердые вещества с включениями как жидкостей, так и газов, твердоволокнистые вещества, волокна, скрученные нити (по типу авиамодельных резиномоторов с вторичными, третичными и четвертичными структурами, образующимися, как правило, за счет водородных связей) и т. д. Для большинства перечисленных биологических веществ пока еще не найдены уравнения состояния.

20.3.2. Стратегия жизни. Несмотря на обилие и разнообразие живых организмов как растительного, так и животного происхождения, можно указать единую для всех их стратегию (целесообразность, цель) — преобразование хаоса в порядок или, что то же самое, — борьбу против роста энтропии. Согласно второму началу термодинамики для осуществления этого процесса необходимы *компенсационные потери*, что и наблюдается в виде гибели клеток, гибели отдельных особей и даже людей, например при создании и развитии авиации, космонавтики и вообще высоких технологий. Обобщенное выражение эффективности или КПД:

$$\eta = 1 - N_2/N_1 \quad (20.1)$$

означает, что из общего числа ресурсов любого вида (включая людские) N_1 на компенсацию процесса создания организма и его развитие против природных сил деградации (стремления к термодинамическому равновесию, выражающемуся исчезновением градиентов) неминуемо будет затрачено некоторое количество ресурсов $N_2 < N_1$. Кроме того, и жизнь в целом, и ее отдельные виды склонны к *пространственно-временной*

экспансии. Таким образом, *цель жизни* в любых ее проявлениях имеет прежде всего термодинамическую природу и заключается в противодействии второму закону термодинамики. По современным представлениям, возраст земной жизни равен 3,3 млрд лет*, возраст Земли — 4,5 млрд лет, возраст Солнца — 5 млрд лет, возраст нашей Галактики — 10 млрд лет, возраст Вселенной — 13 млрд лет, что по космическим масштабам *соизмеримо с возрастом земной жизни.* Продукты земной жизнедеятельности в виде космических аппаратов *распространились* в пространстве Солнечной системы уже на сотни миллионов километров! Самосовершенствование земных жизненных структур показало, что гипотеза о конце Вселенной, о ее «тепловой смерти» по крайней мере эквивалентна противоположной термодинамической гипотезе о возможности возникновения организованной «живой Вселенной».

20.3.3. Определение жизни. «Жизнь — это макромолекулярная система, для которой характерна определенная иерархическая организация, а также способность к воспроизведению, обмен веществ и тщательно регулируемый поток энергии, — являет собой разрастающийся центр упорядоченности в менее упорядоченной Вселенной» — такое определение дает К. Гробстайн. Другой известный биолог — Г. Боген считает, что давать определение жизни вообще бессмысленно, поскольку она не отделима от материи и всегда связана с организмами, пусть даже одноклеточными. Вместе с тем он считает необходимым отметить, что для живого организма обязателен *обмен веществ*, выражающийся в *дыхании и усвоении пищи, рост, развитие, старение и умирание.* Назовем это *жизненным циклом* любого организма и отметим, что термодинамика, которая как раз и занимается изучением повторяющихся циклов, обязана дать термодинамически точное определение жизни. Обязана, но пока еще не сделала этого! «Жизнь — это форма существования белковых тел», — написал Ф. Энгельс, ибо он знал только одну форму жизни, а именно земную. Современные же представления расширили возмож-

* Вернадский утверждал, что время существования Земли совпадает со временем существования на ней жизни. — *Ред.*

ные рамки как существования жизни, так и ее формы. Теоретики рассматривают, например, гипотетические живые существа, в которых атомы углерода заменены атомами кремния... В метеоритном веществе нередко находят органические остатки и даже сохранившиеся *аминокислоты*, которые свидетельствуют, по-видимому, о том, что *Земля не единственное во Вселенной место, где возникла и расцвела жизнь*.

Среднестатистический взрослый человек состоит (в процентном отношении от массы тела) из белков (19,6), жиров (14,7), углеводов (1,0), неорганических солей (4,9) и нуклеиновых кислот (1,0). Свободная вода составляет 58,8% от массы тела человека и является *основным компонентом любого живого вещества*. Вместе с тем человек состоит из 10^{15} клеток, одна только спецификация которых насчитывает 210 названий. Все клеточные структуры (рис. 20.1) образованы *мембранами*, через которые различные жизненно необходимые вещества проходят по-разному. *Транспорт веществ через мембрану* — процесс очень сложный, но его математическое и термодинамическое описание возможно с помощью термодинамических пар.

Живая клетка — это тоже организм, причем довольно сложный и во многом не изученный. На рис. 20.1 изображены в разрезе наиболее характерные клетки животного (*а*) и растительного (*б*) мира. Между ними много общего. Клетки окруже-

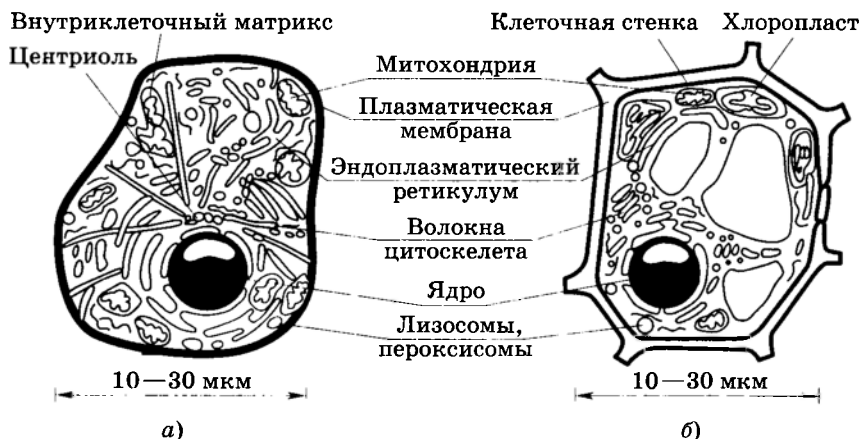


Рис. 20.1

ны полупроницаемыми *плазматическими мембранами* (растительные клетки имеют, кроме того, еще и внешнюю стенку). Содержания клеток (*внутриклеточный матрикс*) тоже схожи, однако большие белые пузыри — *вакуоли* — различны. У растительных клеток они большие и служат для выпрямления стеблей и листьев под действием внутреннего давления воды, а у животных выполняют только обменные функции, т. е. собирают отходы жизнедеятельности клетки. *Центриоль* — это центральная вакуоль. *Эндоплазматический ретикулум* окружает *ядро* и представляет собой разветвленные *внутриклеточные транспортные артерии*, по которым перемещаются внутриклеточные вещества. С внешней стороны ретикулы облеплены *рибосомами*, которые осуществляют *основную технологическую функцию клетки — синтез белков*. *Лизосомы, пероксисомы, дикриосомы, фрагмасы, квантосомы* и т. д. синтезируют или разлагают (для поддержания *гомеостаза*) клеточные вещества, ферменты и структуры. В частности, лизосомы — это антиподы *митохондрий*, синтезирующих *энергоноситель АТФ (аденозинтрифосфат)* путем *внутриклеточного дыхания* и разложения *глюкозы*. Митохондрии — это внутриклеточные *энергостанции*. Наконец, *ядро* — это носитель *генетической информации*, передающейся от материнской клетки к дочерним. Растительная зеленая клетка имеет существенную особенность — содержит *хлоропласты* (от греческого слова «хлорос» — зеленый) — *технологические органеллы фотосинтеза*, поставляющие в митохондрии «горючее» — *глюкозу*, которую они под действием света и при участии пигмента *хлорофилла* («филлон» по-гречески — лист) синтезируют из диоксида углерода и воды. С глюкозы начинается практически весь трофический ряд растений и животных на Земле.

20.3.4. Параметры состояния человека и общества. Такие термодинамические параметры состояния, как температура, давление и удельный объем, имеют универсальный характер и применяются для характеристики любых организмов. Для человека, как и для других высших животных, эти параметры в норме сохраняют постоянство (гомеостазис), а при заболеваниях (*патология*) изменяются в определенных

пределах, выход за которые сопровождается *гибелью организма*. Температура тела человека в норме равна $36,6^{\circ}\text{C}$, а ее суточные колебания не превышают $0,5^{\circ}\text{C}$. Температурный портрет человека, полученный с помощью *тепловизора*, позволяет на ранней стадии распознать патологию, например, опухоли, так как температура этих участков будет повышена. *Давление крови (систолическое и диастолическое)* в норме для среднего возраста (20—40 лет) должно соответствовать «золотому сечению» (1,62) и составлять 120/75 мм рт. ст. Для людей старшего возраста давление должно расти, сохраняя при этом ту же самую «золотую пропорцию». При этом для приблизительного определения систолического давления к своему возрасту следует добавить цифру 100. Так, столетний человек должен в норме иметь давление 200/120. При этом диастолическое давление определяется умножением верхнего на 0,618. Не следует забывать, что все сказанное относится лишь к абсолютно здоровым людям, которых на нашей планете не так много. *Внутриглазное, внутричерепное и другие давления* широко используются в диагностической медицинской практике. Такой параметр, как *удельный объем человека*, наиболее полно характеризует его нормальное состояние. В норме этот показатель должен быть равен $0,001\text{ м}^3/\text{кг}$ (нулевая плавучесть в воде). К термодинамическим параметрам состояния человека относятся такие, как *диэлектрическая постоянная ϵ* и *магнитная проницаемость μ* в различных частях тела, но в медицинской практике они применяются пока мало, являясь (по некоторым предположениям) областью диагностической практики *экстрасенсов*.

Социальные коллективы или человеческие общества характеризуются такими термодинамическими параметрами, как *общественная температура, общественное давление и плотность населения*. Эти параметры *исследуются социальной термодинамикой* (экоматермикой). Важным достижением экоматермики явилось то, что она позволила выявить универсальные соотношения между экстенсивными факторами (массой, площадью, объемом, энергозатратами, экономическими факторами в денежном их исчислении) в организмах.

20.3.5. Понятие организма, его потребностей и фрактально-кластерных соотношений экстенсивных факторов для удовлетворения потребностей.

Любая ТС, способная самостоятельно совершать повторяющиеся (циклические) антиэнтропийные процессы, называется организмом.

Организмы бывают биологическими (от клеток до огромных китов), машинными, биомашинными и, в частности, человеко-машинными, социальными и общественными. Существует всего пять взаимосвязанных факторов (потребностей), обеспечивающих функционирование любого организма: энергетический (Э), транспортный (Т), защитный (экологический) (З), производственный (П) и информационный (И).

Принимая человеческий организм *за эталон*, находим из многочисленных статистических данных, что затраты массы, времени и других экстенсивных величин в организме соответствуют так называемым *фрактально-кластерным соотношениям* (приводятся матожидания и дисперсии):

$$\begin{aligned} & \text{Э}(38 \pm 6) + \text{Т}(27 \pm 4) + \text{З}(16 \pm 3) + \\ & + \text{П}(13 \pm 2) + \text{И}(6 \pm 1) = 100\%. \end{aligned} \quad (20.2)$$

В сокращенном виде иерархию организмов можно представить следующей последовательностью: 1) ДНК. 2) Фаги. 3) Вирусы. 4) Безъядерные одноклеточные. 5) Ядерные одноклеточные, в том числе бактерии. 6) Многоклеточные простейшие. 7) Водоросли. 8) Мхи, лишайники. 9) Папоротники. 10) Голосеменные растения. 11) Покрытосеменные растения. 12) Моллюски. 13) Насекомые. 14) Колонии (сообщества) насекомых. 15) Рыбы. 16) Пресмыкающиеся. 17) Птицы. 18) Млекопитающие. 19) Человек. 20) Природные симбиозы. 21) Человеко-машинные организмы. 22) Биосфера в целом. 23) Земная цивилизация.

20.3.6. Критерий жизнеспособности. На рис. 20.2 приведена реальная *гистограмма жизненных факторов (потребностей) организма*. В идеальном случае полной сбалансированности (рис. 20.2, а) разбивка площадей соответствует соотношению (20.2). В реальных случаях нарушенной сбалан-

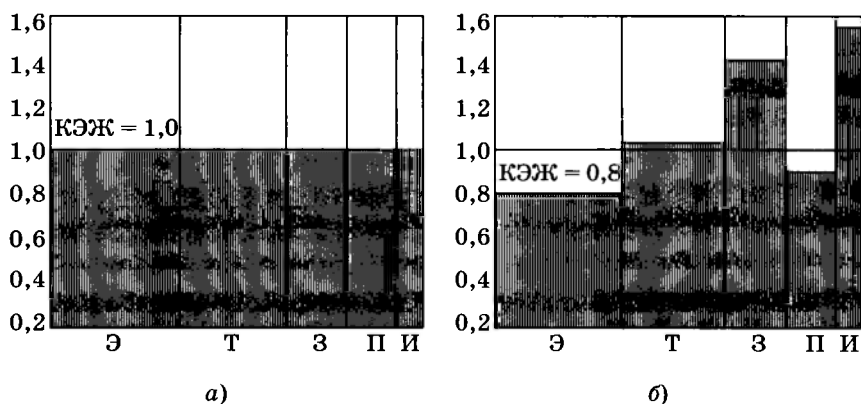


Рис. 20.2

сированности (рис. 20.2, б) КЭЖ, т. е. *коэффициент эффективности жизни*, уже не будет равен 1,0. Иначе говоря, как увеличение, так и уменьшение затрат ресурсов на ту или иную потребность против эталонной ведет к уменьшению КЭЖ.

Известные из биологии механизмы передачи информации, нарушающие *процесс копирования* (преемственности) организмов с помощью ДНК → РНК, неизбежно, следуя второму началу термодинамики, должны приводить к усложнению нового более приспособленного к внешним условиям, т. е. более «живучего», организма, поскольку энтропия — это мера информации о нем. Следовательно, увеличение энтропии означает увеличение информации об организме, что возможно только лишь при его усложнении.

Большое *разнообразие биологических организмов* позволяет использовать их возможности для нужд человека (почтовые голуби, коровье молоко и другие продукты животноводства, лесозащитные полосы, змеиный яд, мед и т. д.). Сюда же можно причислить использование донорских органов человека (кровь, кожа, органы). Возможности использования биологических организмов с каждым годом расширяются, поэтому и ведется их целенаправленное изучение и селекция. Исследуются методы их получения и хранения (например, консервирование в биорастворе, глубокое охлаждение и т. д.). По ряду оценок, *рыночная стоимость* здорового человека, «разобранного» на «запчасти», составляет примерно 1,3 млн долларов США,

в то время как компенсации за человеческую жизнь при авиационных и других катастрофах оцениваются во всех странах в десятки раз меньше! Существуют *оценки стоимости людей* в разных странах. Так, средний гражданин США по своей *полезности* для общества стоит 4 млн долларов, немец — 2 млн немецких марок, а гражданин бывшего СССР — только 1 млн рублей (оценки сделаны в США в 1991 г.).

Полезные возможности животных и растений представлены с экоматермических позиций следующим образом:

- энергетика — многочисленные животные и растения, дающие пищевые продукты и энергоносители;
- транспорт — гужевые и вьючные животные (лошади, верблюды, слоны, ослы и т. д.), почтовые голуби;
- безопасность (защита) — сторожевые, санитарные и поисковые собаки, гуси, спасшие Рим, животные и растения для приготовления лекарств и т. д.;
- производство — бродильные бактерии, дрожжи, древесина в строительстве, кожа в обувной промышленности, пух и перо в одежде, шерстяные, хлопковые и льняные ткани и нитки, щетина для кистей и щеток, кость для изделий, шелк, костная мука для удобрений, воск, столярный клей, желатин и т. д.;
- информатика — растения — указатели стран света, бактерии и животные — предсказатели землетрясений и извержений вулканов, растения и животные, предсказывающие погоду, и т. д.

Любой живой организм есть система, образованная многими элементами. Даже вирус или фаг имеют в своем составе огромное количество химических атомов. *При малом количестве однотипных элементов организм существовать не может — он будет неминуемо разрушен из-за тепловых флуктуаций T , p и v .* Это означает, что при теоретическом описании поведения или развития организма необходимо использовать законы термодинамики. Но закон сохранения энергии удобно применять лишь для замкнутых систем, каковыми живые организмы не являются. Для них необходимо четко определять поступающую извне энергию (пища, вода, свет, тепло, окислитель пищи и др.).

20.3.7. Возможности животных и растений. Животный и растительный мир нашей планеты широк и разнообразен. Сейчас на Земле насчитывается около 3 000 000 видов растений, микроорганизмов и животных, общая масса которых составляет, по разным оценкам, от 10^{16} до 10^{17} кг. Из них 300 000 видов приходится на долю растений, общая масса которых на три порядка превышает массу всех остальных организмов. Приведем лишь некоторые малоизвестные факты, говорящие об уникальности живой природы.

В области энергетики:

1. Все *насекомые-светляки* испускают свет с помощью химического вещества *люцеферина*, который содержится в устройстве, напоминающем прожектор, и состоит из отражателя и прозрачной *линзы-кутикулы*. Если в таком инженерном сооружении, как электролампа накаливания, в свет превращается только лишь 3% подводимой электроэнергии (остальное уходит в тепло), в люминесцентной лампе полезно используется до 30% энергии, а при отсчете от химической энергии природного газа, сжигаемого на электростанциях, эти показатели составят всего 1 и 10%, то у светляков КПД превращения химической энергии в видимый свет доходит до 90%.

2. Такие растения, как *альпийский стирекс* и североамериканский болотный *Symplocarpus foetidus*, вырабатывают столько тепла, что растапливают окружающий снег и нагревают воздух вокруг себя до 30 °C и более.

В области транспорта:

1. Животные освоили все стихии и могут передвигаться в воздухе, в воде, по земле, под землей и под водой, причем всеми способами, известными человеку. Человек же пока не в состоянии перемещаться под землей, как это делает крот или дождевой червь.

2. Дуб средних размеров поднимает влагу из земли в листья на высоту более 10 м и испаряет с их поверхности до 600 л воды в сутки.

В области самозащиты:

1. Семена *южноафриканской протей* сразу же после оплодотворения покрываются похожим на асбест коконом, который раскрывается только тогда, когда растение опалит лесной пожар, чтобы высеять семена на очищенную огнем землю.

2. Для защиты от насекомых *бальзамическая пихта* вырабатывает гормон, препятствующий взрослению и размножению личинок, а садовое растение *агератум*, наоборот, вырабатывает гормон ускоренного развития и превращает личинки во взрослых особей так быстро, что они становятся бесплодными карликами.

В области технологии:

1. Слюна *птиц саланган* так быстро застывает и делается такой прочной, что они во время брачного периода могут выбрать для строительства гнезда совершенно ровную поверхность на стене каменной пещеры и с помощью клювов нарастить на ней гнездо в виде белой полупрозрачной чаши.

2. Некоторые сорта паутины прочнее стальной проволоки, эластичнее резины и более упруги, чем нити пуленепробиваемых жилетов.

В области информатики:

1. Пара чувствительных усиков-антенн у насекомых усеяна десятками тысяч чувствительных клеток, позволяющих определять направление, улавливать и идентифицировать запахи (зачастую по одной-единственной молекуле), измерять температуру и влажность. У основания усиков расположен так называемый *джонстонов орган*, реагирующий на воздушные потоки и позволяющий таким летунам, как, например, стрекозы, неподвижно висеть в воздухе, соответственно быстрее или медленнее работая крыльями.

2. Свет микроскопических бледно-зеленых маячков у бескрылых самок маленьких европейских жучков-светлячков крылатые самцы видят на расстоянии до 90 м.

20.3.8. Возможности человека. Человек, если рассматривать его в комплексе основных жизненных параметров, наиболее совершенный биологический организм, чего не скажешь о человечестве в целом. Последнее — тоже организм, насчитывающий более шести миллиардов особей, организация которых еще пока оставляет желать лучшего.

Человек — единственный живой организм, способный абстрактно мыслить, создавать и накапливать знания, передавать их последующим поколениям, использовать эти знания в интересах человечества. Прогресс людской популяции определяет-

ся увеличением ее численности, увеличением КПД ее деятельности, а также ростом *энерговооруженности*. Человек научился создавать энергосистемы с КПД живых организмов и мощностями, соизмеримыми с мощностью природных катаклизмов (10 ГВт и более), перемещаться в космическом пространстве со скоростями, превышающими вторую космическую (11,2 км/с), что более чем в 20 раз больше скорости ружейной пули, способен надежно защитить себя от природных стихий (жилые дома, одежда и т. д.), освоил уникальные производственные процессы, например может создавать давления, достаточные для изготовления искусственных алмазов (более трех тысяч атмосфер), реализовать звездные температуры термоядерного синтеза (более 100 млн К), получать информацию о микромире вплоть до атомного уровня, наблюдать макромир до расстояний в 10 млрд световых лет. И все эти достижения потребовали времени не более 2—3 тысячелетий при том, что человек разумный существует около четырех миллионов лет.

20.4. Термодинамика энергетических функций организма

20.4.1. Источники энергии. Ни один организм не может обойтись без *внешних источников энергии*. Для биологических организмов такими источниками являются поглощаемая пища, вдыхаемый кислород воздуха для ее окисления (некоторые организмы используют также энергию брожения), вода, внешние свет и тепло. Такие вещества, как минеральные соли (в первую очередь поваренная соль), этиловый спирт (продукт брожения), различные кислоты и витамины, являются неотъемлемыми пищевыми добавками.

20.4.2. Трофический ряд. Наука о питании называется *трофологией* (от греческого слова *τροφή* — пища). Она изучает закономерности поглощения, обработки и усвоения веществ, необходимых для энергетического обеспечения и строительства организмов на всех уровнях организации биологических систем — от клеток до земной биосферы в целом. Все биоорганизмы выстраиваются в *пищевой*, или *трофический*,

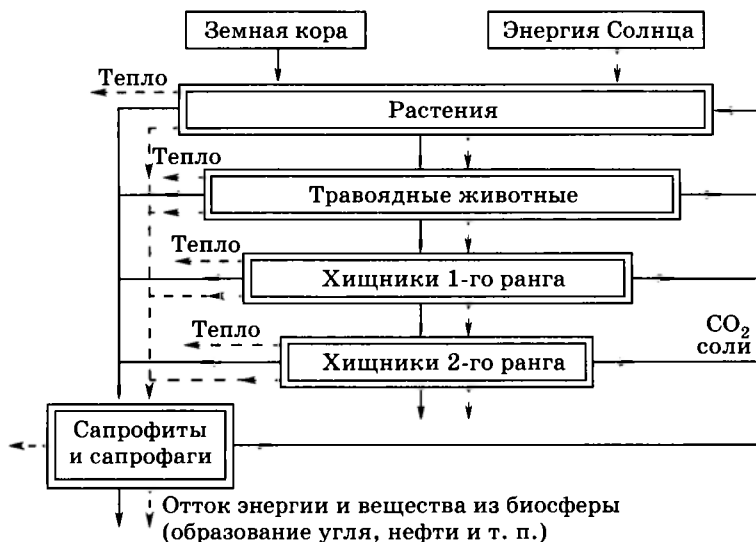


Рис. 20.3

ряд (рис. 20.3), цепи и сети которого имеют свои особенности для каждого географического района. Пунктиром показаны потоки тепла. Человек удачно вписывался в естественную трофосферу лишь до 1600 г. н. э., т. е. на доиндустриальной стадии своего существования. Теперь же люди составляют все большую часть биосферы, а антропогенные ресурсы в целом (включая машины, постройки и другие сооружения, являющиеся по мысли К. Маркса продолжением тела человека), должны, по прогнозам, превзойти массу остальной биосферы уже в XXII веке!

20.4.3. Энергосистемы организмов. Подобие организмов самой разной природы просто поражает. Человек, как и большинство животных и цветов растений, представляет собой пятилучевую структуру. За вычетом внешней защитной оболочки (кожи, волосяного покрова), стандартная масса которой для *стандартного мужчины* массой 68 кг составляет 11 кг, его составляющие в весьма грубом представлении — это энергосистема (туловище массой 26 кг), транспортная система (две ноги массой 18 кг), производственная система (две руки массой 9 кг) и информационная система (голова и половые органы общей массой 4 кг).

Более точно *энергосистема человека* состоит из следующих элементов, измеренных в килограммах:

- челюсти с зубами — 0,35;
- глотка, слюнные железы, пищевод — 0,3;
- желудок (заполненный наполовину) — 1,9;
- двенадцатиперстная кишка (заполненная наполовину) — 1,25;
- тонкий и толстый кишечник (заполненные наполовину) — 4,5;
- печень, желчный пузырь — 1,65;
- поджелудочная железа, ферментообразующие органы — 0,35;
- нос, дыхательные пути — 0,25;
- жировые депо, брюшина — 3,5;
- легкие и дыхательные мышцы — 2,4;
- сердце — 0,75;
- кровь, кровеносные сосуды — 2,9;
- кроветворные органы (селезенка, костный мозг) — 0,7;
- опорно-защитный аппарат (скелет) туловища — 5,2.

В итоге общая масса составляет 26 кг. С учетом естественной дисперсии правильнее называть цифру 26 ± 4 кг, что соответствует $38 \pm 6\%$ от массы тела.

В соответствии с *фрактально-кластерными соотношениями* (ФКС) экоматермики энергосистема человека делится на пять подсистем:

- собственно энергоносители в теле человека (пища, вода, воздух, кровь, лимфа, жировые депо);
- элементы энергетического обеспечения транспортных процессов в организме (сердце, кровь, элементы перистальтики);
- элементы энергетического обеспечения безопасности и целостности организма (иммунные органы, мембраны, костная защита, генераторы антител и т. д.);
- энергетическое обеспечение производственных процессов организма (те же генераторы *антител*, *кроветворные органы*, *генераторы ферментов*, *катализаторов* и вспомогательных тел);

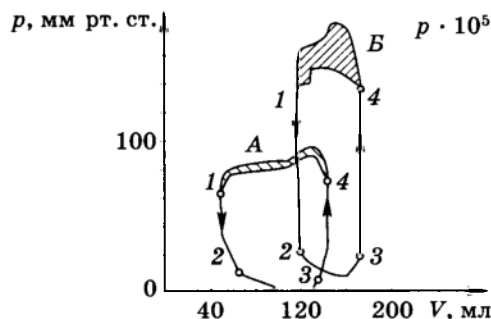


Рис. 20.4

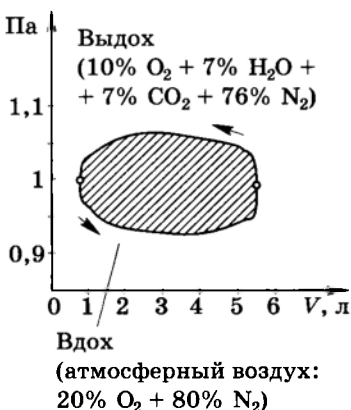


Рис. 20.5

- элементы, отвечающие за энергообеспечение информационных органов (системы, обеспечивающие кровью головной мозг и рецепторы во главе с «правым сердцем» и малым кругом кровообращения).

Соотношение масс между перечисленными подсистемами также отвечает ФКС (20.2):

$$38 \cdot 0,38 + 38 \cdot 0,27 + 38 \cdot 0,16 + 38 \cdot 0,13 + 38 \cdot 0,06 = 38\%, \quad (20.3)$$

причем масса элементов, участвующих в нескольких подсистемах, делится пропорционально идеальной фрактально-кластерной доле их участия.

На рис. 20.4 в координатах pV (давление — объем) представлен термодинамический цикл работы левого желудочка человеческого сердца, позволяющий судить о норме (А) и патологии (Б) этого органа. Здесь 1 — закрытие аортального клапана, 2 и 3 — открытие и закрытие митрального клапана, 4 — открытие аортального клапана. Заштрихованные области — потери работы левого желудочка на преодоление сопротивления. Другой характерный циклически работающий орган — легкие, для описания которых также используют pV -координаты (рис. 20.5).

20.4.4. Энергетическая эффективность человека. Отношение произведенной человеком полезной работы к затраченной химической энергии пищи и окислителя называется КПД

человека. В биологии энергия пищи, как правило, в теплоту не превращается, а преобразуется в другие так называемые *макроэргические* вещества, заключающие в себе такие виды энергии, которые легко и практически без потерь могут быть использованы при мышечных сокращениях, при транспорте веществ через мембраны (работа по передаче нервных импульсов, например, при делении клеток и т. д.).

20.4.5. Труд физический и умственный. Физический и и умственный труд человека определяет его *энергетическую активность*, вызванную потребностями нормального или стрессового характера, т. е. *побудительными причинами*. Увеличение активности сопровождается повышением температуры тела, кровяного давления, содержания в крови эритроцитов, энергообмена с окружающей средой. При этом увеличивается влагоотделение и теплоотделение через кожу с потом, усиливается легочная вентиляция, т. е. учащается и углубляется дыхание. Суточные нормальные колебания температуры (их амплитуда составляет примерно полградуса К) и кровяного давления (амплитуда около 5%) определяются генной запрограммированностью человека.

Легочная вентиляция регулируется *гуморальными факторами* — биологически активными веществами, например, вырабатываемыми ферментами, передающимися через жидкие среды: кровь, лимфу, тканевую жидкость (от латинского «гумор» — жидкость), и *нейрогенными стимулами*. Первые обеспечивают соответствие потребления кислорода меняющемуся уровню *метаболических* (обменных — от греческого слова «метаболе», т. е. перемена) процессов в организме, обеспечивающих его гомеостазис (стремление и способность сохранять равновесное состояние), а вторые проявляются как реакция на все остальные возмущающие факторы. Питание и дыхание — главные жизненные потребности человека, называемые *энергетическими*. При этом мы будем рассматривать лишь внутренние энергетические потребности, т. е. потребность в пище, воде и кислороде, и не будем касаться потребностей внешних (тепло и свет), хотя и те и другие между собой тесно связаны. Суточные пищевые потребности людей в кДж/(чел. • сут.)

приведены в табл. 20.1, а характеристики основных пищевых продуктов — в табл. 20.2. Таким образом, среднее суточное пищевое энергопотребление по всем категориям составляет 12 500 кДж/(чел. • сут.), а годовое — $4,6 \cdot 10^6$ кДж/(чел. • год).

Таблица 20.1

Группа	Мужчины	Женщины	В среднем
Работники умственного труда (10%)	11 340	10 080	10 710
Работники механизированного физического труда (55%)	12 600	10 710	11 660
Работники немеханизированного физического труда (20%)	16 800	14 280	15 540
Учащиеся и студенты (15%)	13 860	11 760	12 810

Таблица 20.2

Наименование	Состав, %			Энергосодержание, кДж/кг
	Белки	Жиры	Углеводы	
Свинина	11,2	20,6	0,2	10 000
Говядина	13,5	16,6	0,2	9000
Баранина	14,1	18,2	0,2	9600
Конина	21,2	1,3	0,9	4300
Печень	19,6	3,5	3,3	5300
Мозги	8,5	8,1	—	4600
Ветчина	21,9	21,9	—	12 300
Сало	9,0	72,8	—	30 000
Колбасы (в среднем)	14,0	27,0	0,9	13 400
Гусиное мясо	12,4	35,5	0,2	16 000

Окончание табл. 20.2

Наименование	Состав, %			Энергосо- держание, кДж/кг
	Белки	Жиры	Углеводы	
Рыба (в среднем)	10,0	0,2	—	1800
Желток яиц	16,1	31,7	0,2	15 000
Молоко (цельное)	3,4	3,0	4,8	2600
Молочный порошок	25,2	26,8	37,0	21 000
Сливочное масло	0,9	80,0	0,9	31 000
Сыры (в среднем)	29,3	20,1	2,5	13 000
Маргарин	0,5	78,0	0,4	30 500
Масло растительное	—	99,0	—	38 700
Рожь	9,7	1,7	67,1	14 000
Пшеница	11,7	1,8	65,2	14 000
Рис	6,9	0,5	79,4	15 000
Картофель	2,0	—	21,0	4000
Морковь	1,5	—	8,0	1600
Свекла	1,3	—	10,8	2100
Чеснок	6,5	—	21,2	4800
Лук	3,0	—	9,6	2200
Капуста	1,8	—	5,4	1200
Тыква	0,5	—	6,2	1100
Зеленый горошек	5,0	—	13,3	3100
Фасоль	4,0	—	4,3	1400
Виноград	0,4	—	16,5	3000
Ягоды (в среднем)	0,8	—	10,0	1900
Плоды (в среднем)	0,8	—	6,5	1900

Главную роль в легочной вентиляции (дыхании) $\dot{V}$ (л/мин) играет избыточное напряжение (парциальное давление) диоксида углерода p_{CO_2} крови и спинномозговой жидкости (*гиперкапния*):

$$\dot{V} = \frac{d\dot{V}}{dp_{\text{CO}_2}} (p_{\text{CO}_2} - B), \quad (20.4)$$

где B — пороговое значение p_{CO_2} , начиная с которого действует данный стимул.

Следующую по важности роль в стимулировании дыхания играет дефицит напряжения (парциального давления) кислорода p_{O_2} (*гипоксический фактор крови*)

$$\dot{V} = \dot{V}_0 + \frac{d\dot{V}}{dp_{\text{O}_2}(p_{\text{O}_2} - 32)}, \quad (20.5)$$

где $\dot{V}_0$ — уровень вентиляции при отсутствии гипоксического фактора (при дыхании чистым кислородом).

Нейрогенные стимулы включаются в действие при умственных и физических нагрузках — даже предстоящих (*предстартовое волнение*), а также при стрессах.

Суммарное действие всех факторов изучено пока недостаточно, однако сочетание приведенных выше двух гуморальных факторов и физической нагрузки мощностью W (в ваттах) в переходный период их воздействия описывается уравнением *аддитивной связи гуморальных и нейрогенных факторов*:

$$\dot{V} = \frac{d\dot{V}}{dp_{\text{CO}_2}} \left[p_{\text{CO}_2} - B_0 + \frac{K_1 + K_2 W}{p_{\text{O}_2} - 32} \right], \quad (20.6)$$

где B_0 — порог реакции дыхания на гиперкапнию (повышенное содержание диоксида углерода в артериальной крови) в отсутствие гипоксии ($p_{\text{O}_2} \geq 200$ мм рт. ст.); $K_1 = 211$ — коэффициент влияния гипоксии на B_0 ; $K_2 = 8,4$ — коэффициент влияния гипоксии на B_0 при физической нагрузке.

В период продолжительной физической работы (устойчивый период) эффективность *гиперкапнической стимуляции* увеличивается, но возможности человека, как и любого

животного, ограничены, поэтому вводят понятие стандартной Q_{O_2} и максимальной $Q_{O_2\max}$ скорости потребления кислорода ($Q_{O_2} = 0,2 \text{ } \dot{V}$):

$$Q_{O_2\max} = \alpha Q_{O_2} = \alpha_{\max} M K_{\max}. \quad (20.7)$$

Коэффициенты $\alpha_{\max}$ и $K_{\max}$ для разных видов животных и человека массой $M = 68 \text{ кг}$ приведены в табл. 20.3.

Стандартное (без нагрузки) потребление кислорода, исследовано достаточно хорошо:

$$Q_{O_2} = \alpha_1 M^K. \quad (20.8)$$

Выявлено, что $\alpha_1 = 18 \text{ мВт}$, а $K = 0,75$ практически для всех млекопитающих «от мыши до слона», в то время как для большинства птиц $\alpha_1 = 21$ при $K = 0,76$. Справедливость этого уравнения подтверждена для ракообразных, моллюсков, насекомых, рыб, рептилий и других животных, как теплокровных, имеющих постоянную температуру: млекопитающие и птицы (*гомойотермных*), так и имеющих переменную температуру (*пойкилотермных*).

На потребление кислорода Q_{O_2} большое влияние оказывают такие факторы водной среды, как температура, парциальное давление кислорода, соленость и т. д. Например, с учетом влияния температуры стандартное потребление кислорода можно представить выражением

$$Q_{O_2} = \alpha_2 M^K \left(\frac{T}{278} \right). \quad (20.9)$$

При расчете по этой формуле следует использовать данные, приведенные в табл. 20.3 при $n = 36$.

Таблица 20.3

Коэффициент	Рыбы	Рептилии	Птицы	Млекопитающие		Человек
$\alpha_{\max}$	4,9	16,0	356	151	228	14,3
$K_{\max}$	0,75	0,82	0,79	0,73	0,79	0,75

Дыхание — не единственный фактор энергообмена. Компоненты полного энергетического баланса человека (мужчина массой 68 кг) представлены в табл. 20.4, где $q_{кр}$ — конвективно-радиационный теплообмен с поверхности всего тела, $q_{и}$ — испарительный теплообмен с поверхности всего тела, $q_{крд}$ — конвективно-радиационный теплообмен при дыхании, $q_{ид}$ — испарительный теплообмен при дыхании, Σq — суммарный теплообмен.

Ежесекундная отдача тепловой энергии Σq в ваттах во внешнее пространство в состоянии гомеостаза равна генерации

Таблица 20.4

Условия	Виды теплообменов										КПД внешней работы, %
	$q_{кр}$		$q_{и}$		$q_{крд}$		$q_{ид}$		Σq		
	Вт	%	Вт	%	Вт	%	Вт	%	Вт	%	
Состояние относительного покоя	46,6	51,7	31	34,3	4,3	4,6	8,6	9,4	90,5	100	0
Условия затрудненного теплообмена	0	0	105	77	3,6	2,6	27,4	20,4	136	100	0
Физическая нагрузка $N = 100$ Вт	60	20	180	60	20	7	40	13	300	100	25
Физическая нагрузка $N = 200$ Вт	70	10	500	74	30	4	80	12	680	100	23

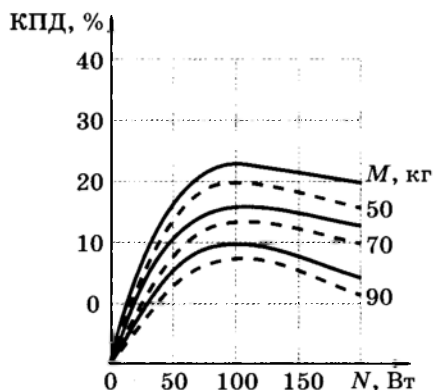


Рис. 20.6

дельное значение его мощности при длительной работе может составлять 1 кВт, а импульсная мощность, как правило, не превышает 2 кВт. Что же касается логических или умственных действий, то их мощность весьма мала и принимается равной нулю, *механический КПД человека* определяется без ее участия:

$$\eta_q = 1 - \Sigma q / (N + \Sigma q) = N / N_q \approx 0,25. \quad (20.11)$$

Зависимость КПД человека от массы M , пола и производимой мощности для работников немеханизированного физического труда приведена на рис. 20.6 (мужчины — сплошные, а женщины — пунктирные линии).

20.4.6. Характеристические функции. Характеристических функций, как отметил в 1957 г. Е. А. Гуггенгейм, может быть всего лишь пять, хотя модификаций их придумано намного больше. Как и в предыдущих главах, будем иметь дело с такими энергетическими функциями, как внутренняя энергия U , u , энтальпия H , h , изобарно-изотермический потенциал G , g , свободная энергия F , f и энтропия S , s (табл. 20.5).

Жизнь на Земле существует при температуре 293 К, мольная энтропия кислорода воздуха равна 203,9 Дж/(К·моль) или $203,9/0,032 = 6372$ Дж/(кг·К). При этом внутренняя энергия составляет $U = 700 \cdot 293 = 205\,205$ Дж/кг, а энтальпия $H = 980 \cdot 293 = 287\,140$ Дж/кг. Поскольку энтальпия — это *энергетическая* функция, а внутренняя энергия характеризует

энергии организмом человека N_q (процессы *окислительного фосфорилирования* пищи и жира в жировых депо) за вычетом производимой внешней физической мощности N и мощности умственных (логических) действий N_d :

$$\Sigma q = N_q - N - N_d. \quad (20.10)$$

Способность человека производить физическую работу с термодинамической точки зрения хорошо изучена. Пре-

Таблица 20.5

Наименование	Обозначение	Формула для подсчета	Параметры, остающиеся постоянными
Внутренняя энергия	U	$c_v T$	S, v
Энтальпия	H	$U + pv = c_p T$	S, p
Свободная энергия (энергия Гельмгольца) или изохорно-изотермический потенциал	F	$U - TS$	T, v
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)	G	$F + pv =$ $= H - TS$	T, p
Энтропия	S	$dS = \delta Q/T$	—

транспортные процессы внутри ТРТ (постоянное движение молекул, сопровождаемое процессами обмена энергией при их соударении), имеет смысл сравнить отношение энтальпии кислорода воздуха к его же внутренней энергии с соответствующим отношением энергетического и транспортного кластеров в идеальном живом организме. Оказалось, что эти отношения практически совпадают:

$$K_1 = 287\,140 : 205\,205 = 1,399 \approx 1,4,$$

$$K_2 = 38 : 27 = 1,407.$$

Таким образом, можно заключить, что близкое к идеальному фрактально-кластерное соотношение между значениями основных энергетических функций, определяющих ресурсы организма ($38 + 27 = 65\%$), может оказывать определенное термодинамическое влияние как на проблему происхождения жизни, так и на проблему ее существования.

В современных курсах биологической термодинамики, в отличие от технической, которая в основном имеет дело с функциями U и H , рассматриваются функции F и G , так как постулируется, что большинство процессов идет при постоянной (а точнее — при почти постоянной) температуре. Это сомнительное положение требует самой тщательной экспериментальной

проверки, поскольку температурный макроскопический гомеостазис еще не означает гомеостаза микроскопического. Для зеленых листьев уже получены данные о больших повышениях температуры по сравнению с окружающей в процессе фотосинтеза. По-видимому, все пять термодинамических функций, а не только главные из них: энтальпия и внутренняя энергия, должны удовлетворять фрактально-кластерным соотношениям в совершенных организмах. В настоящее время этого в современной теории пока нет, т. е. следует вести работу в данном направлении.

Вспоминая классическую термодинамику, отметим, что существование функции U устанавливается первым законом термодинамики, а функции S — вторым. Объединяя эти два закона, получаем

$$T dS = dU + \delta L = dU + p dv + \delta L_{\pi}, \quad (20.12)$$

где δL_{π} — максимальная полезная работа, т. е. работа ТРТ за вычетом работы против сил внешнего давления (вместо знака дифференциала d стоит знак δ , означающий, что работа L не может иметь полного дифференциала, поскольку не является функцией состояния и зависит от пути процесса, как, впрочем, и теплота Q).

Все энергетические функции обладают одним замечательным свойством — при постоянстве любой пары термодинамических параметров (см. табл. 20.5) *их убыль в обратимом процессе в точности равна максимальной полезной работе*. В необратимых процессах максимальная полезная работа будет меньше убыли этих функций.

Многие термодинамические свойства ТРТ могут быть выражены с помощью частных производных от энергетических функций. Известные из технической термодинамики тождества

$$dF = -S dT - p dv, \quad (20.13)$$

$$dG = -S dT + v dp \quad (20.14)$$

дают возможность получить

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v. \quad (20.15)$$

Иначе говоря, и F , и G уменьшаются с ростом температуры, но, кроме того, F уменьшается при возрастании удельного объема, а G увеличивается с ростом давления. Напомним, что нижние правые символы у скобок означают постоянство отмеченного параметра.

Самопроизвольные *неравновесные* процессы уменьшают F и G . Они достигают минимума при установлении равновесия. При этом

$$(dF)_{T,v} = 0; (d^2F)_{T,v} > 0; (dG)_{T,p} = 0; (d^2G)_{T,p} > 0.$$

В реальных биологических системах состав ТРТ постоянным не сохраняется, поэтому F и G зависят от числа молей n_i каждого компонента:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v, n_1, n_2 \dots} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T, n_1, n_2 \dots} dv + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, v, < n} dn_i; \quad (20.16)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2 \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2 \dots} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, < n} dn_i. \quad (20.17)$$

Индекс « $< n$ » означает, что массы всех компонентов, кроме i -го, постоянны ($n \neq n_i$). Теперь тождества (20.16) и (20.17) примут следующий вид:

$$dF = -S dT - p dv + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, v, < n} dn_i; \quad (20.18)$$

$$dG = -S dT + v dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, < n} dn_i. \quad (20.19)$$

Как видим,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, v, < n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, < n} = \varphi_i. \quad (20.20)$$

Иначе говоря, частные производные энергетических функций по числу молей компонентов от вида самих этих функций не зависят и называются *химическими потенциалами компонентов* φ_i .

Химический потенциал i -го компонента зависит от его концентрации C_i (в разбавленном растворе) следующим образом:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + RT \ln C_i, \quad (20.21)$$

где φ_i^0 — постоянная, зависящая от природы вещества и температуры (так называемый *стандартный химический потенциал*) и определяемая по термодинамическим таблицам. Эта постоянная численно равна химическому потенциалу при концентрации 1 моль/л в растворе.

Таким образом, величина максимальной технической или полезной работы химической реакции:

$$\delta L_T \equiv \delta L_{\Pi} = -(\mathrm{d}G)_{T,p} = -(\mathrm{d}F)_{T,v} = -\sum_i \varphi_i \mathrm{d}n_i, \quad (20.22)$$

причем при достижении равновесия

$$\sum_i \varphi_i \mathrm{d}n_i = 0. \quad (20.23)$$

В качестве примера рассмотрим двухфазную систему. Переход массы $\mathrm{d}n$ какого-либо компонента вдали от равновесия из 1-й во 2-ю фазу (самопроизвольный переход всегда осуществляется из ТРТ с большим в ТРТ с меньшим химическим потенциалом, $-\mathrm{d}n_1 = \mathrm{d}n_2$) вызывает изменение G :

$$(\mathrm{d}G)_{p,T} = \varphi_1 \mathrm{d}n_1 + \varphi_2 \mathrm{d}n_2 = \mathrm{d}n_2(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (20.24)$$

Если наступает равновесие, то в силу уравнений (20.15) и (20.23)

$$(\mathrm{d}G)_{p,T} = \mathrm{d}n_2(\varphi_2 - \varphi_1) = 0, \quad (20.25)$$

откуда

$$\varphi_1 = \varphi_2. \quad (20.26)$$

Другим примером, характерным для биологической термодинамики, является проникновение заряженных ионов через мембраны. В этом случае работа по переносу моля зарядов

$$L_3 = n\Phi(\varphi'_2 - \varphi'_1), \quad (20.27)$$

где n — число переносимых электронов в одном акте реакции (валентность иона); $\Phi = 26\,063$ кал/В = $96\,500$ Кл/моль — число Фарадея; φ'_1, φ'_2 — электрические потенциалы фаз. Таким образом, получаем два слагаемых:

$$\mathrm{d}G = (\varphi_2 - \varphi_1) \mathrm{d}n + n\Phi(\varphi'_2 - \varphi'_1) \mathrm{d}n, \quad (20.28)$$

что в условиях равновесия ($dG = 0$) дает равенство электрохимических потенциалов φ_3 :

$$\varphi_2 + nF\varphi'_2 = \varphi_1 + nF\varphi'_1 = \varphi_{2,3} = \varphi_{1,3}. \quad (20.29)$$

Заметим в заключение, что энергетические функции F и G имеют большое значение при анализе биохимических превращений не только потому, что позволяют определить величину полезной работы в квазизакрытых ТС. Они дают возможность исследовать энергетические эффекты, а также выяснять направления различных процессов. При этом в практических целях нередко принимают

$$dG = dF, \quad (20.30)$$

поскольку в биохимических превращениях изменения объема и давления незначительны.

20.4.7. Термодинамика сердечной деятельности. К настоящему моменту наиболее полно исследовано только сердце человека, поскольку считается, что именно оно является причиной многих преждевременных смертей. Сердце — это периодически действующий насос, и процесс его функционирования очень наглядно изображается в стандартных pV -координатах, которые могут быть построены для всех четырех сердечных камер. На рис. 20.4 изображена диаграмма работы левого желудочка сердца человека в норме (A) и больного ишемической болезнью (B). При этом построить Ts -диаграмму, соответствующую рис. 20.4, невозможно, да и на pV -диаграмме бесполезно пытаться построить изотермы, так как температура во всех обозначенных точках практически одна и та же (гомеостазис). И тем не менее площадь, ограниченная сердечным циклом, в точности соответствует работе сердца, затраченной на один цикл. Идеальный сердечный цикл — это две изохоры и две изобары. Изохора минимального объема называется *диастолической*, а максимального — *систолической*.

Получение диаграммы, изображенной на рис. 20.4, — процесс весьма неприятный. Для измерения давления в полость левого желудочка вводится датчик давления. Измерение меняющегося объема желудочка осуществляется с помощью рентгеновской киносъемки. Как правило, эти замеры делаются на

открытом сердце перед и после операции (замена клапанов, шунтирование и т. д.). Обычно же используются данные электрографических исследований, т. е. данные *электрокардиограммы* (ЭКГ, см. соответствующие разделы в курсе *биофизики*). Наиболее полно о работе сердца можно судить при совмещении ЭКГ и развертки по времени термодинамического цикла.

20.4.8. Циклы энергосистемы человека. *Среднестатистический период* сердечного цикла человека равен 0,8 с. Период глотательных движений пищевода равен примерно 4 с, а период легочного дыхания — 6 с. Так называемый *портальный ритм* печени составляет 30—40 с, а «моторика» желудка в норме имеет период около 100 с. Существует еще так называемая «голодная моторика желудка», период которой лежит в диапазоне 40—60 мин или 3000 с, но его из-за нестандартности состояния рассматривать не будем. Все перечисленные циклы состоят из энергетических процессов, подобных процессам в двигателях или орудиях, а следовательно, могут анализироваться обычными термодинамическими методами.

В отличие от pV -диаграммы сердца, аналогичная диаграмма для легких — это диаграмма обратного газового цикла. Так называемый жизненный объем легких составляет у разных людей от 1,5 до 6 л, а максимальное избыточное давление на выдохе не превышает $1,1 \cdot 10^5$ Па (см. рис. 20.5).

20.5. Термодинамика транспортно-обменных функций организма

20.5.1. Универсальность компенсационных процессов.

В любом организме вследствие наличия разнообразных градиентов (термодинамических сил) происходят тысячи транспортно-обменных процессов, стремящихся повысить его энтропию. *Организм сопротивляется этим процессам, стараясь превратить часть возникающего тепла в работу мышц, мозга, других структур и сбрасывая излишнее тепло.*

Известно, что самопроизвольно может происходить только лишь превращение работы в тепло. Для того чтобы тепло было превращено в работу, необходима энергетическая компенсация, в качестве которой в термодинамике выступает рассеянное или сбросовое тепло Q_2 . В обобщенном виде этот очень важный и универсальный термодинамический принцип формулируется так: *любой антиэнтропийный процесс, или процесс превращения хаоса в космос, т. е. беспорядка в порядок («космос» по гречески — порядок), может происходить только лишь одновременно с компенсационным процессом, связанным с потерей (рассеянием, диссипацией, обесцениванием) энергии, массы, времени и других материальных ресурсов (ценностей).*

Примерами таких процессов являются:

- формирование планет из межпланетной пыли влечет потерю гравитационной энергии;
- создание авиации или космонавтики связано не только с энергетическими, но и с людскими потерями;
- процессы жизнедеятельности человечества вносят дополнительную хаотизацию (засорение) в окружающую среду за счет различных отбросов и выделений продуктов жизнедеятельности.

20.5.2. Процессы переноса. Все живые системы — открытые. Как уже отмечалось, достижение равновесия означает их гибель. Стационарное же состояние живых систем обеспечивается именно процессами переноса, т. е. потоками энергии, теплоты, вещества и т. д. Все они именуются одним термином: *обобщенный термодинамический поток* I_j , который для простоты будем называть просто поток. Потоки могут быть положительными (из внешней среды в организм) и отрицательными (из организма во внешнюю среду). Вызываются потоки обобщенной термодинамической силой X_k или просто силой. Очевидно, что как конкретных потоков, так и сил может быть несколько. Все термодинамические силы пропорциональны градиентам соответствующих субстанций или параметров. Так, например, поток электрических зарядов (электрический ток) возникает

из-за градиента разности электрических потенциалов (напряжение), поток вещества — из-за градиента давления или градиента концентрации, поток теплоты — из-за градиента температуры и т. д. *Поток — признак неравновесия. Следовательно, все живые системы — неравновесны и это неравновесие является условием их существования.*

Согласно главному постулату термодинамики необратимых процессов скорость изменения общей энтропии открытой системы $\frac{dS}{dt}$ определяется процессами переноса (обмена с внешней средой) $\frac{d_e S}{dt}$ и возникновением (производством) энтропии в самой системе $\frac{d_i S}{dt}$ за счет внутренних необратимых процессов:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (20.31)$$

причем составляющие общей энтропии могут и не иметь полных дифференциалов, что и отражают индексы у знаков дифференцирования. Поскольку второе слагаемое всегда больше нуля, следовательно, стационарное состояние $dS = 0$ или даже уменьшение энтропии живой системы $dS < 0$ (*рост организма*) может происходить за счет оттока энтропии из нее $d_e S < 0$, превышающего $d_i S > 0$.

Никакого противоречия со вторым законом термодинамики тут нет, поскольку энтропия окружающей среды, частью которой является живая система, может только возрастать. Так антиэнтропийный фотосинтез живого растительного вещества из CO_2 и H_2O компенсируется увеличением энтропии в солнечной системе за счет термоядерных реакций на Солнце.

Развитие неравновесной термодинамики происходило обычным путем для разумного (умеющего мыслить абстрактно) человека. Сделав очевидное предположение, что обобщенный термодинамический поток I есть некая неизвестная функция от обобщенной термодинамической силы X , т. е. $I = I(X)$, и разложив это выражение вблизи равновесия ($X = 0$) в ряд Тейлора

$$I(X) = I(0) + \frac{I'(0)}{1!} X + \frac{I''(0)}{1!} X^2 + \dots, \quad (20.32)$$

учитывая, что в точке равновесия поток тоже равен нулю $I(0) = 0$, получим в пренебрежении бесконечно малыми высших порядков:

$$I(X) = I'(0)X = LX, \quad (20.33)$$

где $L = I'(0)$ — постоянная величина, называемая *линейным феноменологическим коэффициентом переноса*.

Целый ряд известных опытных (феноменологических) законов, например, для потока электронов (e), вещества (c), теплоты (Q) это соотношение подтверждают:

- закон Ома $\frac{de}{dt} = \frac{1}{R} \text{ grad } \varphi$; $L = \frac{1}{R}$ — проводимость; (20.34)

- закон Фика $\frac{dc}{dt} = D \text{ grad } c$; $L = D$ — коэффициент диффузии; (20.35)

- закон Фурье $\frac{\delta Q}{dt} = -\lambda \text{ grad } T$; $L = -\lambda$ — теплопроводность. (20.36)

Для химических реакций обобщенный закон переноса (20.36) также соблюдается. *Разность химических потенциалов является термодинамической движущей силой химических процессов переноса*, в результате которых исходные реагирующие компоненты как бы уносятся из системы во внешнюю среду, а продукты реакции как бы поступают в эту систему извне. Для химических реакций движущая сила называется *сродством*:

$$A = \varphi_{c_1} - \varphi_{c_2} = -\sum_j \nu_j \varphi_j = \hat{R} \ln K(T) - \hat{R} T \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (20.37)$$

Здесь c_1 и c_2 — химические компоненты, вступающие в обратимую реакцию первого порядка



с константами скоростей прямой и обратной реакций k_1 и k_{-1} . Величины ν_j называются *стехиометрическими коэффициентами*, а $K(T)$ — константой равновесия, равной отношению констант прямой и обратной реакций:

$$K = k_1/k_{-1}. \quad (20.39)$$

Скорость процесса w складывается из скоростей прямой w_1 и обратной w_{-1} реакций:

$$w = w_1 - w_{-1} = k_1 c_1 - k_{-1} c_2 = k_1 c_1 \left(1 - \frac{k_{-1} c_2}{k_1 c_1} \right). \quad (20.40)$$

Подставив в (20.40) выражение для K из (20.39) и выражение для c_2/c_1 из (20.37), получим

$$w = k_1 c_1 (1 - e^{-A/\hat{R}T}). \quad (20.41)$$

Если химическое сродство имеет небольшую величину, т. е. $A/\hat{R}T \ll 1$, что бывает, когда реакция близка к равновесию, получим линейную зависимость

$$w = k_1 c_1 \frac{A}{\hat{R}T} = \frac{k_1 c_1}{\hat{R}T} A = LA. \quad (20.42)$$

В случае, если химическое сродство A велико, возможны два варианта. В первом случае $A/\hat{R}T \rightarrow \infty$, что происходит в самом начале химической реакции, когда ее скорость вообще от сродства не зависит, так как $c_2 = 0$ и $w = w_1$. Во втором случае *реакция представляется рядом элементарных реакций, в каждой из которых сродство можно считать достаточно малым*. Именно этот вариант и характерен для большинства жизненно важных химических превращений — в отличие от процессов горения (см. гл. 15).

20.5.3. Обмен веществ. Процессы переноса различных субстанций в биологических организмах называются *обменом веществ*. Характерный пример — последовательность актов переноса электронов по дыхательным или фотосинтезирующим элементам. Суммарный перепад энергии большой — около 100 кДж/моль, в то время как в каждом единичном акте серии этот перепад не превышает 2 кДж/моль, что вполне укладывается в линейные соотношения.

Для нескольких взаимосвязанных процессов переноса (а именно они и встречаются в биологической практике) линейная неравновесная термодинамика дает следующие уравнения связи потоков и сил:

$$J_j = \sum_k L_{jk} X_k, \quad (20.43)$$

причем L_{jk} могут иметь любой знак и быть равны нулю.

Приращение (производство) энтропии в системе (так называемая *диссипативная функция*) задается выражением

$$\beta = \sum_j J_j X_j = \sum_j \sum_k L_{jk} X_k X_j, \quad (20.44)$$

причем коэффициенты L_{jk} при $j \neq k$ связаны между собой соотношениями взаимности:

$$L_{jk} = L_{kj}. \quad (20.45)$$

Все приведенные зависимости имеют важное значение при анализе процессов обмена веществ и прежде всего — процессов их переноса в *биологических мембранах*. Различают два вида такого переноса — *пассивный* и *активный*.

Термодинамической моделью пассивного переноса электронов, вещества и теплоты между двумя гомогенными равновесными фазами бесконечно большого объема, разделенными мембраной, является *термодинамическая пара*. Поток воды через мембрану J_{H_2O} будет происходить под действием разности давлений $\Delta p = p_1 - p_2$, а поток растворенного вещества J_c под действием разности осмотических давлений $\Delta \pi = \pi_1 - \pi_2$, следовательно:

$$J_{H_2O} = L_{pp} \Delta p + L_{pD} \Delta \pi; \quad (20.46)$$

$$J_c = L_{Dp} \Delta p + L_{DD} \Delta \pi, \quad (20.47)$$

где L_{pp} — коэффициент фильтрации мембраны для воды; L_{Dp} — коэффициент фильтрации для вещества под действием той же разности давлений (для избирательных мембран, применяемых, например, в системах очистки воды); L_{pD} — коэффициент фильтрации воды под действием осмоса (коэффициент осмотического потока), причем $L_{pD} = L_{Dp}$; L_{DD} — коэффициент диффузии вещества под действием осмоса.

Диссипативная функция в этом случае

$$\beta = J_{H_2O} \Delta p + J_c \Delta \pi. \quad (20.48)$$

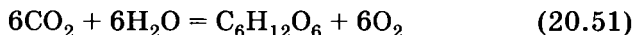
Важным свойством биологических мембран является очень высокая избирательность ко многим веществам. Обозначая эту избирательность в виде коэффициента $\sigma = -L_{pD}/L_{pp} = -L_{Dp}/L_{pp}$, получим

$$J_{H_2O} = L_{pp} \Delta p - \sigma L_{pp} \Delta \pi; \quad (20.49)$$

$$J_c = -\sigma L_{pp} \Delta p + L_{DD} \Delta \pi. \quad (20.50)$$

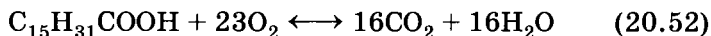
Активный перенос обусловлен тем, что, кроме физико-химических свойств переносимых веществ и растворителя, учитываются дополнительные потоки и химическое сродство *метаболических реакций*, т. е. реакций, обеспечивающих строительство клеточных структур.

Так, для реакции фотосинтеза глюкозы из воды и углекислоты

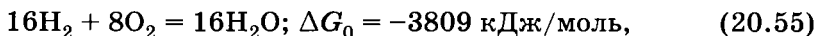
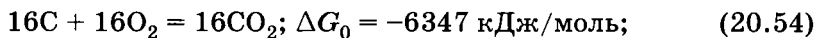
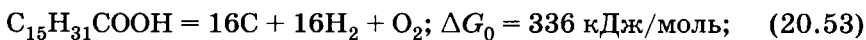


требуется дополнительный поток энергии в виде квантов света $\Delta G_0 = 2848$ кДж/моль. И наоборот, для валового (общего) уравнения, реально идущего в несколько стадий окисления глюкозы в процессе дыхания — реакция (20.51), но читаемая справа налево величина изменения термодинамического потенциала $\Delta G_0 = -2848$ кДж/моль (индекс «0» означает химическое равновесие). Истина, известная еще со школьной скамьи: *фотосинтез прямо противоположен дыханию*.

Для конкретного подсчета ΔG_0 используется закон Гесса и справочные данные. Например, для реакции окисления пальмитиновой кислоты до CO_2 и H_2O



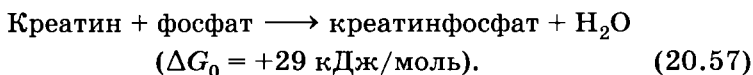
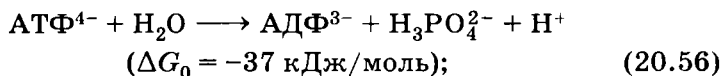
находим по справочнику:



что в сумме дает $\Delta G_0 = -9821$ кДж/моль.

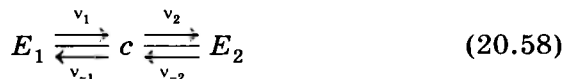
Существенная активизация обмена веществ происходит за счет переноса атомных групп от одной молекулы к другой при помощи самопроизвольного (энергетически выгодного, так как изменение термодинамического потенциала отрицательно) разрыва одних связей и образования других. Именно такие реакции, а их изучено довольно много, служат для переноса энергии к различным частям организма для обеспечения их функционирования. Соединения, при *гидролизе* которых освобождается большое количество энергии, называются в биологии *макроэргическими*. Главным соединением этого типа является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_{13}\text{P}_3\text{N}_5$, гидролиз которой связан с отщеплением остатка фосфорной

кислоты и переноса его на воду. Для этой реакции изменение изобарно-изотермного потенциала равно 29 кДж/моль, следовательно, она может идти спонтанно, и АТФ будет снабжать запасенной в ней энергией почти все биохимические процессы в организмах. В то же время без переноса фосфатной группы на воду, т. е. без гидролиза, разрыв фосфатных связей в АТФ требует огромной энергии: до 420 кДж/моль! Аденозинтрифосфорная кислота — вещество очень стабильное. Его можно синтезировать и применять в виде лекарства. При реакциях гидролиза АТФ переходит в АДФ (аденозиндифосфорную кислоту) и может снабжать энергией сопряженные реакции, которые самопроизвольно идти не могут и требуют энергию извне:



Изучены десятки реакций, в которых АТФ активизирует химический «перенос» компонентов, когда сопряженные реакции, невозможные в отсутствие АТФ, вместе с ней идут самопроизвольно. При этом общее изменение энтропии в системе сопряженных энергетических процессов остается положительным. Очевидно, что отношение АДФ/АТФ также можно рассматривать в качестве движущей силы сопряженного процесса.

Рассмотрим открытую химическую систему (термодинамическую пару), в которой концентрация вещества изменяется за счет реакций с постоянными внешними резервуарами E_1 и E_2 :



со скоростями реакций соответственно $w_{\text{пр}} = w_1 - w_{-1}$ и $w_{\text{обр}} = w_2 - w_{-2}$. Суммарный поток вещества c между E_1 и E_2

$$\frac{\partial c}{\partial t} = w_{\text{пр}} - w_{\text{обр}}. \quad (20.59)$$

Величина суммарного сродства реакции

$$A = \varphi_{E_1} - \varphi_{E_2}. \quad (20.60)$$

В стационарном состоянии поток вещества

$$J = \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (20.61)$$

следовательно, $u_1 = u_2$.

Таким образом, вблизи равновесия (для биологических систем — вблизи их смерти) $A \approx 0$, а $J = LA$. Следовательно, производство энтропии

$$\beta = JA = LA^2, \quad (20.62)$$

а минимум величины производства энтропии

$$\frac{\partial \beta}{\partial A} = 2LA - 2J = 0. \quad (20.63)$$

Очевидно, что в общем случае будем иметь

$$\beta = \sum_{j,k=1}^n L_{jk} X_j X_k; \quad \frac{\partial \beta}{\partial X_j} = 2 \sum_{m=1}^n L_{jm} X_m - 2J_j = 0$$

при $j = k + 1, \dots, n$. (20.64)

Кроме того, при приближении системы к равновесию и скорость химических реакций и, соответственно, сродство убывают по экспоненциальному закону

$$w = w_0 e^{-\frac{1}{\tau}}; \quad A = A_0 e^{-\frac{1}{\tau}}, \quad (20.65)$$

где

$$\tau_{T,p} = - \frac{1}{a \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p}} > 0, \quad (20.66)$$

что свидетельствует о сопротивляемости организмов (об их термодинамическом «нежелании» приблизиться к абсолютно устойчивому равновесному состоянию, т. е. к смерти).

Стационарное состояние тоже устойчиво. Напомним, что критерий его устойчивости

$$d_i \beta > 0, \quad (d\beta > 0) \quad (20.67)$$

называется принципом Ле Шателье—Брауна и формулируется так: *поток, возникший в возмущенной системе, стремится уменьшить возмущающую силу*. Почему же все-таки все организмы смертны? Ответ надо искать в том, что их стационарное состояние находится вдали от равновесия, а следовательно, в *точках бифуркации* небольшие *флукту-*

ации параметров могут привести к существенным изменениям состояния системы. В частности, нарушение целостности ДНК или *мутация генома* могут привести к положительным изменениям его свойств, дающим возможность организму эволюционировать в положительную сторону (в сторону большей приспособляемости к условиям окружающей среды), но чаще всего эти изменения отрицательны и смертельны для соответствующей группы клеток и всего организма. Многие *мутационные* заболевания (гемофилия, рыжие волосы, пигментация кожи и т. д.) передаются половым путем из поколения в поколение. Наконец, нейроны мозга, регулирующие все процессы в организме, в отличие от всех других клеток, не возобновляются, а могут только отмирать (природа о них, правда, позаботилась, и они совершенно не подвержены раковым заболеваниям). Такое отмирание (оно усугубляется табаком, алкоголем, радиоактивностью, стрессами, отрицательными эмоциями и, наоборот, замедляется положительными эмоциями и особенно искренним смехом) приводит к потере *регулирующих функций мозга*, в результате чего развиваются «болезни века» — сердечно-сосудистые и раковые. Иммунные функции организма (устойчивость к вирусным и другим инфекциям) также зависят от состояния мозга, но в меньшей степени.

Биологическая практика преподнесла теоретикам непростой вопрос: могут ли использоваться соотношения взаимности Онзагера для такого часто наблюдаемого кооперативного процесса, как диффузия и химические реакции? Ведь диффузионный поток через мембрану — это вектор или тензор первого ранга, а химическая реакция — скаляр или тензор нулевого ранга. Правило Кюри такое сопряжение запрещает. Выход был найден в уточняющих исследованиях. Оказалось, что это правило справедливо лишь для *изотропных* систем, каковыми биологические мембраны не являются. В исследованиях И. Р. Пригожина были рассмотрены и другие случаи увеличения диффузии инертного вещества под действием химических реакций в кооперативном процессе переноса вообще без учета их сопряжения. Именно так и переносятся через мембраны *против градиента потенциала* различные ионы, сахара, аминокислоты и т. д. И уж совсем необычным представляется перенос веществ с помощью *молекул-переносчиков*, или *транспортных молекул*, имеющих форму полого шара, усеченного цилиндра и

других геометрических фигур с полостями, в которых на время переноса размещаются переносимые молекулы.

Для экспериментального определения скорости изменения энтропии в процессе обмена веществ в организме используется приближенное выражение

$$\frac{d_i S}{dt} = AV/T \approx \frac{r_{T,p} V}{T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_{T,p}, \quad (20.68)$$

поскольку в уравнении для химического сродства, учитывая, что $G = H - TS$;

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}, \quad (20.69)$$

можно пренебречь членом $T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}$, т. е. считать энтропию реагирующих веществ независимой от степени полноты пробега реакции ξ :

$$d\xi = \frac{1}{\nu_j} dn_i, \quad (20.70)$$

где ν_j — стехиометрические коэффициенты; dn_i — изменение числа молей i -го компонента. Было, например, установлено, что температура тела бабочки-бразника при интенсивной работе крыльями повышается до 43 °C.

20.5.4. Транспортные процессы внутри организма. Кроме переносов различных субстанций внутри клеток (через мембраны), существуют переносы самих клеток и других веществ. Наиболее характерный пример — легкие и сердце, с помощью которых осуществляется газообмен между внешней средой и кровью.

Масса *легких* у человека составляет 1—1,3 кг, каждые сутки они пропускают через себя 7—8 м³ крови и 11—13 м³ воздуха. Легочные *альвеолы* — это «микропоры» диаметром около 0,25 мм. Общая площадь 700 млн альвеол равняется приблизительно 140 м². Мышцы грудной клетки и диафрагмы создают возвратно-поступательные движения, обеспечивающие заполнение и опорожнение легких. Жизненный объем легких в норме составляет около 0,05—0,07 л на каждый килограмм массы человека.

Масса человеческого *сердца* находится в пределах 0,5—0,7 кг. Параметры его работы приведены в табл. 20.6.

Таблица 20.6

Показатель и размерность	«Правое сердце»	«Левое сердце»
Ударный объем, мл	55—90	55—90
Сердечный выброс, л/мин	4—6,5	4—6,5
Ударный индекс, мл/м ²	45—55	45—55
Сердечный индекс, л/мин/м ²	3—4,5	3—4,5
Давление в желудочках, мм рт. ст.:		
систолическое	25—35	115—125
диастолическое	0—1	0—1
конечное диастолическое	4—7	5—12
Давление в легочной артерии, мм рт. ст.:		
систолическое	25—30	—
диастолическое	16—23	—
Давление в предсердии, мм рт. ст.:		
систолическое	5—6	—
диастолическое	0—2	—
среднее	4—6	—
Давление в нижней полой вене, мм рт. ст.	6—8	—
Давление в аорте, мм рт. ст.:		
систолическое	—	102—104
диастолическое	—	60—75
среднее	—	70—85
Работа, Дж	0,2	0,99—1,0
Конечный диастолический объем, мл	65—130	65—130
Конечный систолический объем, мл	40—60	40—60
Фракция изгнания желудочка, %	65—75	65—75

Потерю кинетической энергии жидкости или газа в разветвляющихся упругих трубках, а именно такими являются кровеносные сосуды и бронхи легких, можно найти по соотношению

$$W_{\text{кин}} = \left(\frac{p_1}{\gamma} - \sigma_1 \frac{w_1^2}{2g} \right) - \left(\frac{p_2}{\gamma} - \sigma_2 \frac{w_2^2}{2g} \right), \quad (20.71)$$

где $p_{1,2}$, $w_{1,2}$, $\gamma_{1,2}$ — давления, скорости, удельные веса жидкости или газа; $\sigma_{1,2}$ — коэффициенты сопротивления соответственно в 1-й и 2-й трубках, зависящие от диаметра и особенностей внутренних поверхностей трубок. Зависимость диаметров разветвляющихся бронхов:

$$\frac{d_1}{d_2} = 2^{-Z/3} = [\sqrt[3]{0,5}]^Z, \quad (20.72)$$

где Z — номер генерации (для d_1/d_2 имеем $Z = 1$, для d_2/d_3 $Z = 2$ и т. д.).

Движение растительных «соков» происходит в основном за счет эффектов капиллярности, осмоса и суточного изменения температуры, которых оказывается достаточно, чтобы поднять жидкость на высоту в несколько десятков метров.

20.5.5. Транспорт организмов. Биологические организмы имеют удивительные по красоте «инженерного исполнения» транспортные системы (ноги, лапы, крылья, и т. д.), позволяющие им перемещаться в пространстве или перемещать окружающую среду около или внутри себя (как, например, у некоторых моллюсков). Все эти перемещения в полном соответствии с неравновесной термодинамикой происходят при воздействии многих градиентов: солёности воды, температуры, освещённости, а для высших животных — наличия корма, отсутствия врагов и т. д. Люди перемещаются с целью выбора более благоприятных условий жизни: например, так называемые «челноки» — из-за градиента цен на те или иные товары, служащие — при поездках на работу и с работы (маятниковая миграция) и т. д. Изучать коллективное перемещение организмов под действием какого-либо одного градиента непросто, но необходимо в исследовательских целях.

Характерными примерами перемещения простейших организмов под действием света являются *фототропизм*, *фототаксис* и *фотокинез*.

Фототропизм — это индуцированная светом деформация биологического организма (растения «тянутся» к свету).

Фототаксис — индуцированное светом направленное движение простейших биологических организмов, не имеющих органов зрения и дифференцированной нервной системы. Первым исследователем фототаксиса в России на примере хламидомонады и эвглены был А. Фаминцин (1866), который установил, что наибольшее движение к свету вызывается светом «средней напряженности». Что же касается самого термина «фототаксис», то он появился в биологии в 1903 г. (В. Пфедфер). Существует два вида фототаксиса: топо- и фоботаксис.

Топотаксис — движение организма к источнику света или от него (соответственно, положительный или отрицательный топотаксис). К этой же группе явлений относятся и различные *тропофототаксисы*, т. е. изменения пространственной ориентации организмов при топотаксисе.

Фоботаксис хорошо наблюдается на бактериях, водорослях, простейших червях и даже на уровне внутриклеточных органелл. Например, хлоропласты ряда водорослей и зеленых листьев поворачиваются к свету или от света.

Фотокинез — изменение скорости беспорядочного движения организмов при изменении освещенности. Некоторые простейшие организмы, например хламидомонада, демонстрируют и фототаксис, и фотокинез.

На все перечисленные выше фотоиндуцированные процессы переноса влияют и другие факторы — такие, как соленость, кислотность (pH), концентрация CO_2 , температура, и т. д., однако общих законов, подобных законам линейной неравновесной термодинамики, здесь пока еще не установлено, хотя зависимость потоков от градиентов очевидна. Сложность явлений переноса биологических организмов объясняется их зависимостью от возраста организма. У состарившихся организмов и чувствительность, и подвижность становится меньше. Важной особенностью процессов переноса является их *самоорганизация* под воздействием обеспечивающего перенос фактора, связанная с уменьшением энтропии (хаоса), — будь то фототаксис или коллективный полет людей на самолете.

Транспортная система человека включает в себя костно-мышечный аппарат ног, часть опорно-двигательного аппарата ту-

ловища, вестибулярный аппарат и управляющую систему мозга. В действии она имеет свои периоды — ходьба ($T \approx 0,5$ с) и бег ($T \approx 0,1—0,3$ с) как для ног в целом, так и для мышц ($T \approx 0,15—0,25$ с), биотоков в мышцах ($T \approx 0,03$ с), а также для импульсов, проходящих по нервным волокнам ($T \approx 0,02$ с).

20.6. Термодинамические аспекты безопасности

20.6.1. Ресурсы жизнедеятельности. Главной опасностью для жизни любого организма является истощение внешних ресурсов жизнедеятельности.

Природные ресурсы, обеспечивающие жизнь растений, животных и человека, а проще говоря, любых организмов, в соответствии с правилами экоматерики делятся на пять кластеров: энергетические, транспортные, защитные (безопасность, экология), технологические и информационные. Ресурсы могут быть первичными, возникшими без участия живых организмов, и вторичными, созданными живыми организмами. Здесь ограничимся лишь основными природными ресурсами жизнедеятельности растений и животных, к которым относятся Солнце, земная атмосфера, гидросфера и так называемая твердая земля.

Энергетические ресурсы Солнца выражаются стабильностью излучаемой им энергии, которая не случайно характеризуется так называемой *солнечной постоянной*, равной на орбите Земли $1,39$ кВт/м². Энергоресурсы земной атмосферы, состоящей в основном из азота (79%) и кислорода (21%), основаны на свойствах аккумуляции теплоты (теплоемкости атмосферного воздуха на уровне моря при нормальных условиях $T = 300$ К и $p = 10^5$ Па составляют $c_v = 718$ и $c_p = 1006$ Дж/кг·К) и свойствах окисления содержащегося в ней кислорода. Человек потребляет (утилизует) кислород в количестве 360 л/сутки, а всего на Земле его используется для дыхания растений и животных $5,184 \cdot 10^{14}$ л/год. За счет окисления пищи освобождается энергии $1,5 \cdot 10^{16}$ кДж/год. Энергия, выделяемая при окислении пищи 1 л кислорода — так называемый *калорический коэффициент кислорода*, равна 21 кДж/л. Поскольку земная атмосфера содержит кислорода 10^{15} т, а связанного кислорода в земной коре еще боль-

ше (10^{19} т), то считается, что его запасов должно хватить не менее чем еще на 10 тысячелетий. Освобождаемый растениями углерод также является ресурсом не только энергетическим, но и технологическим. В атмосфере — $3 \cdot 10^{13}$ т углекислого газа. В земной коре углерода намного больше — 10^{17} т, из этого числа на долю угля и горючих минералов приходится всего $2 \cdot 10^{13}$ т. Рассчитано, что угля людям хватит на 300 лет, нефти — на 40 лет, природного газа — на 50 лет. Ядерного горючего (с учетом его воспроизведения в реакторах-бридерах) может хватить на 3000 лет, а термоядерного (водорода и его изотопов) — на 10—15 тыс. лет.

Транспортные ресурсы — это атмосфера, гидросфера и твердая земля в качестве опоры для перемещения организмов, а также течения в атмосфере и гидросфере.

Защитные ресурсы представлены озоновым слоем атмосферы, защищающим все живое от бактерицидного ультрафиолета, вызывающего ожог кожи, пещерами, водой, солнечными лучами определенной длины волны (эритемным ультрафиолетом) и т. д.

Производственные ресурсы — это строительные материалы для жилищ гнезд, нор, бобровых плотин и т. д.

Информационные ресурсы представлены электромагнитными и звуковыми колебаниями, особенностями растительного мира, электромагнитным полем, земным ландшафтом и т. д.

20.6.2. Гомеостазис и приспособляемость, хиральность. Совершенствование живой природы вследствие эволюции, соответствующей термодинамическим принципам, привело к созданию устойчивых видов растительного и животного мира. Оно продолжается до сих пор. Гомеостазис, присущий теплокровным животным, является дальнейшим резервом жизнедеятельности. Особенно характерно это для человека, имеющего потовые железы, интенсивно работающие в жару и перекрываемые в холод («гусиная» кожа). При дальнейшем охлаждении реализуется термодинамический цикл преобразования АТФ в теплоту (дрожание).

Но самым удивительным и пока труднообъяснимым с термодинамических позиций свойством является *хиральность ор-*

ганизмов (от греческого « $\chi\epsilon\iota\rho$ » — рука). Напомним, что с позиций экоматермики научное объяснение любого явления или свойства организма в идеале должно содержать 50% термодинамических, 30% математических и только 20% словесных (в нашем случае экономических) рассуждений. К сожалению, в части хиральности, т. е. в части зеркальной симметрии ряда биологических соединений (подобно правой и левой руке), вызванной *несимметричностью атома углерода* (на основе которого построены все полимеры живых систем), мы можем довольствоваться в основном лишь словесным описанием.

Любая химическая реакция с выходом левых (*L*) и правых (*D*) веществ дает *рецемичное*, т. е. равновероятное их соотношение, поскольку это следует из второго закона термодинамики и соответствует максимуму энтропии смешения. Живые же организмы строятся только лишь из определенных веществ, а организмов-антиподов в мире среди высших форм жизни почти не наблюдается. Так, у человека, независимо от того «правша» он или «левша», *аминокислотные остатки в белках* всегда имеют *L*-форму (хиральными являются 19 аминокислот из 20 — кроме глицина). Что же касается углеводов в ДНК и РНК, то они всегда имеют только правую или *D*-форму. Иначе говоря, хиральными являются и белки, и углеводы, и нуклеиновые кислоты. И если бы человек попал в мир антиподов, где растения и животные содержат противоположные земным хиральные конфигурации молекул, он умер бы от голода, поскольку такая пища не стала бы усваиваться его организмом.

20.7. Термодинамика производственных функций организма

20.7.1. Термодинамические проблемы зарождения жизни. Термодинамическая теория «производственного процесса» возникновения жизни полна загадок и пока еще не создана, хотя и создается уже почти сто лет. Современной основой учения о возникновении живой материи является *предположение об эволюционном развитии органических соединений*, синтезированных *абиогенным* путем на двух этапах развития материи: *предбиологическом и биологическом*.

Предбиологический период развития состоит из нескольких этапов.

1. Образование Вселенной благодаря Большому взрыву 13 млрд лет тому назад, возникновение первых галактик и звезд (через 3,5 дня после Большого взрыва).

2. Образование 5 млрд лет назад нашего Солнца благодаря случайной неустойчивости в межзвездном водородно-гелиевом газе, который силами гравитации стал собираться около местного уплотнения, захватывая с собой и более тяжелые химические элементы, образовавшиеся ранее за счет взрывов сверхновых звезд и рассеянные по всему космическому пространству. Современный *состав Солнца* хорошо известен: 87% водорода, 12,9% гелия, 0,025% кислорода, 0,02% азота, 0,01% углерода и 0,05% других элементов. Предполагается, что роль Солнца в возникновении жизни на Земле — чисто энергетическая. Считается, что в этот период земная атмосфера была не окислительной, как сейчас, а восстановительной — содержала только метан CH_4 , водород, аммиак NH_3 и пары воды. В космическом пространстве среди водорода (70%) и гелия (30%) был обнаружен и формальдегид H_2CO , который также мог попасть на Землю. По мысли Битнера, высказанной им в 1961 г., современный кислород мог появиться в результате фотодиссоциации воды под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца. Однако большинство специалистов полагают, что *кислород земной атмосферы имеет биогенное происхождение*.

3. Возникновение около молодого, только что начавшего разгораться Солнца протопланетного облака, состоящего главным образом из таких химических элементов, как водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 , углерод C и фосфор P . Химические реакции между этими элементами образуют более сложные молекулы: CO_2 , H_2O , CH_4 и т. д.

4. Возникновение флуктуаций в протопланетном облаке, приводящих к его тангенциальной неустойчивости и образованию планет и их спутников.

5. Постепенное охлаждение планет, конденсация влаги и гравитационное их уплотнение по мере остывания молодого Солнца, способствующее образованию водной поверхности,

насыщенной углекислотой и другими растворимыми в ней соединениями, способными образовывать при воздействии солнечных лучей, гроз и особых термодинамических условий *длинные полимерные молекулы и аминокислоты*. Как известно, существуют две равноправные теории образования нефти — органическая и неорганическая (доббиологическая). Вторая теория более предпочтительна для объяснения эволюции косного органического вещества к живому.

6. Наличие благоприятных условий на планетах Земля и Марс для подобных процессов. Отметим, что Марс из-за большей удаленности от Солнца *мог быть раньше готов* к образованию добиотических полимеров. Кроме того, вследствие разреженной атмосферы на Марс практически без задержки попадало огромное количество межпланетного материала (метеориты, кометы). Однако сейчас хорошо известно, что некоторые аминокислоты и их фрагменты могут образовываться в космосе. Среди метеоров наиболее распространены железные и углистые. Железо, попав в нужных количествах на Солнце, стало участвовать в качестве катализатора в термоядерном синтезе, сделав процесс выделения энергии более устойчивым и стабильным. По современным прогнозам, наше Солнце будет устойчиво светить еще не менее 5 млрд лет.

7. Наряду с Марсом ряд специалистов обращают внимание на еще более раннюю кандидатуру по образованию жизни — спутник Юпитера Европа, на котором американским «Вояджером» обнаружены странные поверхностные структуры, интерпретируемые рядом специалистов как свидетельства разумной жизни (прошлой или даже современной), а также на возможно существовавшую в прошлом планету Фазтон, которая, скорее всего вращалась между орбитами Марса и Юпитера, а затем по неясной причине распалась на большое количество астероидов. Плотность, монолитность и величина многих астероидов исключает другую версию — о возможности образования в этом месте планеты из протопланетного облака.

8. В настоящее время общепринятым считается мнение А. И. Опарина (1924) и Д. Холдейна (1928) о том, что абиогенному процессу возникновения жизни предшествовала химическая эволюция материи. Существующие ныне *анаэробные бактерии* и установленная в экспериментах возможность анаэроб-

ного *гликолиза*, по-видимому, свидетельствуют в пользу того, что жизнь на Земле возникла действительно в восстановительной, а не в окислительной атмосфере.

Биологический период развития состоит из следующих этапов.

1. Первыми суббиологическими соединениями, возникшими на Земле (о Марсе и других небесных телах что-либо утверждать пока рано), стали, скорее всего, так называемые *рецематные* растворы сложных добиологических структур. Напомним, слово «рецематный» означает, что в растворе количество сложных молекул с левой и правой структурами одинаково.

Искусственный синтез мономерных органических соединений был получен Д. Миллером (1935) при пропускании слабых электрических разрядов через смесь метана, аммиака, водорода и паров воды. Образовывалась смесь ряда рецемических аминокислот и карбоксильных кислот, альдегидов и цианистого водорода. А. Н. Теренин (1958) облучал коротковолновым УФ-светом смеси CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O и также получал органические вещества. Но «живого» белка искусственным технологическим путем до сих пор получено не было!

2. Придя в тупик на пути только химического экспериментирования, специалисты обратились к термодинамике. К. К. Ребане считал причиной зарождения жизни на Земле ее отрицательный энтропийный баланс (см. гл. 19).

3. Другой термодинамический аспект начала биологической эволюции (модель Эйгена) объясняет отбор нужных соединений с помощью *флуктуационного уменьшения энтропии в диссипативной системе*, что и приводит к возникновению упорядоченности из хаоса. К сожалению, «экспериментальная точка», поясняющая конечные результаты возникновения и развития жизни, всего одна — это жизнь на Земле. Результаты «земного эксперимента» со всех сторон изучаются. Но и космические исследования ведутся полным ходом — особенно на упомянутых выше «подозреваемых» планетах.

4. Стали образовываться молекулы жиров, имеющие, как известно, гидрофобные «хвосты». Под воздействием турбулентности, ячеистого *эффекта Бенара* при нагревании или других подобных явлениях эти жировые молекулы могли образовывать первичные *добиотические мембраны* в виде сфе-

рических двойных оболочек, внутри которых мог находиться *рецептанный раствор* той или иной аминокислоты вместе с исходными молекулами.

5. Наконец, самый трудный и самый малоизученный экспериментально этап — *самоорганизация первичных биологических систем* — требует всестороннего предварительного термодинамического анализа на базе нелинейной неравновесной термодинамики с целью определения интервала времени для реализации такого процесса.

Повторим, что Земля существует около 4,5 млрд лет, а жизнь на Земле, начиная с ее первичных зачаточных форм, — около 3,3 млрд лет. Таким образом, на процесс самоорганизации первичных биологических систем отводится не более 1,2 млрд лет.

20.7.2. Изменение климата. Возникновение жизни возможно, скорее всего, в очень узком интервале термодинамических параметров (температуры, давления), поэтому очень важно установить, как эти параметры изменялись на протяжении геологической истории Земли. С позиций экоматерики зарождение жизни возможно лишь при благоприятном сочетании таких факторов, как энергия, транспорт, безопасность (защита), производство и ремонт белковых структур, возможность хранения и передачи (воспроизведения) информации последующим поколениям (структурам).

Термодинамическая (температурная) история Земли знает целый ряд циклических нагревов и охлаждений околоземного слоя атмосферы, определяющих глобальное изменение климата. В связи с этим было бы интересно сопоставить эту климатическую историю Земли с разви-

тием жизни. Такое сопоставление приведено на рис. 20.7, где 1 — циклические оледенения, 2 — пропущенное по неизвестным причинам оледенение, 3 — современная среднегодовая температура околоземного слоя атмосферы, 4 — прогноз глобального потепления климата. По-



Рис. 20.7

скольку *периоды охлаждения* четко выражены, имеет смысл увязать их с каким-либо известным процессом. Существует множество гипотез, согласно которым это явление можно «объяснить» нестационарностью светимости Солнца, возможными колебаниями земной оси, сменой магнитных полюсов и т. д. Глобальные колебания температуры могут быть объяснены и вращением Солнечной системы вокруг центра нашей Галактики, поскольку совпадают не только периоды (150—170 млн лет), но и характер волнового процесса. Такое впечатление, что с ребра наша Галактика «обдувается» каким-то еще неидентифицированным излучением, которое центром Галактики («черной дырой»?) экранируется от Солнечной системы. Наиболее реальный кандидат на это излучение — реликтовые медленные нейтрино и антинейтрино, появившиеся (оторвавшиеся от остального вещества) через 0,3 с после Большого взрыва и начавшие самостоятельную жизнь.

Пока что явления жизни, причем жизни исключительно *белковой*, изучены только для условий Земли. Установлено, что масса всего растительного и живого вещества не превышает $1,5 \cdot 10^{17}$ кг, что составляет $2,5 \cdot 10^{-6}\%$ от массы Земли ($6 \cdot 10^{24}$ кг), не говоря уж о массе Солнечной системы! Следовательно, с термодинамической точки зрения земную жизнь можно считать лишь весьма незначительной флуктуацией, которая по относительной амплитуде меньше, чем флуктуация температуры в самом совершенном технологическом термостате. И тем не менее эта «флуктуация» породила человека, познавшего свое «я», познавшего окружающий мир, заглянувшего в глубины Вселенной и сделавшего прогнозы относительно роли и смысла жизни, как явления, локально противостоящего второму началу термодинамики. Самыми грандиозными открытиями человечества являются открытия начала существования и конечности Вселенной. Первое стало возможно с помощью термодинамического парадокса (отсутствие признаков тепловой смерти Вселенной), а второе — с помощью парадокса Олберса (отсутствие сплошной светимости Вселенной).

Развитие земной жизни, в частности, возможное изменение численности человечества может идти по трем сценариям:

- сокращение численности людей из-за исчерпания ограниченных земных ресурсов, роста загрязнений и увеличения популяции менее развитых народов (наиболее вероятный сценарий, согласно которому гибель цивилизации может наступить уже в нынешнем тысячелетии);
- стабилизация численности людей на уровне 8—11 млрд человек, если будут найдены механизмы *устойчивого сосуществования* людей и природы, что может быть осуществлено на базе развития экоматермики, т. е. создания единого земного мыслящего организма, объединяющего все государства в единое целое, формирования мирового правительства, мирового резерва ресурсов, широкого и равноправного освоения космоса;
- неограниченное распространение земной разумной жизни в космос, неограниченный рост популяции человечества, неограниченное увеличение эффективности и *качества жизни людей*. Последнее будет возможно, если человечество найдет и реализует механизм *устойчивого развития* земной цивилизации. Но такой сценарий наименее вероятен. Для его осуществления от руководителей разного ранга требуется знание научных основ термодинамики и экоматермики, совершенно новой философии, исключающей развитие «по Эйгену», заложенное во все живущее на Земле самой природой, в пользу *развития человечества на базе высоких технологий и в первую очередь — авиации и тем более космонавтики*.

Первые же шаги в космос, выполненные землянами благодаря гению С. П. Королева, породили множество новых научных направлений в поисках следов жизни во Вселенной, в поисках высшего внеземного разума. В 1962 г. Н. С. Кардашёв разработал сумму признаков, которые должны быть характерны для кодированных радиоизлучений внеземных цивилизаций: изотропность и всенаправленность, применение сантиметрового и дециметрового диапазонов длин волн, на которых естественные радиошумы минимальны, амплитудная или (и) частотная модуляция сигналов, их широкополосность (охват большого количества длин волн), круговая поляризация, свидетельствующая об искусственном происхождении

сигналов. И что же? Именно такие радиосигналы из глубин Вселенной вскоре были зарегистрированы! В 1965 г. был обнаружен источник СТА-102, имеющий 17-ю звездную величину и удаляющийся от нас со скоростью, составляющей 60% от световой. Его излучение полностью удовлетворяло сформулированному выше «критерию искусственности», однако ни один серьезный ученый в его «искусственность» не поверил. Позднее этот и множество подобных объектов — источников *мистериумов*, были названы *квазизвездами* или *квазарами*. Их происхождение априори считается естественным.

В 1967 г. были открыты другие источники радиоизлучения, также удовлетворяющие «критерию искусственности», — *пульсары*. Английские ученые долгое время тайну этого открытия хранили в большом секрете — настолько были уверены в их «искусственности»! Наконец и тут удалось объяснить естественный природный механизм такого излучения — сверхплотные быстровращающиеся *нейтронные звезды*.

«Критерию искусственности» хорошо удовлетворяет радиоизлучение некоторых уникальных комет и других достоверно не объясненных явлений, однако научные ресурсы землян пока настолько ограничены, что серьезно говорить об исследовании подобных явлений на государственном уровне пока не приходится. Что же касается предположений и гипотез о жизни в космосе, то их известно очень много.

20.7.3. Роль воды в жизненных процессах. Большинство специалистов считает, что одной из первопричин возникновения и развития земной жизни, кроме уникальности нашего Солнца и нужного набора химических элементов, является *вода*. Термодинамические свойства воды настолько уникальны, что, вероятнее всего, *без воды невозможна вообще никакая жизнь*.

Ограничимся здесь только лишь кратким перечислением уникальных свойств кислорода, водорода и самой воды.

Прежде всего отметим, что, согласно экоматермике, должны существовать *пять* элементов, образующих первичный живой организм и ответственных за выполнение им на самой ранней стадии существования энергетической, транспортной, защитной, производственной и информационной функций. И такие элементы природа для *живых организмов* создала.

Это одновалентный водород, двухвалентный кислород, трехвалентный азот, четырехвалентный углерод и пентавалентный фосфор.

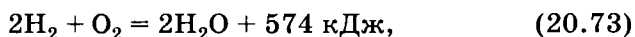
Как видим, водород и кислород занимают самые первые места. Но согласно той же самой экоматермике должно существовать и *пять соединений* из этих элементов, имеющих исключительную важность для жизни и выполняющих (индивидуально или кооперативно) функции, обеспечивающие те же самые энергетику, транспорт, защиту, производство и информатику организма. К сожалению, эти первичные соединения, давшие начало жизни, пока еще достоверно не определены, но одно можно утверждать с наибольшей вероятностью — *вода обязательно находится в их числе.*

Водород — самый распространенный элемент в современной Вселенной (70%). Его название — рождающий воду (hydrogene), придуманное в 1787 г. Лавуазье, говорит само за себя. Известно три изотопа этого элемента: водород, дейтерий и тритий (H, D, T). Химическая ковалентная связь в молекуле H_2 образуется путем обобществления двух валентных или σ -электронов.

Кислород (oxygen) — один из наиболее распространенных элементов в земной коре (65%). Известно шесть изотопов этого элемента: O^{14} — O^{19} , но самым распространенным считается O^{16} , хотя в атмосферном воздухе есть и O^{17} , и O^{18} . Кислород существует в четырех аллотропных модификациях: O , O_2 , O_3 , O_4 . Последняя наблюдается только тогда, когда кислород находится под большим давлением и в жидком состоянии. Способность присоединять электроны, или окислительная способность кислорода, очень высока и уступает только фтору. При присоединении электрона к атому кислорода высвобождается 218 кДж/(г·атом) энергии, а при отрыве — затрачивается 1310 кДж/(г·атом) энергии. Из химии известно, что кроме ковалентной связи атомов, обусловленной обобществлением σ -электронов и называемой единичной, существует так называемая двойная валентная связь, обусловленная взаимодействием сильно отстоящих один от другого π -электронов. В очень стабильной молекуле O_2 связь атомов обеспечивается именно двумя такими неспаренными электронами.

При этом *спины* (собственные моменты количества движения) этих двух электронов имеют одно направление, делая молекулу O_2 уникально парамагнитной (ее магнитный момент равен двум магнетонам Бора). При диаметре молекулы всего $4x$ ($x = 10^{-13}$ м) радиус ее магнитного поля, эффективно снижающего энергию активации при химических реакциях, равен $100x$! Жидкий кислород, налитый в ванночку, ощутимо притягивается сильным магнитом!

Итак, *вода*. Три природных изотопа водорода и, как минимум, три изотопа кислорода образуют уникальную *смесь из 18 веществ, называемую водой*. В упрощенном виде вода получается при известной со школьных уроков реакции



которая может протекать со взрывом (гремучий газ), стационарно при высоких температурах пламени, например в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателей, где температура сгорания доходит почти до 4000 К, а также очень медленно через много промежуточных стадий при окружающей (комнатной) температуре. Последний процесс окисления считается характерным технологическим процессом для живых организмов.

Вода, как уже говорилось, — вещество уникальное. Она характерна целым рядом важных для жизненных процессов *аномалий*.

1. Главной аномалией воды является то, что при нормальной температуре она — жидкость, в то время как все ее «родственники» по шестой группе таблицы Менделеева являются газами. Если бы вода, в отличие от других *гидратов* этой группы, не была аномальной, она кипела бы при -70°C и замерзала при -95°C и на Земле вряд ли возникла бы жизнь. Законы этой аномалии изучены пока не до конца — исследования продолжаются.

2. Жизненно важной для всей биосферы Земли является и другая аномалия воды — ее способность, в отличие от других веществ, при замерзании не увеличивать, а уменьшать свою плотность. Наибольшая плотность воды достигается при 4°C и принимается за 1000 кг/м^3 . Именно этим и объясняется то, что водоемы зимой до самого дна не промерзают, а лед и более холодные слои воды всегда находятся сверху. Лед, кроме того,

имеет низкую теплопроводность, не позволяющую воде промерзнуть на большую глубину даже в сильные морозы.

3. Диаграмма фазовых состояний воды также аномальна, причем не только высоким температурным диапазоном ее существования (100 К), чего нет у любой другой жидкости, но и большими значениями ее допустимого переохлаждения ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и перегрева ($+200\text{ }^{\circ}\text{C}$), что создает благоприятные условия для выживаемости биологических организмов. Даже некоторые лягушки, будучи зимой замороженными в лед, оживают весной из-за того, что вода в их тканях все время оставалась жидкой.

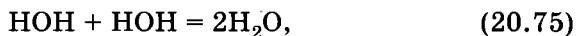
4. Высокая теплоемкость воды $\hat{C}_p = 75,3\text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ поддерживает неизменной температуру воздуха около больших водоемов.

5. Диэлектрическая проницаемость воды — один из важнейших термодинамических показателей, аномально высока ($\epsilon = 81$ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) для статического электрического поля, в то время как у других веществ она не превышает 10. Для переменных электрических полей вода следует эмпирической формуле Дебая (1929 г.):

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + i\nu\tau}, \quad (20.74)$$

где ν — частота внешнего электрического поля; i — мнимая единица; τ — характерное время релаксации; $\epsilon_{\infty} = 4\text{--}5$ — диэлектрическая проницаемость воды для максимально высокой частоты внешнего поля (10^{12} Гц), $\epsilon_0 = 81$.

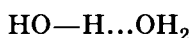
6. Молекулы H_2O в жидком и даже в газообразном состоянии прочно соединены между собой благодаря так называемым *водородным связям*, имеющим квантовую природу и образуемым только между электроотрицательными атомами. Эти связи сильно направлены, следовательно, они организуют однозначную пространственную конфигурацию воды, а главное, обладают свойством кооперативности, т. е. две молекулы воды, объединенные водородной связью, взаимодействуют между собой как щелочь с кислотой:



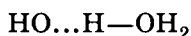
поэтому для образования водородных связей с другими молекулами требуется меньше энергии. Очень важно отметить (опять-таки с позиций экоматермики), что именно водородная

связь воды может быть представлена *пятью* возможными валентными структурами, а общая энергия этой связи равна 36 кДж/моль, что вообще близко к ее экстремальному значению. Уникальная электронная структура воды делает ее одновременно и *донором*, и *акцептором*, что позволяет воде, единственной из всех известных веществ, выстраивать разветвленную сеть водородных связей (каждая молекула воды может одновременно участвовать в четырех водородных связях). В наиболее совершенном виде такие связи характерны для льда и проявляются в причудливом строении его снежинок и узоров на стеклах. Водородные связи очень прочны (этим и объясняется высокая температура плавления льда и высокая удельная теплота плавления). Они полностью исчезают только при температуре не менее 600 °C!

7. Молекула воды из-за двух «неподеленных» электронов кислорода, орбиты которых максимально удалены от двух связанных водородных атомов, имеют *значительный дипольный момент*, равный 1,87D ($1D = 8 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), возрастающий до 10D в условиях, когда вместо обычного димера



возникает другая стабильная конфигурация (ионная пара)



из-за того, что протон располагается не у «своего» атома кислорода, а вблизи «чужого». В этом состоянии вода находится вблизи границы раздела фаз (вода—пар или вода—лед) и не исключено, что в таком же виде она присутствует и вблизи клеточных мембран биологических организмов.

8. Только вода позволяет *гидрофобным* хвостам и *гидрофильным* головам *жиров* и других подобных им молекул, например *лецитину* (рис. 20.8), образовывать *защитные* мембранные структуры (рис. 20.9) — основы *1* всей биологической жизни. Вода обеспечивает их *самосборку*! На рис. 20.9 видны вделанные в мембрану транспортные белки *2*.

9. В различных органах человека содержится от 30 до 83% воды. В очень тонких слоях, например вблизи мембран, вода теряет подвижность и по структуре больше похожа на «жидкий лед».

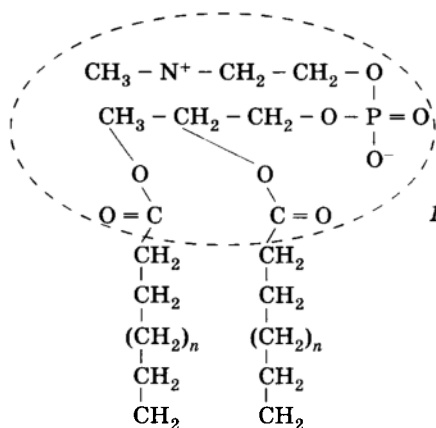


Рис. 20.8

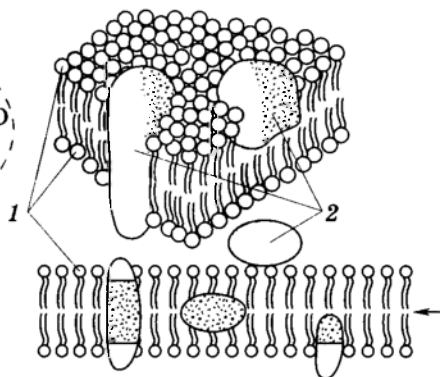


Рис. 20.9

10. Нормальное функционирование ДНК и других белковых структур возможно только лишь в присутствии воды. Коротко говоря, вода такой же фундаментальный элемент жизни, как и *липиды, мембраны, белки и ДНК*. Если основная функция липидов — энергетическая, мембран — защитная, белков — строительная или производственная, у ДНК — информационная, то у воды основная функция — *транспортная*. Причем речь идет не только о механическом транспорте, но и об электрическом: лед и льдоподобная структура воды — хорошие проводники электрического тока и хороший поляризатор.

11. Смесь 20% воды и 80% лецитиновых мембран не замерзает при охлаждении до -100°C , так как вода оказывается связанной («жидкий лед»). В этом состоянии она почти в 10 раз уменьшает свою диэлектрическую постоянную, в 70 раз лучше проводит тепло, не способна растворять в себе какие-либо вещества, но транспортные функции выполняет, правда с меньшей подвижностью молекул. Подвижность, как известно, характеризуется коэффициентом самодиффузии, который для «объемной» воды равен $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Но если в этой воде на площадку в квадратный сантиметр каждую секунду ударяют 250 000 молекул воды, то для воды в курином яйце эта величина снизится до 60 000 ударов, в миокарде человека она составит 90 000 ударов, в эритроците — всего 20 000 ударов. Иначе

говоря, эритроциты человека хорошо защищены от замерзания, что открывает неплохие перспективы для **криогенного консервирования крови**. Но в теоретическом отношении такое поведение воды практически еще совершенно не изучено!

20.7.4. Технологические функции белков. Хорошо высушенный белок мертв. Лишь небольшое количество встроенной воды (кристаллогидраты) находится в его пористой структуре. Оживает белок и начинает нормально функционировать скачком — при том критическом увлажнении, когда его окружает определенное количество связанной воды. Молекулы воды при этом формируют мостики между полярными группами белка, образуя как бы кружево. Жесткость белка при этом уменьшается, он становится более подвижным, увеличивается амплитуда колебаний неводородных его атомов. Белок оживает только лишь в присутствии воды. Неслучайно у человека 70—75% веса его тела (5—6 ведер!) приходится на свободную и связанную воду.

Развитие живой природы происходит в результате эволюций и качественных скачков. Термодинамические проблемы эволюции изучаются путем предположения, что среди большого числа «живых» частиц ТРТ в системе, включающей и окружающую среду, находятся такие, которые погибают быстрее других и из системы выбывают. Оставшиеся частицы либо производят большее по сравнению с погибшими частицами число потомков, либо их потомки в результате мутации оказываются более устойчивыми к окружающим условиям.

Уже упомянутая модель Эйгена, описывающая взаимодействие биополимеров и приводящая к самоорганизации макромолекул на основе селекции самокопирующихся в автокаталитическом процессе полимеров, задается уравнением

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = (A_i Q_i - D_i) x_i + \sum_{j \neq i} F_{ij} x_j - F_{0i} x_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (20.76)$$

где x_i — концентрация i -го вещества; A_i , D_i — скорости его самокопирования и разложения; Q_i — коэффициент качества копирования ($0 \leq Q_i \leq 1$), причем при отсутствии ошибок $Q_i = 1$, а доля ошибок равна $1 - Q_i$; F_{0i} — скорость разбавления системы (скорость падения концентрации x_i); F_{ij} — увеличе-

ние x_i за счет ошибок в копировании компонента x_j . При этом общее количество вещества в системе неизменно

$$\sum_{i=1}^n x_i = c_n = \text{const.} \quad (20.77)$$

Последнее условие и обеспечивает эволюцию, так как увеличение концентрации вещества одного вида происходит за счет уменьшения концентрации другого вещества. Скорость образования «мутаций» при самовоспроизводстве компонента x_i обозначается через $A_i(1 - Q_i)x_i$, а скорость образования его же копий при копировании других компонентов $\sum F_{ij}x_i$.

Условие сохранения в системе ошибочных копий-мутантов имеет вид

$$\sum_{i=1}^n A_i(1 - Q_i)x_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} F_{ij}x_i. \quad (20.78)$$

Обозначив избыточную продуктивность через

$$E_i = A_i - D_i, \quad (20.79)$$

находим среднюю продуктивность естественного отбора:

$$\bar{E}(t) = \frac{\sum_i E_i x_i}{\sum_i x_i} = \frac{F_0}{\sum_i x_i}. \quad (20.80)$$

Именно это соотношение и является регулятором процесса самоорганизации. Иначе говоря, в результате генетических мутаций и естественного отбора постоянно меняется закон распределения частиц в сторону увеличения более жизнеспособных. При этом необходимым условием эволюции является наличие в системе флуктуаций, которые и порождают мутантов, а средняя скорость возникновения мутаций, как правило, чрезвычайно мала, но зато флуктуации могут нарушить устойчивость всей термодинамической системы и привести к возникновению реакций (как внутри системы, так и при ее взаимодействии с внешней средой), идущих до тех пор, пока в системе не установится новое равновесие. Процесс идет с диссипацией энергии и возрастанием энтропии, что еще дальше уводит систему от состояния равновесия и увеличивает амплитуду флуктуаций.

Если для какого-либо компонента $i = k$ средняя продуктивность (20.80) будет меньше селективной ценности процесса

[скобки в (20.76)], то доля этого компонента будет увеличиваться, а порог (20.80) также расти. Но такое состояние стабильным не является, поскольку может появиться новый конкурент с еще большей селективной ценностью. Если предположить, что макромолекулы не автокопируются (экспериментально такой доботический процесс пока еще не воссоздан), а синтезируют комплиментарные цепи (процесс также экспериментально не реализован, хотя в «живом» веществе ДНК или РНК он изучен довольно подробно), то по Эйгену будут происходить «самовоспроизводящиеся *каталитические гиперциклы*», каждый из которых представляет собой последовательность автокаталитических реакций, где компоненты цикла исполняют роль матриц в процессах синтеза. В этих процессах должны участвовать носители информации — полинуклеотиды, способные обеспечивать собственную репродукцию при реакции с белками, которые, в свою очередь, являются катализаторами для репродукции каждого последующего носителя информации, причем последний белок замыкается на начальный полинуклеотид. Недостатком теории Эйгена является то, что в ней нет механизмов появления в растворе ни белков, ни нуклеотидов, однако получить представление о критериях устойчивости и эволюции она позволяет.

20.7.5. Белки и их многообразие. Живой белок — основная жизненная субстанция. Он выполняет все без исключения функции, присущие любому живому организму: *энергетическую* (снабжает организм энергией — при распаде 1 кг белка до конечных продуктов выделяется 17 220 кДж), *транспортную* (сложный белок гемоглобин, например, переносит кислород от легких к клеткам организма и удаляет оттуда углекислый газ), *защитную* (белок *кератин* входит в состав кожи, белок γ -глобулин составляет основу антител, противодействующих болезнетворным микробам и т. д.), *производственную* (самоорганизация или строительство белков — основа роста и развития организма) и *информационную* (сложные белки — *нуклеопротеиды*, в состав которых входят нуклеиновые кислоты ДНК и РНК, и простые белки — *гистоны* лежат в основе передачи наследственности, белки — *гормоны гипофиза* управляют обменными процессами в организме. Щелочное равновесие крови и гомеостазис термодина-

мических параметров организма, таких, как температура, и *онкотическое давление*, также регулируется белками).

Для определения молекулярной массы белка используется метод *сидиментации*, т. е. осаждения белка на ультрацентрифуге при ускорении, достигающем 900 000g. Оказалось, что молекулярная масса чистых (обезвоженных) белков довольно высока: *рибонуклеазы* — 12 700, *миоглобина* — 17 000, *гемоглобина* — 65 000, *каталазы* — 250 000, *уреазы* — 480 000, *гемоцианина* — 6 000 000.

Элементарный осредненный состав мертвых и живых белков (в % от молекулярной массы) приведен в табл. 20.7.

Глядя на состав живого белка, можно предположить, что углерод выполняет энергетическую, кислород — транспортную, азот — защитную, водород — технологическую, а фосфор и другие микроэлементы — информационную функцию в его жизни, но это предположение еще требует тщательного анализа.

Белки — главный компонент *протоплазмы клеток*. Они способны, как уже отмечалось, связывать воду, но с водой не смешиваются. В природе существует огромное количество (миллиарды!) различных белков, но все они составлены всего лишь из 20 аминокислот. Эти аминокислоты следующие:

1. **Аланин**. 2. **Аргинин**. 3. **Аспарагин**. 4. **Аспарагиновая кислота**. 5. **Валин**. 6. **Гистедин**. 7. **Глицин**. 8. **Глутамин**. 9. **Глутаминовая кислота**. 10. **Изолейцин**. 11. **Лизин**. 12. **Лейцин**. 13. **Метеонин**. 14. **Пролин**. 15. **Серин**. 16. **Тирозин**. 17. **Треонин**. 18. **Триптофан**. 19. **Фенилаланин**. 20. **Цистеин**.

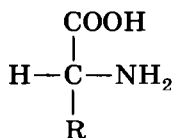
Таблица 20.7

Элемент	Обезвоженный (мертвый) белок	Живой белок (коллоидный раствор в воде)
Углерод	50—54,4	38 ± 6
Кислород	21,5—23,5	27 ± 4
Азот	15—17	16 ± 3
Водород	6,5—7,3	13 ± 2
Сера, фосфор, йод, железо, кремний и др. элементы	0,3—4,8	6 – (2—5)

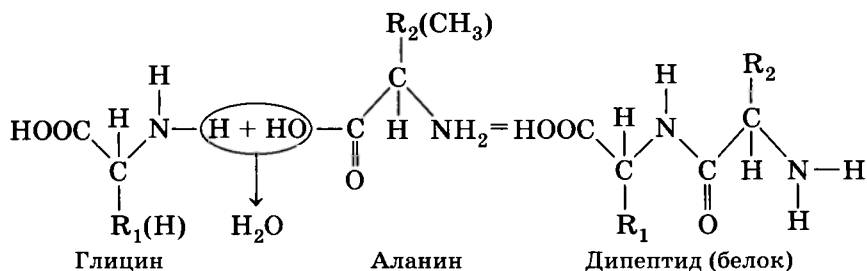
Самые важные аминокислоты выделены жирным шрифтом. Общими свойствами всех аминокислот являются:

- наличие карбоксильной группы — HOOC с кислотными свойствами;
- наличие аминогруппы — NH_2 со щелочными свойствами, которая чаще всего «крепится» ко второму, т. е. к следующему за карбоксильным, атому углерода (α -положение), но в редких случаях может находиться в соединении с третьим (β -положение), четвертым (γ -положение) и т. д. атомом углерода (в белках такие аминокислоты, как правило, не встречаются);
- наличие остатка R_i , который в простейшем случае представляет собой атом водорода, а в более сложном случае может быть циклической структурой, содержащей до 20 атомов углерода.

Суммарная формула любой аминокислоты имеет, таким образом, следующий вид:



За счет взаимодействия между собой карбоксильной и аминогрупп выделяется молекула воды, а две аминокислоты объединяются в новую аминокислоту, образовав так называемую **пептидную связь**:



Таким образом, **белок** — это биологический полимер, образованный из аминокислот с помощью пептидных связей и именуемый полипептидом. Причиной образования пептидных

связей выступают кислотная и щелочная группы аминокислот. Полипептидные цепи содержат от 100 до 30 000 звеньев (аминокислотных остатков), а их атомный вес может достигать до 5 000 000. *Эти полиаминокислоты, названные макромолекулами, и есть белки.* Если даже взять всего 100 различных звеньев, составленных из 20 аминокислот, то и тогда получилось бы 20^{100} или 10^{130} белков, т. е. величина, *в триллион раз превышающая число атомов во всей Вселенной!* Иначе говоря, возможностей и вариантов для технологии построения белковых живых существ практически бесконечное множество. Остается найти действующие ограничения. Пока что в виде гипотезы можно предположить, что *этим ограничениями могут быть экоматермические ФКС.*

20.7.6. Факторы пространственной стабилизации белков. Архитектура белков, а это могут быть цепи, спирали, клубки и самые разнообразные сочетания этих форм, обусловлены как водородными связями, так и электростатическим взаимодействием «торчащих наружу» аминокислотных остатков, конечно, при неизменном участии воды, обволакивающей гидрофобную белковую молекулу. Разумеется, все определяет энергетическое (а более точно — термодинамическое) состояние такой молекулы, но беда в том, что термодинамика еще не достигла того уровня, чтобы рассчитывать, а потом и создавать живые белки. Как и при скручивании двух жгутов резины, в белковых молекулах могут возникнуть вторичные, третичные и даже четвертичные структуры, которые укорачивают спиральную молекулу. Строительство и пространственная форма белка определяются взаимодействием первичных белков, один из которых носит название *фермента*, а другой — *субстрата*.

В 1926 г. было открыто важное свойство чистых белков — их способность кристаллизоваться. Известно, что кристаллы позволяют изучать их пространственную структуру (положение атомов в молекуле) с помощью рентгеноструктурного анализа дифракционной картины. Длина волны рентгеновского излучения весьма мала — $0,7\text{--}2\text{\AA}$, поэтому разрешение получается довольно высоким. Таким образом, поместив смесь белков в центрифугу, отсортировав их с ее помощью по плотностям, для

того чтобы затем превратить в кристаллическое состояние чистый препарат исследуемого белка, из которого, не нарушая контактов белка с водой или другим растворителем, изготавливается объект исследования. Для этого кристаллик белка запаивают в стеклянный капилляр. При этом во внутренние пустоты белка, заполненные растворителем, внедряют тяжелые атомы, например, ртути. Рентгеноструктурный анализ — метод довольно трудоемкий и дорогой. Эксперимент может продолжаться несколько суток. При этом белок должен сохранять свою целостность. По отношению к направлению рентгеновских лучей препарат поворачивается разными сторонами с помощью высокоточного координатного устройства. Тяжелые атомы (ртути) и атомы, входящие в структуру белка, по-разному рассеивают рентгеновское излучение, приводя к созданию на экране за счет интерференции сложной дифракционной картины, которая затем исследуется с помощью трехмерного гармонического анализа Фурье. Поскольку разные участки белков по-своему взаимодействуют с тяжелыми атомами, и присоединение последних имеет неравномерный характер, путем кропотливых расчетов и разнообразных перепроверок удается локализовать местоположение в белке всех атомов, т. е. определить состав и структуру белка, для чего исследуется до 10 000 рентгеновских дифракционных фотографий каждого белка.

Синтез белков — это не просто образование полипептидных связей между аминокислотами, о чем говорилось ранее. Главная особенность этого процесса состоит в том, что синтез белка происходит не хаотически, а при четком соблюдении очередности присоединения аминокислот.

Биосинтез белков происходит на клеточных органеллах — рибосомах с обязательным участием «матрицы», содержащей линейный генетический код (тест). В роли такой матрицы выступает РНК, которая, в свою очередь, является как бы негативной (обратной в отношении комплиментарных пар аминокислотных остатков) копией ДНК. Таким образом, ДНК хранит генетическую информацию о живом организме, а РНК является как бы фотографическим негативом, на котором воспроизводится комплиментарное отображение этой информации, используемое, в частности, для обеспечения последовательности аминокислот при синтезе белков организма.

20.7.7. Миоглобин и гемоглобин.

Миоглобин — первый белок, пространственная структура которого стала известна благодаря рентгеноструктурному анализу довольно подробно (рис. 20.10). Этот белок растворим в воде. Его молекулярная масса равна 17 000, а молекула представляет собой единую полипептидную цепь, содержащую 153 аминокислотных остатка и так называемый *гем*, в центре которого находится атом железа, окрашивающий белок в красный цвет благодаря тому, что он способен присоединять к себе атом кислорода O_2 . Миоглобин содержится в мышечных клетках. Его особенно много в мышцах морских животных, благодаря чему, не имея жабер, они могут долго находиться под водой.

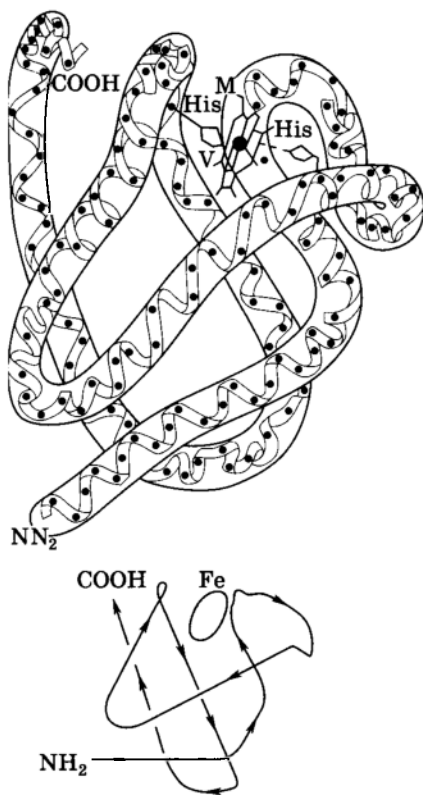


Рис. 20.10

Гемоглобин — такой же *транспортный белок*, как и миоглобин. Он переносит молекулярный кислород от легких к тканям. По молекулярной массе он превосходит миоглобин в четыре раза. Его молекула состоит не из одной, а из четырех полипептидных цепей, причем (попарно) двух разных сортов (α -цепей и β -цепей, характеризующихся специфической архитектурой и структурой водородных связей). Кроме того, α -цепи содержат 141 аминокислотный остаток, а β -цепи — 146 остатков. Гемоглобин содержится в очень высокой концентрации в эритроцитах, т. е. в красных кровяных клетках. В одном литре крови находится 0,16 кг гемоглобина. Главное отличие гемоглобина от *миоглобина* состоит в более слабом

сродстве кислорода к гемам, иначе кислород не оставался бы в тканях, а возвращался бы вновь в легкие.

В целом следует отметить, что на сегодняшний день изучено большое количество миоглобинов и гемоглобинов, выделенных из разных млекопитающих, рыб, насекомых, червей. Оказалось, что их пространственная структура — даже у растительного гемоглобина (леггемоглобина) корневых клубеньков бобовых растений — примерно одинакова, а различия касаются лишь незначительных изменений остова полипептидной цепи и боковых групп.

На примере миоглобина и гемоглобина, а также ряда других белков было установлено, что молекулы этих белков представляют собой весьма сложные пространственные конструкции строго определенной конфигурации, которая стабильно воспроизводится в разных условиях. Что же касается мелких особенностей в положении отдельных атомов, то они не превышают, как правило, долей ангстрема.

Исходя из общих термодинамических принципов, естественно предположить, что каждая конкретная форма белка является энергетически обоснованной. Однако конкретные расчеты энергетических состояний показали, что для каждого белка имеется большое количество локальных энергетических минимумов. Причем их так много, что хаотический перебор всех возможных форм для достижения глобального энергетического минимума потребовал бы времени значительно большего, чем это происходит при натурной самоорганизации белка (при свертывании полипептидной цепи в белок живой клетки). Поэтому было сделано предположение, что природный процесс самоорганизации проходит поэтапно: сначала формируются энергетически устойчивые блоки, затем эти блоки образуют, сами по себе не изменяясь, структуры более высокого порядка, реализуя при этом наиболее простые топологии укладки полипептидной цепи. Все это похоже на крупноблочное строительство домов.

Для обмена информацией о строении белков был организован *Международный банк белковых данных* (Protein Data Bank).

Ремонт распавшегося (денатурированного) белка также относится к технологическим процессам в жизни организмов. Долгое время *процесс денатурации*, т. е. нарушения характерной для каждого белка пространственной формы полипеп-

тидной цепи и потери биологической активности, под влиянием изменения температуры, кислотности (рН), ионной силы раствора и т. д. считался необратимым, но потом, начиная с опытов К. Анфинсена и особенно Дж. Мармура и П. Доти (1961) над ДНК, это мнение было опровергнуто. Чем сложнее организм, тем труднее идет (даже при оптимально подобранных температурных и временных условиях нагрева — охлаждения) *ренатурация* белков. До сих пор не удалось ренатурировать ДНК высших организмов.

Открытие ренатурации ДНК означает, что получена принципиальная возможность расплетения спиралей ДНК двух разнородных организмов, их перемешивания и затем создания за счет ренатурации организма с совершенно новыми биологическими свойствами.

20.7.8. Работа биологических мембран. Биологическая мембрана не менее важный элемент жизни, чем белок. Она сохраняет целостность и контролируемую изолированность содержимого клетки от внешней среды. Целый ряд клеточных оргanelл, таких, как ядро, митохондрии и т. д., также отделяются от цитоплазмы клетки с помощью мембран. Мембраны формируются из полярных липидов, содержащих полярную головку (как правило, фосфатная группа, соединенная с молекулой спирта эфирной связью), и одного, а чаще двух длинных гидрофобных хвостов (см. рис. 20.8). Полярные липиды образуют двойной слой с хвостами, направленными навстречу друг другу (см. рис. 20.9), внутри, на поверхности и поперек которого (пронизывая мембрану насквозь) размещаются так называемые *транспортные белки*. Во внутренние мембраны митохондрии встроены белки *окислительного фосфорилирования* — преобразования энергии окисления пищевых продуктов в химическую энергию АТФ (*аденозинтрифосфата*).

Общая площадь всех биологических мембран в организме одного человека составляет примерно квадратный километр, а их общая масса равна примерно 1 кг. Толщина мембран составляет 3—10 нм, их электрическое сопротивление равно примерно $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$, а электрическая емкость $0,005 \text{ Ф/м}^2$. Мембрана — это своего рода биологический конденсатор, прокладка которого — плотно упакованные липиды — имеет ди-

электрическую постоянную $\epsilon = 2$. Таким образом, электростатическая энергия, приходящаяся на 1 м^2 мембраны, может составить величину

$$E = \frac{C\varphi^2}{2} = 0,5 \cdot 0,005 \cdot 0,01 = 0,00025 \text{ Дж/м}^2, \quad (20.81)$$

поскольку $\varphi = 0,1 \text{ В}$, но может доходить и до $0,25 \text{ В}$. Градиент или напряженность электрического поля в мембране очень высока и составляет 10^7 В/м . Таким образом, биологическая мембрана по своим электростатическим свойствам близка к полиэтилену, у которого напряженность пробоя равна $4 \cdot 10^7 \text{ В/м}$ (у мембран примерно $3 \cdot 10^7 \text{ В/м}$), а $\epsilon = 2,4$. Самой высокой диэлектрической проницаемостью обладает ДНК ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^5$), что выше, чем у специально созданной высоковольтной керамики ВК-5 ($\epsilon = 10^5$). Не случайно митохондриальные ДНК принимают активное участие в энергетике клеток.

Большое значение в жизненных процессах имеет *вязкость липидного слоя мембран*. В норме она примерно такая же, как и вязкость подсолнечного масла $\eta = 30\text{—}100 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, в то время как при патологии она сильно изменяется: *уменьшается при росте раковых опухолей и увеличивается при старении организма*.

Комплексная проницаемость мембран (прохождение через нее ионов металлов, неорганических веществ, воды, ферментов и т. д.) продолжает изучаться неравновесной термодинамикой, однако наличие многих каналов переноса (поры, разные встроенные белки, белки-переносчики и т. д.) этот процесс сильно затрудняет.

20.7.9. Перекодировка. Проблема искусственной перекодировки генома связана с возможностью излечения генных заболеваний, о которых говорилось ранее, а также с возможностью воздействия на опухолевые клетки.

Поскольку информационный текст генома, состоящий из очень длинной цепочки триггеров-аминокислот, не содержит ни запятых, ни точек, ни каких-либо других знаков препинания (по крайней мере по современным представлениям), остается единственный способ перекодировки — изменение начала считывания текста.

20.7.10. Консерватизм и изменчивость пространственной структуры. В современной живой природе, по оценкам специалистов, существует около 10^{11} различных по составу и структуре стабильных белков, образовавшихся за 3,3 млрд лет развития земной жизни. В то же время изучение пространственной структуры белков, по сути дела, еще только начинается — количество изученных белков не превышает, по-видимому, 500 наименований. Стабильность пространственной укладки огромных полипептидных цепей, а они исследуются в разных местах и разными методами, вызывает удивление. Даже близкие белки, например гемоглобин человека, лошади и дождевого червя, имеют свои характерные структуры, причем одни и те же в характерных для них функциональных состояниях, например в *состоянии оксигенации* (насыщения кислородом).

В процессе функционирования белков изменяются их структуры, причем замечено, что эти изменения происходят главным образом на поверхности клубка в виде появляющихся петель и других элементов, размеры которых доходят до $7\text{--}10\text{ \AA}$, в то время как внутренние изменения в гидрофобных ядрах клубков не превышают $0,2\text{ \AA}$. Оказалось, что огромное значение в жизни и функционировании белков имеют неравновесные и флуктуационные явления. Именно благодаря флуктуациям (колебаниям) структуры миоглобина молекула кислорода «пробирается» к атому железа.

К сожалению, термодинамические методы исследования структуры белков применяются пока что только при их рентгеноструктурном анализе, когда их структура явно зависит от температуры.

20.7.11. Работа мышц. Механическая работа ряда органов человека, как это было видно на примерах сердца и желудка, обеспечивается мышечной системой. В основе работы всех мышц организма, как *гладких мышц кишечника и сосудов*, так и всех остальных — так называемых *поперечно-полосатых мышц*, лежит один и тот же принцип растяжения и укорочения особых групп мышечных клеток-волокон диаметром $20\text{--}80\text{ мкм}$ и длиной от 300 мкм до нескольких санти-

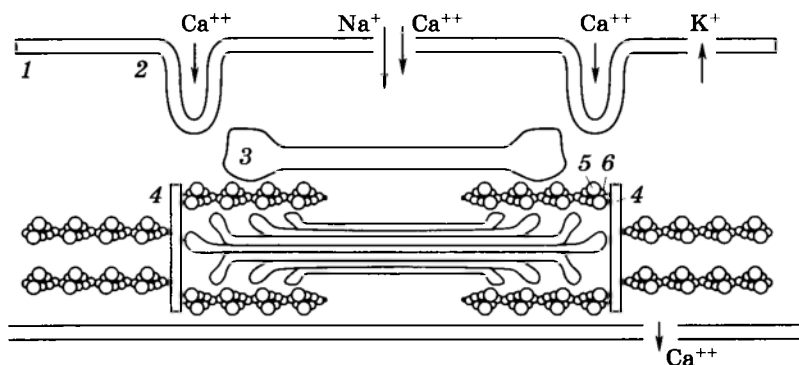


Рис. 20.11

метров. Клетка-волокно (рис. 20.11), кроме обычного клеточного набора органелл (ядра, митохондрий, рибосом, аппарата Гольджи и т. д.), имеет четко выраженный *сократительный аппарат*, состоящий из тысячи и более параллельных *миофибрилл* (3) диаметром 1—2 мкм и длиной в сотни микрон, а также других специфических органелл: *саркоплазматического ретикулума* и *T-системы* (системы поперечных трубочек (2), направленных от плазматической мембраны (1), окружающей клетку, внутрь этой клетки и обеспечивающих доставку туда ионов кальция, возбуждающих сократительный механизм, подробно рассматриваемый в курсах биофизики). Сокращение миофибриллы вызывается действием четырех белков: актина, тропонина, трипомиезина и миозина. При этом толстые нити (толщина 12 нм и длина 1,5 мкм) образуются из пучка молекул миозина (6), имеющих на обоих концах головки, которые равномерно распределены в пучке с интервалом 14,5 нм в виде ершика для мытья бутылок. С помощью этих «ершиков», которые соприкасаются с расположенными параллельно нитям миозина молекулами актина (5), и происходит сокращение мышцы. Элементарный сократительный аппарат называется *саркомером*. Он представляет собой два диска (4), к которым прикреплены мономеры актина с встроенными (через каждые 40 нм) молекулами тропонина и закрученными в виде двойной спирали вокруг прочных нитей мономера трипомиезина. Толстые пучки миозиновых нитей и тон-

кие спирали актина образуют гексагональную структуру, в которой каждый пучок миофибриллярных нитей располагается внутри трубочки из шести тонких актиновых нитей и скользит в ней подобно сердечнику в соленоиде, но под действием не магнитных, а электростатических сил взаимодействия активированных ионами кальция молекул тропонина.

Энергия, которую использует мышечная клетка при одном сокращении, — это энергия гидролиза одной молекулы АТФ. Максимальная сила, развиваемая всей мышцей, может достигать одной тонны!

Термодинамического анализа мышечного цикла пока не предложено. Более того, в учебниках биофизики даже такой типично термодинамический параметр, как температура, отнесен к механической (?) характеристике. А между тем мышцы — это не только генераторы силового воздействия и генераторы работы, но и генераторы тепла, возникающего при сокращении, при холодной дрожи, при нетоническом термогенезе.

20.8. Термодинамические проблемы информатики организма

20.8.1. Органы чувств, мозг, наследственность, информатика по Шеннону. К информационной системе человека относятся органы чувств, нервные волокна, головной, спинной и костный мозг, половые органы — в сумме примерно 6% от массы тела. Наследственная информация «записывается» на ДНК и передается с помощью половых клеток. Загадкой сегодняшнего дня является конструкция мозга не только человека, но и мельчайших существ (насекомых, паукообразных).

Информационные характеристики пяти органов чувств человека приведены в табл. 20.8.

Работа Клода Шеннона по теории связи (1948) выявила ценность второго начала термодинамики как теоретической базы *теории информации*. В дальнейшем оказалось, что его идеи применимы не только к количественному описанию методов передачи информации между двумя абонентами, но и для любых информационных процессов.

Таблица 20.8

Органы чувств	Раздражитель	Местонахождение	Число рецепторов	Число нервных путей	Поток передаваемой информации
Зрения	Электромагнитные волны 375—760 нм	Глаз (ретина)	10^7 колбочек (день), 10^8 палочек (ночь)	$10^6—2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$ бит/с
Слуха	Звуковые волны 16—16 000 Гц	Ухо (базиллярная мембрана)	До $3 \cdot 10^4$ чувствительных элементов	$10^4—3 \cdot 10^4$	$(2—5) \cdot 10^4$ бит/с
Осязания	Механическое и тепловое воздействие на кожу	Кожный покров	$5 \cdot 10^5$ механических, 10^4 тепла, 10^5 холода	10^4	$2 \cdot 10^5$ бит/с по осязанию, $2 \cdot 10^3$ бит/с по теплу и холоду
Обоняния	Химическое воздействие на слизистую носа	Полость носа	10^7	$2 \cdot 10^3$	$10—100$ бит/с
Вкуса	Химическое воздействие на слизистую рта	Полость рта, язык	10^7	$2 \cdot 10^3$	10 бит/с

Последнее утверждение было убедительно доказано Леоном Бриллюэном в 1953 г. В 1957 г. преподаватель Стенфордского университета Э. Джейнс показал в одной из своих статей, что методами К. Шеннона можно воспроизвести *все результаты* не только основ классической термодинамики, но и результаты Д. Гиббса по термодинамике статистической. Эта идея была обобщена американским профессором М. Трайбусом в статье «Теория информации — основа термостатики и термодинамики» (Appl. J. Mech. 1961. V. 28, ser. E, № 3), переработанная впоследствии в монографию. Согласно гипотезе Г. Хакена (1988) «информация» К. Шеннона играет в нелинейных неравновесных системах ту же роль, что и энтропия Клаузиуса в системах, находящихся в тепловом равновесии. Более того, Хакен предполагает, что «информация» является *причиной протекания процессов*.

Единица измерения информации *бит* происходит от английских слов binary digit — двоичное число. С помощью m бит (m двоичных чисел) можно выбрать единственное сообщение из 2^m возможных. А для опознания одного сообщения из N возможных потребуется $\lg N$. Здесь $\lg$ — логарифм при основании 2, связанный с десятичным логарифмом соотношением

$$\lg N = 3,32 \lg N. \quad (20.82)$$

Например, для выбора одного сообщения из $N = 100$ необходима информация в количестве $\lg 100 = 3,32 \lg 100 = 3,32 \cdot 2 = 6,64 = 7$ бит, т. е. полученный результат округляется до ближайшего большего целого числа. Так, экран из 100 ячеек, закрашиваемых в белый или черный цвет, может передать 100 бит информации или $2^{100} \approx 10^{30}$ различных изображений и только одно из них соответствует картине «Черный квадрат» Казимира Малевича. Количество информации I_i бит для события X_i из N событий $X_1, \dots, X_N$, вероятность наступления которых $p(X_1), \dots, p(X_n)$ при $p(X) > 0$ и $\sum_{i=1}^N p(X_i) = 1$, определяется соотношением

$$I_i = \lg \frac{1}{p(X_i)}, \quad (20.83)$$

в то время как самой *информацией* (Хакен) или *энтропией* (Р. Клаузиус, Л. Больцман, К. Шеннон) или даже *калибром*

(Э. Джейнс) называется *среднее количество информации* H бит некоторого множества из N событий X_i ($i = 1, 2, \dots, N$), вероятность наступления которых $p(X_i)$ представляет собой *математическое ожидание (взвешенное среднее)* значения количества информации отдельного события:

$$H = \sum_{i=1}^N p(X_i) I_i = \sum_{i=1}^N p(X_i) \lg \frac{1}{p(X_i)}. \quad (20.84)$$

Пропускная способность информационного канала была установлена Шенноном. Зная ширину полосы пропускания B , мощность сигнала P_c и мощность помех P_n , можно определить пропускную способность:

$$C = B \lg (P_c - P_n) / P_n. \quad (20.85)$$

Так, для телефонного канала ($B = 3100$ Гц) и отношения сигнал-шум $P_c/P_n = 10^5$ получаем

$$C_T = 3100 \lg 10^5 \approx 5 \cdot 10^5 \text{ бит/с},$$

а для телевидения с таким же отношением сигнал—шум при $B = 5 \cdot 10^6$ Гц будем иметь $C_{TV} = 8,3 \cdot 10^7$ бит/с. Информация может передаваться как в аналоговом коде, т. е. непрерывно, так и в дискретном (цифры, буквы). *Каждая цифра и каждая буква большинства европейских алфавитов несут информацию, равную восьми битам (одному байту).*

20.8.2. Мозг и ЭВМ. Мозг человека нередко сравнивают с электронной вычислительной машиной (табл. 20.9). Существует предположение, что у некоторых уникальных людей, например у тех, кто умеет быстро и безошибочно совершать сложные математические операции, операция в мозгу обрабатывается в цифровых кодах, а не в аналоговых. Заметим, что понятие «*информатика*» включает все действия нашего сознания (прием, обработку, накопление, создание и выдачу информации). Особым, до конца не решенным вопросом, является определение помех P_n . Это могут быть и обычные сбои в информационных процессах, и тепловые шумы в мозговых структурах, а также такие виды информации, как религия, сказки, мифы, сюрреализм, поп-музыка и авангардизм в искусстве, «безумные» теории в науке, обманная реклама в торговле, сон, видения и др.

Человеческий мозг (рис. 20.12) считают главным фактором превосходства человека над другими представителями биологического мира. Функциональные способности мозга зависят от количества размещенных в нем *нейронов* («думающих» клеток). В последние дни внутриутробного развития число нейронов в мозгу человека увеличивается со скоростью 250 тыс./мин. После нормальных родов генерация нейронов практически прекращается, а их общее количество составляет примерно 100 млрд. Как утверждает бразильская исследовательница человеческого мозга Сусана Эркулану Озел, среднее количество нейронов у мужчин составляет $2,3 \cdot 10^{10}$, а у женщин — $1,8 \cdot 10^{10}$. Установлено, что преждевременные роды (масса жизнеспособ-

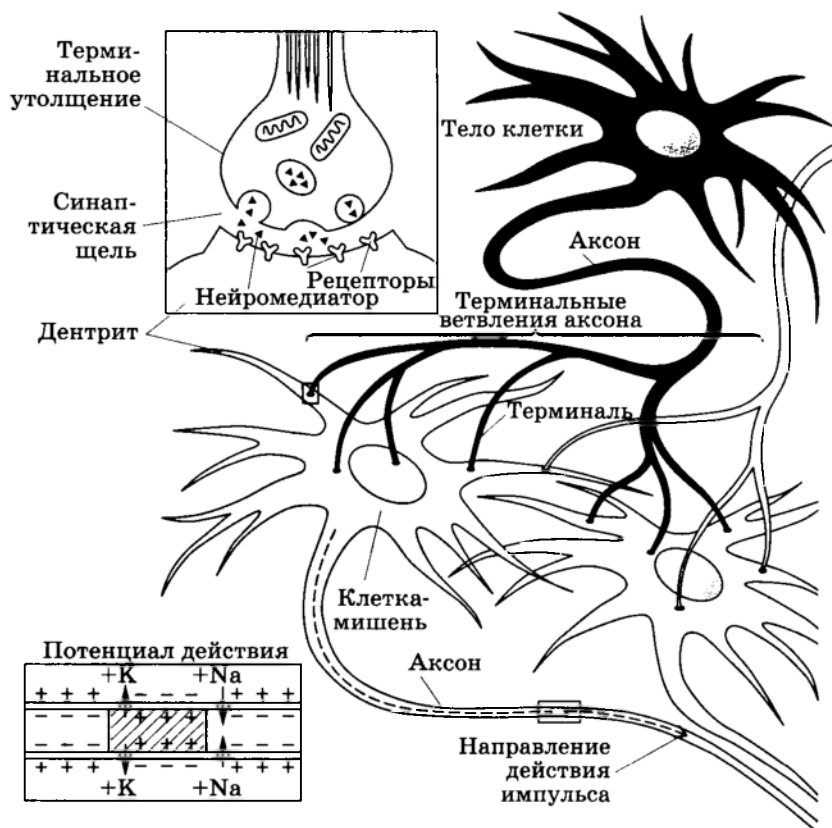


Рис. 20.12

ного плода может составлять всего 0,5 кг вместо нормы 2—4 кг) происходят при существенно меньшем числе нейронов. В таком мозгу нейроны могут генерироваться и после родов, поэтому современная наука пытается найти экспериментально эти самые «*новые нейроны*». И наоборот, поздние роды (без особой патологии) могут дать увеличение числа нейронов. В первом случае жизнеспособность организма понижена, и он требует повышенного ухода. Во втором, наоборот, жизнеспособность может быть повышена и ребенок начинает себя «помнить» с 1—1,5 лет, вместо нормы 2—2,5 года. Считается, что вся структура мозга развилась из системы обоняния, которая превалирует у всех стоящих на более низкой ступени развития организмов — особенно у насекомых. Работа мозга исследуется давно, но пока без применения термодинамических методов. Известно, что *возбуждающий сигнал*, полученный *нейроном*, генерирует в нем *потенциал действия* — кратковременную самоограничивающуюся инверсию разности зарядов внутренней и внешней поверхности цилиндрической клеточной мембраны *аксона*. Это и есть *нервный импульс*, распространяющийся вдоль аксона и через его разветвления особыми контактными структурами — *синапсами*, передающийся другим нейронам. Передача сигналов происходит от терминальных утолщений аксонных окончаний, выбрасывающих химические молекулы *нейромедиаторов*, которые диффундируют через *синаптическую щель* и попадают на *рецепторы клеток-мишеней*. В результате мембраны нейронов-мишеней становятся локально проницаемыми для ионов натрия и в них при *достаточной концентрации этих ионов* также вырабатываются потенциалы действия. При этом внутренняя поверхность цилиндрической мембраны аксона, заряженная отрицательно в состоянии покоя, приобретает на короткое время положительный заряд, который перемещается к окончаниям аксона. Из клетки в это время выходят ионы калия, восстанавливая исходное распределение зарядов.

В табл. 20.9 приведены характеристики мозга среднестатистического человека и наиболее распространенных ЭВМ.

Общеизвестный генетический факт, что нейроны не могут размножаться и восстанавливаться (в самые последние годы это воззрение подвергается сомнению), приводит к тому, что

Таблица 20.9

Характеристика	ЭВМ	Мозг человека
Тип элементов	Транзисторы	Нейроны
Количество элементов	До 10^7	До 10^{12}
Размеры элементов	10^{-7} см ²	10^{-8} — 10^{-5} см ³
Потребляемая одним элементом электрическая мощность	10^{-7} Вт	10^{-10} Вт
Тип памяти	Электростатика	Химические изменения в синапсах
Емкость памяти	До 10^{11} бит	До 10^{13} бит
Время срабатывания	10^{-8} с	10^{-2} — 10 с
Быстродействие (скорость переработки информации)	До 10^{10} бит/с	Неосознанно до 10^9 бит/с Осознанно до 10^2 бит/с

человеческий организм приобретает стабильный набор навыков, знаний, управляющих потоком информации. Размеры нейронов у различных животных различны. Грубо говоря, они пропорциональны размерам тела. Вот почему человек, мозг которого равен по массе всего 1,5—2 кг, «умнее» слона (масса мозга 5 кг) и даже кита с его «огромным» мозгом в 10 кг! Здесь важно другое: мозг человека — это 1/40 от массы его тела, мозг слона 1/500, а мозг кита — 1/40 000 его часть! Известно, что женский мозг примерно на 0,15 кг легче мужского, но относительно массы тела эквивалентность сохраняется.

Интересное свойство всех нейронов (а их несколько типов в зависимости от местоположения в мозгу и выполняемых функций) — *неподверженность их раковым заболеваниям*. Пространство между нейронами заполняют *глиальные* клетки, выполняющие различные вспомогательные функции, в том числе и защитные. Эти клетки размножаются и умирают на протя-

жении всей жизни человека. Число глиальных клеток примерно на порядок больше, чем нейронов. Процесс самоорганизации мозга человека пока в достаточной степени не изучен, но имеется огромное количество экспериментальных фактов (анализ препаратов на различных стадиях жизненного цикла, энцефалограммы, компьютерные томограммы и т. д.), представляющих интерес для термодинамического анализа и сравнения с другими процессами самоорганизации в условиях, очень далеких от равновесия. Существуют и математико-термодинамические теории, вроде *теории стохастической паутины*, а также интересные математические эксперименты по самоорганизации структур.

При эмбриональном развитии из скопления клеток формируется *нервная трубка*, из которой потом образуются слои и группы клеток, развивающиеся в структуры зрелого мозга. При этом у каждого будущего нейрона формируется один длинный отросток — аксон, длина которого может достигать десятков сантиметров, и множество коротких *дендритов*. Как правило, аксон передает информацию, а дендрит принимает. Почему растут аксон и дендриты, как они находят конечные точки своего роста, пока не очень ясно. Скорее всего, они, следуя *генетической детерминации*, пользуются неким химическим следом. Достигнув места назначения, кончик аксона разветвляется, причем каждая веточка завершается *терминалью* в форме луковицы. Терминали образуют *синаптические контакты* с дендритами или другими местами клетки-мишени для передачи сигналов. Иногда аксон замыкается и на свой собственный нейрон. Благодаря конечным разветвлениям каждый аксон может одновременно передавать сигналы нескольким клеткам, принимающим сигналы и от других аксонов. Эти сигналы передаются *нейромедиаторами* — *ионами калия*, которые диффундируют через синаптический контакт и *концентрация* которых в клетке либо приводит к *формированию потенциала действия*, либо к *торможению нейронов*.

В основе *обучения* так же, как и при *развитии мозга*, лежит *образование, или увеличение эффективности одних синаптических связей, и ослабление, или устранение, других*, в результате чего *мозг приобретает сложную самоорганизующуюся и самообучающуюся индивидуальную для каждого организма структуру*, в которой, как и в дру-

гих биологических структурах (сердце, желудочно-кишечный тракт, мочевой пузырь и др.), могут распространяться *автоволны*, охватывающие нервные (или нервно-мышечные) области органа. При покое нейрона мозга разность потенциалов на мембране аксона составляет 0,08 В, а при возбуждении — около 0,04 В. Нервный импульс распространяется благодаря тому, что в каждой клетке возбудимой *трубчатой мембраны* возникает неравновесная концентрация ионов *калия и натрия*. В настоящее время изучены четыре типа *простых автоволн*: концентрические (*пейсмекеры*), спиральные (*ревербераторы*), ячеистые (*бенаровские*) и *пространственные вихри*.

В процессе старения человек теряет нейроны со скоростью 85 000 нейронов в день, так что между 20 и 90 годами теряется примерно 10% нейронов. Особенно страшна потеря нейронов в небольших специализированных участках мозга, отвечающих за жизненно важные функции организма. Космонавты, долгое время находящиеся на орбите, могут потерять 10% нейронов мгновенно, если через их мозг пролетит крупная высокоэнергетическая частица. При этом они наблюдают вспышку света с яркими цветовыми тонами. Мелкие космические частицы тоже разрушают мозг, но космонавты это явление воспринимают, как небольшие светлые искорки перед глазами. У других людей разрушение нейронов также воспринимается в виде «искр перед глазами», но происходит это, как правило, в преклонном возрасте.

20.8.3. Информационное бессмертие. Достигнутые в последние годы успехи в *клонировании* сложных биологических организмов позволяют считать решенной задачу их *информационного бессмертия*. Вся структура и все параметры организма, определяемые ДНК (в переводе на привычное нам книжное описание только одна молекула ДНК человека по информативности соответствует примерно 50 томам Большой советской энциклопедии), полностью передаются *организму-клону*. Естественно, что рост этого нового организма, зависящий от факторов внешней среды (перенесенные болезни, например), и его образование, а также приобретение навыков в новых условиях (метро или авиация, моды на одежду и прически и т. д.) внесут свои коррективы...

Церковь и правительства ряда государств мира запретили опыты по клонированию человека, но процесс научного поиска остановить невозможно и клонирование «запасного» человека «на детали» для сохранения жизни некоторых особо ценных людей (из-за отсутствия *биологического отторжения органов*) будет неизбежным.

20.8.4. Движение рук. До сих пор идут споры о так называемом феномене левшей, например о тульском Левше, подковавшем «аглицкую» блоху. Как бы в ответ англичане выпустили целый сборник знаменитых левшей, начинающийся с римского императора Тиберия и заканчивающийся Чарли Чаплиным. Левшами были Жанна д'Арк, Леонардо да Винчи, Микеланджело, Александр Македонский, Юлий Цезарь, бывший президент США Билл Клинтон и др. Феномен связывают с особенностями головного мозга, который у человека, в отличие от многих животных, имеет разные функции для левого и правого полушарий, но тонкости феномена левшей пока не изучены. У людей наблюдается только 10% левшей, в то время как, например, у мышей их 50 на 50%.

Экспериментальные исследования *коэффициента интеллекта* (КИ) у учащихся школ и студентов отличий у правшей и левшей не выявили. И тем не менее ряд специалистов (итальянский криминалист и психиатр Чезаре Амброзо в 1812 г., немецкий военный врач Е. Шриер в 1911 г., английский исследователь В. Гордон в 1920 г.) писали, что феномен левши является нежелательным с социальной точки зрения отклонением от нормы.

Регуляторные функции мозга человека обеспечивают согласованное движение рук, имеющих огромное количество степеней свободы. В соответствии с ФКС и экоматермикой на это тратится около 13% объема мозга, в то время как на обеспечение информационных потоков затрачивается только 6% (работа органов чувств и мимика лица). К старости количество нейронов уменьшается, поэтому и чувства притупляются, и мимика лица исчезает, и с другими регуляторными функциями не все обстоит благополучно (в первую очередь — с регулированием энергетических, транспортных и защитных, включая иммунные, функций организма).

20.8.5. Распознавание образов. По количеству ячеек памяти и быстродействию современные ЭВМ превосходили человеческий мозг. Искусственные «глаза», «уши» и другие органы чувств также намного превосходили человеческие возможности по диапазону принимаемых параметров, точности, быстродействию и т. д., но сравняться с человеческими глазами по точности и оперативности распознавания зрительных образов машина пока не в состоянии. Человеческий мозг все еще хранит многие тайны своей работы, хотя его структура довольно хорошо изучена.

20.8.6. Квантовая теория информации. Существует предположение, что человеческий мозг обрабатывает информацию не только с помощью электронов в трубчатых мембранах и обычных колебаний этих мембран, но и с помощью фононных взаимодействий (*фононы* — квантовые колебательные псевдочастицы), на много порядков увеличивая возможности мозга. Для квантовых процессов также возможна *стохастизация*, т. е. увеличение энтропии ТС. Утверждается, что фононная подсистема обычно находится вблизи термодинамического равновесия, а электронная может быть вдали от него.

Рассмотрим теперь спектр, составленный из информационных (мозговых) циклов. Как известно, нормальный человеческий мозг имеет *пять* ритмов:

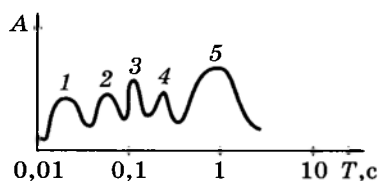


Рис. 20.13

α , β , γ , δ , θ с различными периодами. Соответствующий типичный спектр, записываемый с помощью *электроэнцефалограммы* (ЭЭГ), приведен на рис. 20.13. Для каждого ритма (цикла 1—5) может быть разработана термодинамическая диаграмма по типу двигательных циклов, но сделано это пока не было из-за слабой изученности динамики мозговых импульсов.

20.8.7. Информация о распределении параметров частиц, составляющих ТРТ. ТРТ, изучаемое термодинамикой, как уже говорилось, состоит из многих «частиц», параметры которых могут иметь различия, например по размерам, по

скорости движения, по способам влияния одной частицы на другую и т. д. Феноменологическая термодинамика рассматривает замеренные, т. е. осредненные, параметры. Математической процедурой осреднения занимается статистическая термодинамика, для которой, естественно, необходимо, чтобы была известна или хотя бы постулирована зависимость количества частиц каждого «сорта» от характерного для них параметра. Такие зависимости носят название функций или законов распределения. *Закон Гаусса*, или закон *нормального распределения* случайных величин, например роста h у количества мужчин $N(h)$, задается распределением

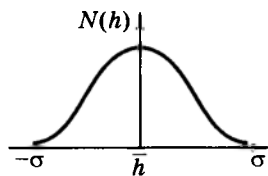


Рис. 20.14

$$N(h) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(h - \bar{h})^2}{2\sigma^2}}, \quad (20.86)$$

где $\bar{h}$ — математическое ожидание (средний рост мужчин), а σ^2 — дисперсия измеряемой величины h . График зависимости (20.86) приведен на рис. 20.14. Нормальный закон распределения применяется при статистическом анализе не только роста, но и других *антропометрических* характеристик людей, а также подобных характеристик других биологических организмов.

Закон Максвелла задает распределение частиц по скоростям в идеальном газе:

$$f(w) = n \left[\frac{m}{2\pi\kappa T} \right]^{3/2} w^2 e^{-\frac{mw^2}{2\kappa T}}, \quad (20.87)$$

где n — число частиц ТРТ; m — их масса; κ — постоянная Больцмана; T — температура; w — скорость.

Интересно, что этому закону следуют месячные доходы людей (рис. 20.15), которые зависят от знаний, умений, особенностей характера и т. д. (1 — доходы россиян, а 2 — доходы жителей США в 1993 г.). Но знания и умения людей распределены по нормальному закону, в то время как зависимость качества (эффективности) результата их деятельности от затрат труда (стоимости) — функция существенно нелинейная

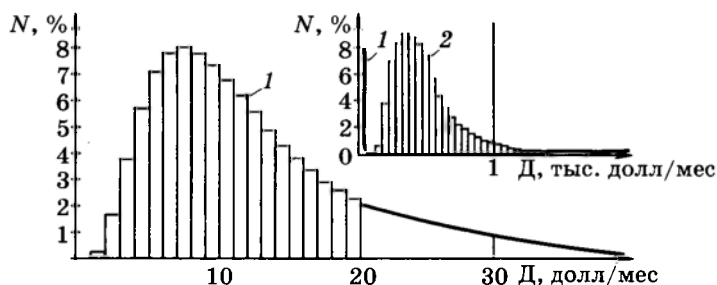


Рис. 20.15

(рис. 20.16). По-видимому, задавая экоматермические понятия «массы», «температуры» и «скорости» частиц, составляющих то или иное социальное общество, и используя статистически определенную функцию (20.87), можно найти и социальный эквивалент постоянной Больцмана.

Закон или ряд Фибоначчи состоит из чисел, в которых сумма двух предыдущих равна последующему числу:

$$0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89... \text{ и т. д.} \quad (20.88) \quad 88)$$

Замечательным свойством ряда Фибоначчи является то, что по мере увеличения чисел ряда отношение двух соседних чисел асимптотически приближается к точной пропорции *золотого сечения* ($1 : 1,618$, либо в процентах $38 : 62$) — основе красоты и гармонии как в природных (рис. 20.17), так и в антропогенных проявлениях (рис. 20.18). Правила золотого сечения были известны еще в Вавилоне и Древнем Египте. Пропорции пирамиды Хеопса, предметов из гробницы Тутанхамона, других произведений древнего искусства красноречиво об этом свидетельствуют. В научный обиход понятие *золотого сечения* ввел, по-видимому, Пифагор (VI в. до н. э.), а широкую популярность оно получило после выхода в 1202 г. труда «Книга об абак» (счет-

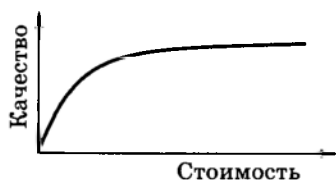


Рис. 20.16

ной доске) итальянского монаха Леонардо из Пизы, известного как сын (фи) пастуха (боначчи) или Фибоначчи. В 1509 г. вышел труд другого итальянца Луки Паччоли «Божественная пропорция» с иллюстрациями, выполненными, по предположению, самим Леонардо

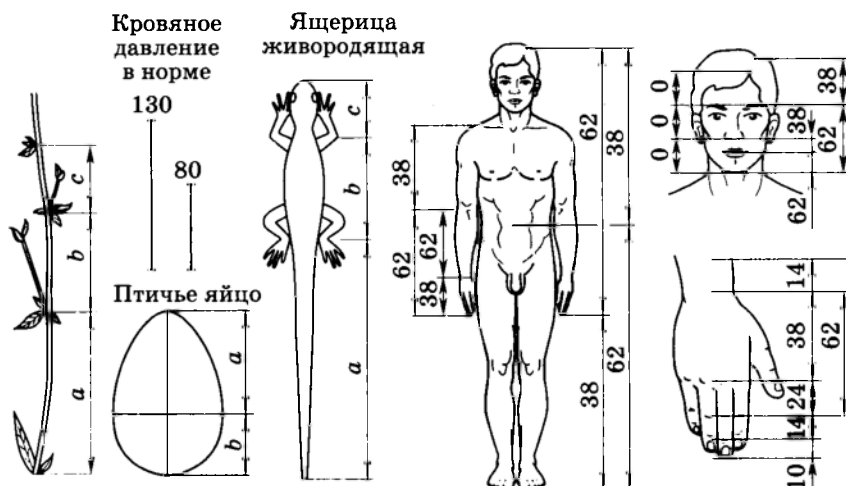


Рис. 20.17

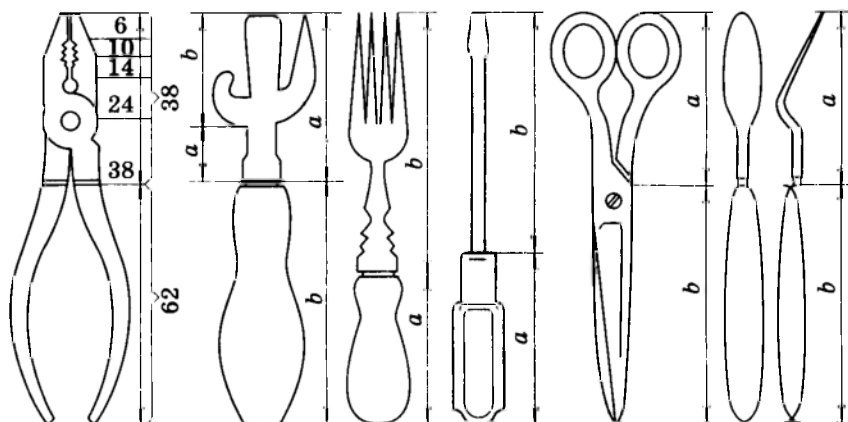


Рис. 20.18

да Винчи. Кстати, термин *золотое сечение* также принадлежит Леонардо да Винчи. Что же касается ряда Фибоначчи, то он был получен итальянским математиком в 1202 г. применительно к задаче о количестве пар кроликов, которые в течение одного года должны родиться от одной родительской пары. У него получилось, что в каждом последующем месяце после второго число пар кроликов в точности следует цифровому ряду, носящему теперь его имя.

20.8.8. Информация о структурном подобии организмов. Можно предположить, что ДНК является самым элементарным живым организмом. Функциональные участки нуклеотидной последовательности ДНК (рис. 20.19) называются *генами*. Вся совокупность генов образует *геном*.

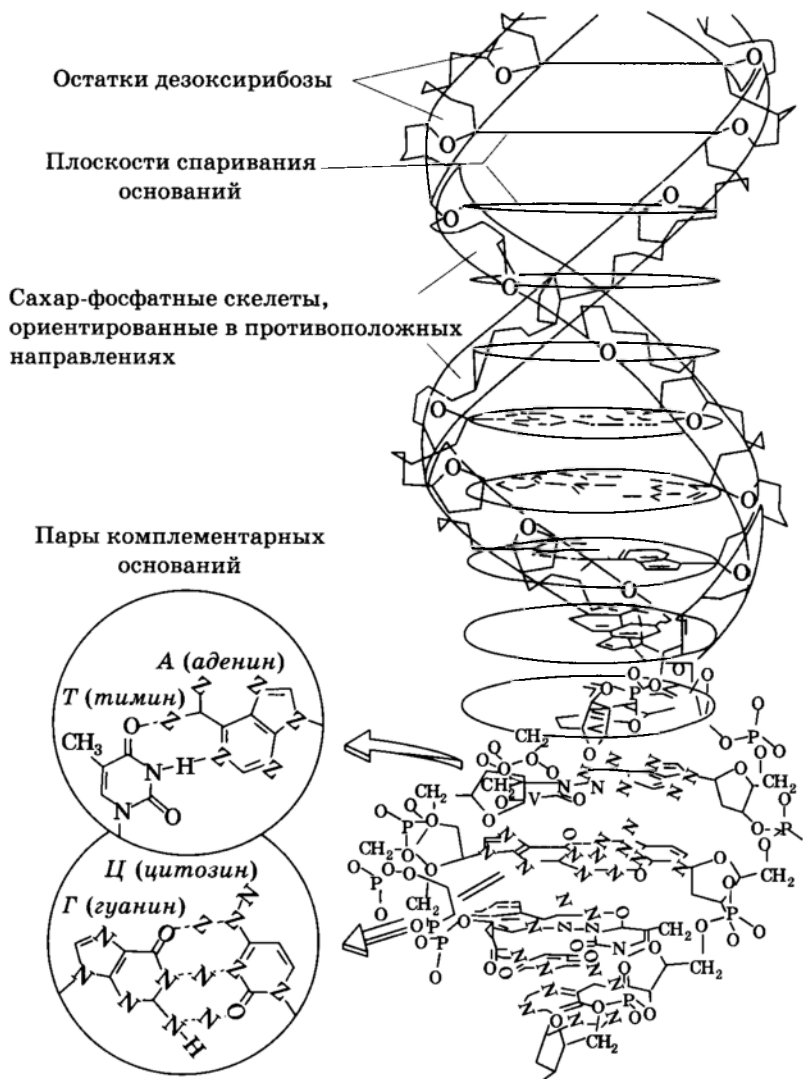


Рис. 20.19

Именно геном содержит в себе и передает по наследству из поколения в поколение всю информацию об организме и определяет все его потенциальные свойства. Существует гипотеза, что в течение многих миллионов лет биологической эволюции происходило слияние мелких и простых генов в более сложные, а следовательно, и белки, кодировавшиеся этими генами, стали тоже усложняться. Полипептидные цепи стали удлиняться, обеспечивая с помощью естественного отбора все более уникальные свойства живых организмов — в том числе и появление разумных организмов — людей, способных на абстрактное мышление, которое отсутствует у представителей животного мира. А может ли и дальше совершенствоваться человек? Существующая теория не ограничивает этот процесс, но видит трудности, заключающиеся в том, что открыты специальные коды (это в основном *триплеты нуклеотидов*, поставленные в соответствие каждому *аминокислотному остатку*, причем одна и та же аминокислота может кодироваться несколькими триплетами), которые ответственны как за начало считывания информации, так и за конец считывания. Очевидно, что новые организмы будут создаваться в будущем за счет искусственного регулирования конца считывания.

Поскольку в ДНК задействовано всего 4 аминокислоты, следовательно, общее количество возможных триплетов: $4^3 = 64$. Каждый триплет нуклеотидов по логике самоорганизации должен ставиться в соответствие каждому аминокислотному остатку, участвующему в синтезе белка. Таких остатков всего 20. Следовательно, неудивительно, что одна и та же аминокислота может кодироваться несколькими (до 4-х) триплетами. Было также выяснено, что генетический код существенным образом зависит от того, с какого нуклеотида начинается считывание. Сдвиг этого «текста» всего на один или два нуклеотида полностью меняет все «сообщение». Зато сдвиг на три нуклеотида генетический код не меняет, правда, за вычетом триплета, кодирующего первую аминокислоту.

Незадолго до смены XX столетия в США была осуществлена расшифровка генетического кода *ДНК человека*. Согласно данным Колинза, оказалось, что она содержит всего *32 гена* вместо ранее предполагавшихся 100. К настоящему времени

расшифровано также примерно 200 генных болезней из их общего предположительного числа 20 000. Было выяснено, что *информацию несут около 5% атомов, составляющих ДНК, что может свидетельствовать о соответствии распределения ресурсов нашей главной молекулы фрактально-кластерным соотношениям совершенных организмов, изучаемых экоматермикой.*

Иначе говоря, ДНК может действительно рассматриваться как *информационный организм*, имеющий все атрибуты любого совершенного организма: энергетический, транспортный, защитный, производственный и, конечно, информационный.

Интересной особенностью ДНК человека является идентичность ряда его генов с генами других более простых организмов. Пять генов оказались общими с дождевыми червями, много общих генов с бактериями, с самыми разнообразными животными.

Иерархия живых организмов начинается с ДНК и заканчивается самыми крупными животными — китами. В современном земном мире насчитывается около 1,3 млн видов различных животных, имеющих от 100 до 200 видов специализированных клеток. Фаги и бактерии, а также растительный мир приближают количество существующих на Земле организмов к величине порядка трети миллиарда! Работа по их классификации ведется давно, но еще не завершена. Тем более работа по их фрактально-кластерному анализу с позиций экоматермики еще только начинается. И тем не менее уже выявлен закон ФКС-подобия организмов, со всей очевидностью вытекающий из приведенной табл. 20.10, где помещены фрактально-кластерные соотношения масс для биологических организмов (самцов).

В качестве основы для структурирования организмов были использованы самые разные параметры, а также существующие сложные принципы классификации, восходящие к Ч. Дарвину и К. Линнею. Работа над экоматермикой продолжалась начиная с 1965 г. более тридцати лет, пока не были найдены *пять глобальных потребностей жизнедеятельности*, свойственных подавляющему большинству организмов: энергетическая, транспортная, защитная (безопасность), производственная и информационная. Подсчет на основе многочисленных статистических данных суммарной массы органов

Таблица 20.10

№ п/п	Вид биологическо- го организма и его название	Масса, кг	ФКС				
			Э	Т	З	П	И
1	Хламидомонада (Chlamydomonas)	$3 \cdot 10^{-11}$	40 ± 10	10 ± 8	30 ± 6	10 ± 5	10 ± 5
2	Гидра (Hydra vulgaris)	10^{-5}	40 ± 10	30 ± 8	10 ± 6	10 ± 5	10 ± 5
3	Менгрельский скорпион (Scorpiones mingrelicus)	$5 \cdot 10^{-4}$	33 ± 6	33 ± 5	17 ± 4	9 ± 3	6 ± 2
4	Дождевой червь (Oligochaeta)	10^{-3}	19 ± 8	50 ± 10	16 ± 4	10 ± 3	5 ± 2
5	Плоская настоящая стрекоза (Anisoptera libellula depressa)	10^{-3}	40 ± 8	23 ± 5	17 ± 4	10 ± 3	10 ± 2
6	Мышь-малютка (Micromys minitus)	$5 \cdot 10^{-3}$	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	7 ± 2
7	Озерная лягушка (Rana ridibunda)	0,05	40 ± 5	30 ± 4	16 ± 3	8 ± 2	6 ± 1
8	Среднеазиатская черепаха (Testudo horsfieldi)	0,1	38 ± 6	20 ± 5	30 ± 4	7 ± 3	5 ± 1
9	Обыкновенная кукушка (Cuculus canorus)	0,1	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	7 ± 2
10	Буревестник (Procellariida)	0,8	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
11	Серебристая чайка (Larus argentatus)	1,0	39 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	7 ± 2

Продолжение табл. 20.10

№ п/п	Вид биологического организма и его название	Масса, кг	ФКС				
			Э	Т	З	П	И
12	Серый индийский мангуст мунго (Heroestes edwardsi)	3,0	40 ± 6	27 ± 5	17 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
13	Белый аист (Ciconia ciconia)	4,0	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	11 ± 3	6 ± 2
14	Заяц-беляк (Lepus timidus)	5,0	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	11 ± 3	5 ± 2
15	Серый журавль (Grus grus)	6,0	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	7 ± 2
16	Камчатский краб (Patalithodes camtschatica)	7,0	20 ± 6	50 ± 5	16 ± 4	8 ± 3	6 ± 2
17	Розовый пеликан (Pelecanida onocrotalus)	10	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	11 ± 3	5 ± 2
18	Рыжая лисица (Vulpes vulpes)	10	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	11 ± 3	6 ± 2
19	Бобр (Castor fiber)	30	40 ± 6	26 ± 5	17 ± 4	12 ± 3	5 ± 2
20	Гепард (Acinonyx jubatus)	50	40 ± 6	30 ± 5	6 ± 4	8 ± 3	6 ± 2
21	Серый, или обыкновенный, волк (Canis lupus)	50	40 ± 6	27 ± 5	16 ± 3	11 ± 3	6 ± 2
22	Обыкновенный шимпанзе (Pan troglodytes)	60	39 ± 6	28 ± 5	16 ± 3	11 ± 2	6 ± 2

Продолжение табл. 20.10

№ п/п	Вид биологическо- го организма и его название	Масса, кг	ФКС				
			Э	Т	З	П	И
23	Африканский трубозуб (<i>Orycturopus afer</i>)	70	40 ± 6	28 ± 5	17 ± 3	11 ± 2	5 ± 2
24	Человек разумный (<i>Homo sapiens</i>)	75	38 ± 6	27 ± 5	16 ± 4	13 ± 2	6 ± 1
25	Бурый медведь (<i>Ursus arctos</i>)	100	40 ± 6	27 ± 5	17 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
26	Пятнистый олень (<i>Cervina nippon</i>)	120	40 ± 6	28 ± 5	17 ± 4	9 ± 3	6 ± 2
27	Кабан (<i>Sus scrofa</i>)	150	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
28	Орангутанг обыкновенный (<i>Pongo pygmacus</i>)	200	39 ± 6	29 ± 5	16 ± 3	10 ± 3	6 ± 2
29	Горилла (<i>Gorilla gorilla</i>)	250	39 ± 6	28 ± 5	16 ± 3	11 ± 2	6 ± 1
30	Бурчеллова, или саванная, зебра (<i>Equida burchelli</i>)	300	40 ± 7	28 ± 6	17 ± 4	9 ± 3	6 ± 2
31	Дельфин афалина (<i>Tursiops</i>)	400	42 ± 7	28 ± 6	16 ± 4	8 ± 3	6 ± 2
32	Домашняя лошадь (<i>Eqvus caballus</i>)	400	40 ± 7	28 ± 6	17 ± 4	9 ± 3	6 ± 2
33	Тигровая акула (<i>Galeoserdо cuvieri</i>)	500	40 ± 6	30 ± 5	16 ± 4	8 ± 3	6 ± 2
34	Двугорбый верблюд (<i>Camelus bastrianus</i>)	600	40 ± 6	27 ± 5	18 ± 4	9 ± 3	6 ± 2

Окончание табл. 20.10

№ п/п	Вид биологическо- го организма и его название	Масса, кг	ФКС				
			Э	Т	З	П	И
35	Жираф (<i>Giraffa cameleopardalis</i>)	750	40 ± 6	29 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	5 ± 2
36	Гиппопотам (<i>Hippopotamus amphibius</i>)	3000	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
37	Африканский слон (<i>Loxodonta africana</i>)	5000	40 ± 6	28 ± 5	16 ± 4	10 ± 3	6 ± 2
38	Гренландский кит (<i>Balaena mysticetus</i>)	150 000	42 ± 5	28 ± 4	16 ± 3	8 ± 2	6 ± 1
39	Синий кит (<i>Balaenoptera musculus</i>)	200 000	42 ± 5	28 ± 4	16 ± 3	8 ± 2	6 ± 1

того или иного организма, т. е. *кластеров*, удовлетворяющих отмеченным выше пяти потребностям, дал феноменальный результат — практически *идеальное подобие по относительной массе* всех пяти фракций организмов. Именно эта структурная основа (мы назвали ее фрактально-кластерными соотношениями или ФКС) оказалась очень близкой к ряду Фибоначчи. Все другие принципы структурирования, существующие до возникновения экоматермики, во-первых, носят частный характер (не могут быть обобщены на любые классы представителей животного мира), а во-вторых, не удовлетворяют никаким известным универсальным законам распределения.

20.8.9. Фрактально-кластерные соотношения. Информационное значение ФКС трудно переоценить. Во-первых, ФКС оказались универсальными как для биологических, так и для социальных организмов. Во-вторых, ФКС имеют место и в машинах, т. е. *в организмах, созданных человеком*, а также

в человеко-машинных организмах (самолеты, корабли и т. д.). В-третьих, численные значения ФКС справедливы не только для массы, но и для других *экстенсивных термодинамических параметров* (площади, объема и т. д.). В-четвертых, благодаря ФКС, стало возможным отнести к *экстенсивным параметрам термодинамики социальных организмов* и такие величины, как стоимость, цена и время, объединив их в одно емкое определение — *ресурсы организма*. Таким образом, экономика и бюджетные процессы, процессы социального устройства и сложные производственные процессы (в современном мире известно всего лишь *пятьдесят макротехнологий*) получили возможность количественного описания *средствами термодинамики с определением их эффективности*. Слово «фрактальный» означает «подобный» в тех случаях, когда часть или фракция организма по какому-либо параметру подобна организму в целом. Тем самым открывается возможность, используя *аддитивность ФКС*, распространить их на анализ все более и более мелких фракций организма. Принимая среднестатистического человека за вершину дарвиновской эволюции, т. е. считая его самым совершенным организмом, можно его ФКС принимать за эталонные и сравнивать с этим эталоном ФКС всех остальных организмов, определяя степень их совершенства.

По мере изучения ФКС различных организмов в их структуру с помощью идеальных ФКС могут быть внесены определенные коррективы. Например, для человека применяются различные *протезы и корректоры*. Нарушение фрактальности в организме человека, например охлаждение конечностей, большая разница кровяного давления в левой и правой руке и т. п., свидетельствуют о болезни организма или, в терминах экоматерики, — о снижении коэффициента эффективности его жизни (КЭЖ).

Теперь о кластерах. В переводе с английского слово «кластер» означает гроздь. Под кластеризацией организма следует понимать объединение всех его частей, элементов и органов, выполняющих какую-либо одну *экоматериальную функцию*, например энергетическую. В качестве примера энергетический кластер человека приведен в разделе 20.4.3. В ряде случаев некоторые элементы организма, например панцирь чере-

пахи или лапы паука, следует рассматривать комплексно, поскольку они выполняют сразу несколько функций. Если при этом возникают трудности с определением удельного веса этих функций, можно в первом приближении разделить их согласно идеальным ФКС для человека. Так, например, масса панциря черепахи, выполняющего роль теплового аккумулятора (энергетика), колеса (транспортного средства для быстрого достижения воды при скатывании с возвышенности — особенно в случае опасности) и роль брони (безопасность) в идеальном случае делится в пропорции 38 : 27 : 16.

Для большинства организмов очень трудно провести кластеризацию, например определить массу органов движения у ряда бактерий, хотя исследования фототаксиса (направленное движение под влиянием света) показывают, что у всех без исключения организмов такие органы есть. И наоборот, можно отметить, что *отсутствие хотя бы одного из пяти главных кластеров означает, что ту или иную антропогенную систему организмом называть нельзя. Энтропия, как известно, — это логарифм числа допустимых состояний термодинамической системы.* На рис. 20.20 приведены различные логарифмические кривые, показывающие, что фрактально-кластерным соотношениям экоматермики 1 лучше всего удовлетворяют логарифмы с основанием 5,55(5), кривая 2 и логарифмы ряда Фибоначчи 3, лежащие между натуральными 4 и десятичными 5 логарифмами.

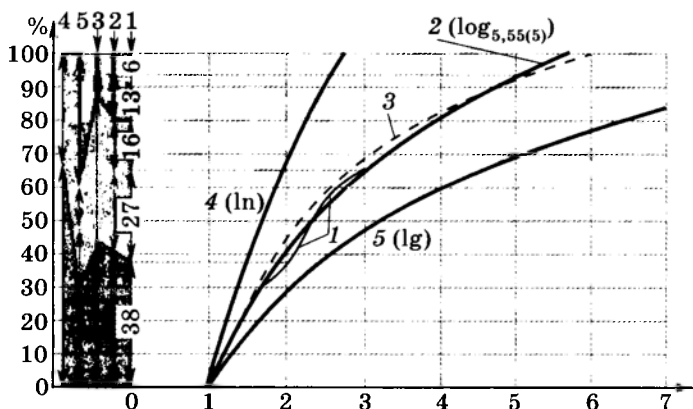


Рис. 20.20

20.8.10. Энтропия и информация. Второй закон термодинамики в обобщенном виде — это выражение для энтропии, которую следует понимать как меру количества информации об организме:

$$I = S = k \log_A W. \quad (20.89)$$

В адиабатном процессе информация I (не путать с энтальпией!) или, что то же самое, энтропия S не изменяется при любых A . При этом

$$k = \ln A. \quad (20.90)$$

Например, при $A = 2$ величина k определяет 1 бит информации. Для живых организмов, как видно из рис. 20.20 и табл. 20.10, $A = 5,55(5)$. В частном случае идеального газа коэффициент k равен постоянной Больцмана κ , а W — функция, описывающая число состояний системы со многими элементами. Энтропия или информация в этом случае принимает форму, предложенную Д. Гиббсом в его «Основных принципах статистической механики»:

$$S = \kappa \ln W. \quad (20.91)$$

Кроме уже известных факторов, приводящих к возрастанию энтропии термодинамической системы, — добавления частиц, подвода энергии, увеличения объема, распада (диссоциации) молекул — следует отметить и свертывание линейных макромолекул в клубки, поскольку формы этих клубков также увеличивают число состояний ТС.

К сожалению, более детальной теории о прогрессе и усложнении живой природы пока не создано. Ее отсутствие восполняется статистикой и экспериментальными данными.

20.8.11. Термодинамические циклы в общественных организмах. Впервые четко и с объяснением причин существования спадов (кризисов) и подъемов в экономической жизни общественных организмов заявили классики марксизма в XIX в.

Английский экономист и статистик Джозеф Китчин (1861—1932), по-видимому впервые в истории, обратил внимание на существование циклов в общественном организме. В 1923 г. он связал экономический цикл продолжительностью 40 месяцев с колебаниями мировых запасов золота.

Американский экономист Уэсли Митчел (1874—1948), которого называют основоположником *эконометрики* (не путать с экоматермикой), считал, что причины экономических циклов лежат не вне, а внутри экономического организма, особенно в сфере денежного обращения. Национальное бюро экономических исследований США установило, что для США характерен 40-месячный экономический цикл, рассчитанный по методике Митчела и до него предсказанный Китчиным для Англии.

Французский экономист (и физик!) Клемент Жугляр (1819—1908) в результате исследования экономических колебаний во второй половине XIX в. выявил среднесрочные (*десятилетние*) циклы, получившие название *циклов Жугляра*, причина которых, как он считал, кроется в сфере денежного обращения, а точнее — кредита. В дальнейшем выяснилось, что с таким же периодом обновляется активная часть основных производственных фондов.

Строительные циклы эмигрировавшего из СССР и ставшего американским экономистом Саймона Кузнеца (1901—1985) имеют *продолжительность 15—20 лет* и связаны с обновлением жилищ и некоторых типов производственных сооружений.

В феврале 1926 г. мир узнал о «Больших циклах экономической конъюнктуры». С таким докладом выступил 34-летний советский профессор Н. Д. Кондратьев, сообщивший о существовании циклов *длительностью 48—55 лет*, а также сделавший заявление, что *для изучения экономических проблем необходимо привлечь термодинамику*. Материалы Н. Д. Кондратьева в конце XX в. были обработаны В. П. Бурдаковым с современных экоматермических (термодинамических) позиций, в результате чего было обнаружено, что *циклы Кондратьева очень сильно напоминают* (рис. 20.21) *циклы классических машинных организмов*: *а, в* — динамика изменения с течением времени английской ренты и французского консолья; *б, г* — те же зависимости, представленные в виде термодинамического цикла; *д* — цикл газотурбинной установки с промежуточным охлаждением и подогревом рабочего тела.

Таким образом, колебательные процессы в общественных организмах можно представить в виде спектра, изображенного на рис. 20.22, из которого видно, что должны существовать

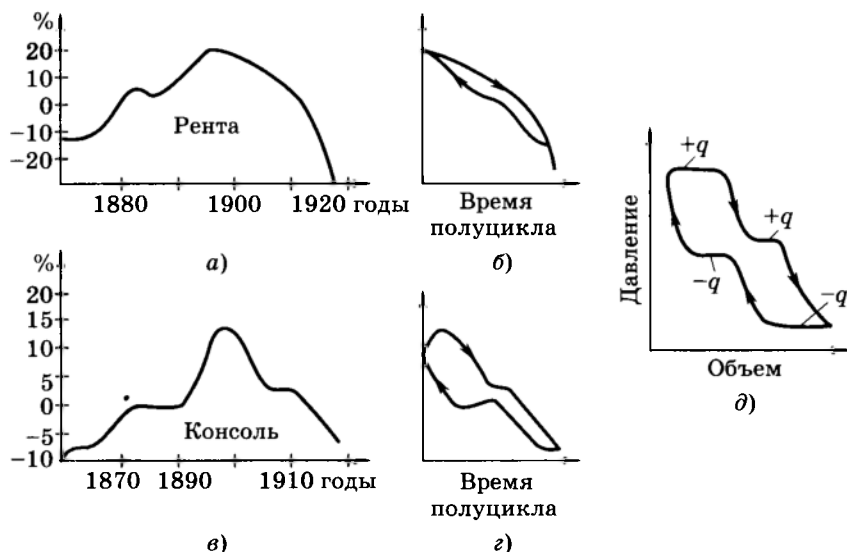


Рис. 20.21

и более продолжительные экономические циклы (предположительно, с периодом 200—250 лет). Между глобальными циклами существуют различные цикличности, поскольку амплитуда там не равна нулю. Периодичность соблюдается при открытии новых химических элементов, при утверждении кандидатов и докторов наук и т. д. Естественно, что и циклы, задаваемые природой (недельный, месячный, годовой, солнечный одиннадцатилетний и т. д.) также влияют на экономическую жизнь общества. Характерно, что соотношения между пиками амплитуд в спектрах организмов биологических (на примере человека) и общественных — практически совпадают. Этот факт требует дальнейшей интерпретации.

Широка и разнообразна гамма потребностей и интересов одного человека, но в целом социум представляет собой своеобразное рабочее тело, над которым можно производить определенные операции, исходя из того, что пять базовых потребностей, в том числе

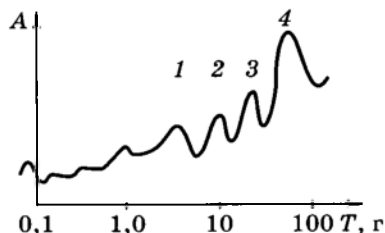


Рис. 20.22

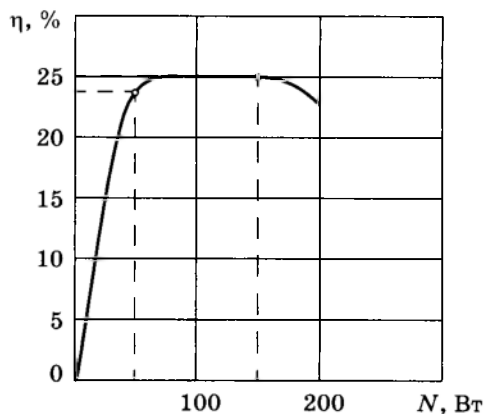
соотношения по экстенсивным затратам на их удовлетворение, и индивида, и общества — одни и те же. Эти операции называются *социальными технологиями* и осуществляются при формировании общественного мнения, во время избирательных компаний, во время организации массовых акций или, наоборот, во время утихомиривания разбушевавшейся «толпы» и т. д.

20.9. Нерешенные проблемы

После ознакомления со всем разделом «Основ биологической термодинамики» вернемся к его началу и решим, в состоянии ли современная наука установить, как писал М. В. Волькенштейн, «термодинамические основы жизни», т. е. решить средствами одной только термодинамики такие проблемы, как:

- эволюционное и индивидуальное развитие;
- саморегуляция и самовоспроизведение;
- познание природы биопроцессов на атомно-молекулярном уровне (связь строения и биофункциональности белков, нуклеиновых кислот и других клеточных веществ, физических явлений на уровне клеток и образующих их органоидов);
- создание физических и физико-химических методов исследования биологически функциональных веществ и надмолекулярных структур, из них построенных;
- физическое истолкование физиологических явлений — таких, как работа мембран, генерация и распространение нервного импульса, мышечные сокращения, рецепции внешних сигналов органами чувств, фотосинтеза и т. д.;
- получение в итоге экспериментального живого вещества абиогенным путем. Очевидно, что отсутствие положительного опыта по созданию искусственного живого вещества говорит о нерешенности полного комплекса поставленных перед биологической термодинамикой проблем, хотя впечатляющий успех в развитии таких наук, как биофизика, биохимия и биотермодинамика, говорит сам за себя: средняя продолжительность жизни людей (СПЖ) на Земле выросла с 27 лет (такой она оставалась практически до 1700 г.) до 53 лет в настоящее время, т. е. почти в два раза. Но это — интегральная характеристика, в ряде стран мира СПЖ составляет 80 лет, там

- ✓ Строим график зависимости КПД от мощности N .



2. Используя данные предыдущей задачи, найти формальную температуру T_1 , отвечающую термическому КПД при $T_2 = 309,76$ К ($36,6$ °С).

Решение.

- ✓ Используя выражение для КПД:

$$\eta_t = 1 - T_2/T_1 = 1 - \frac{309,76}{T_1},$$

находим расчетное соотношение

$$T_1 = \frac{309,76}{1 - \eta_t},$$

после чего полученные данные вносим в таблицу.

η_t	0	0,227	0,25	0,23
$1 - \eta_t$	1	0,773	0,75	0,77
T_1 , К	309,76	400,72	413,0	402,29
t_1 , °С	36,6	127,56	139,84	129,13

Комментарий. Видно, что процессы окисления пищи имеют не обычную тепловую, а химическую форму, поскольку таких огромных температур в организме человека быть не может из-за распада (денатурации) белков, испарения воды и свертывания крови.

стали излечимыми многие болезни, достигнуты внушительные успехи в консервировании и трансплантации органов, крови, кожи, тканей, в изготовлении и успешном применении искусственных органов и т. д.

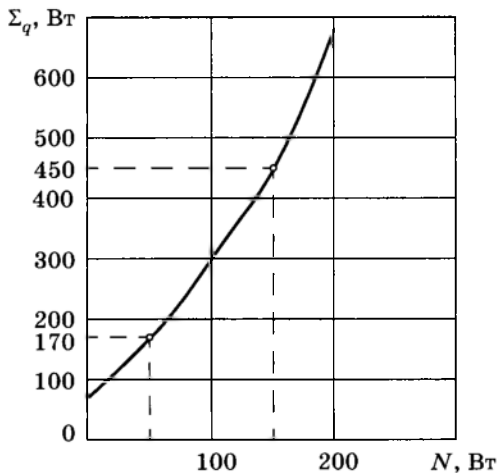
Этот процесс, естественно, продолжается, однако очевидно, что современная наука еще очень далека от подлинного понимания целого ряда проблем. Например, остается неизвестной природа памяти, мышления высших позвоночных, природа сложного коллективного и индивидуального поведения насекомых и даже природа поведения одноклеточных (фототаксис и т. д.).

Задачи и их решение

1. Пользуясь табл. 20.4, определить КПД человека, совершающего работу мощностью 50 и 150 Вт. Построить график зависимости КПД от мощности выполняемой работы.

Решение.

- ✓ Строим зависимость тепловых потерь от мощности выполняемой работы.



- ✓ Определяем КПД:
для $N = 50$ Вт:

$$\eta_{50} = 50 / (50 + 170) = 22,7\%.$$

для $N = 150$ Вт:

$$\eta_{150} = 150 / (150 + 450) = 25\%.$$

Новое направление термодинамики — это изучение состояний, далеких от равновесия, когда потоки нелинейно зависят от вынуждающих их термодинамических сил. Для таких состояний уже неправомерно применять известные законы классической термодинамики (распределение Максвелла, закон состояния идеального газа Клапейрона—Менделеева, закон Майера и т. д.), хотя они нередко продолжают применяться в современных курсах сверхзвуковой газовой динамики, нелинейной акустики и т. д.

Главное же в нелинейной неравновесной термодинамике заключается в том, что система в этом состоянии не обязательно стремится к равновесию и может не характеризоваться минимумом возникновения энтропии, как в линейной неравновесной термодинамике. Лазеры, а особенно уникальные когерентные периодические химические реакции, получившие название реакций Белоусова—Жаботинского, свидетельствуют, что элементарные частицы (молекулы), составляющие ТРТ и живущие в обычных равновесных условиях каждая своей жизнью (среднестатистической), способны не только действовать сообща (когерентно), но и строго периодически, причем время сохранения такого состояния для открытых ТС может при определенных условиях быть практически неограниченным. Открытие этого своеобразного химического или термодинамического маятника не без оснований вдохновляет ученых на поиски термодинамических закономерностей зарождения и развития жизни, видящих в законе эволюции Дарвина своеобразный противовес закону непрерывного увеличения энтропии.

Термодинамика и сопутствующие биологические дисциплины пока не располагают полностью достоверными экспериментальными данными, однако можно предположить, что наряду с ежегодным исчезновением с лица Земли некоторых простейших форм жизни непрерывно рождаются другие формы жизни, которые немедленно включаются в эволюцию, взаимодействуя с живой и неживой природой.

Этот вопрос имеет не только теоретическое, но и чисто практическое значение — ведь, например, системы обеспечения жизнедеятельности в космонавтике должны устойчиво работать в любых космических условиях, даже там (на Марсе), где можно ожидать наличия простейших форм жизни.

Заключение

Подводя итог, обратим внимание на следующее.

Современному студенту должно быть ясно: без знания двух фундаментальных дисциплин — термодинамики и математики — современная техническая деятельность невозможна. Знание же этих двух дисциплин предполагает умение решать или исследовать характерные инженерно-технические или даже научные задачи, встречающиеся современному специалисту в повседневной практической деятельности. В качестве примера в гл. 19 рассмотрен ряд простейших задач из области неравновесной термодинамики (задачи 1, 2, 6, 7) и из области термодинамики (задачи 3, 4, 5) с решениями и комментариями к ним. Очевидно, что будущему инженеру необходимо иметь не только практический навык в решении различных классов задач, но и определенный кругозор.

Ему необходимы начальные представления о современной термодинамике, как о целостной фундаментальной научной дисциплине, начиная с основ современной термодинамики и представлений о неравновесной термодинамике, общая теория которой, к сожалению, еще пока не завершена в части нелинейных эффектов и явлений образования диссипативных структур (самоорганизация из хаоса).

Классическая и линейная неравновесная термодинамика сформировались как эвристические науки, получившие затем доказательство правильности своих основных постулатов на основе статистических методов, в основе которых лежит либо равновесие (классическая термодинамика), либо состояние, близкое к равновесию (линейная неравновесная термодинамика). При этом в состояниях, близких к равновесию, используются в основном те же постулаты, законы и статистические закономерности, что и в классической термодинамике.

- термодинамика еще очень далека от своего завершения, и вас ждет очень много удивительных открытий и прозрений, особенно в тех разделах, которые касаются процессов в живых организмах, включая человека, особенно тех людей, кому доверено управлять летательным аппаратом или работать в космосе;
- современная термодинамика — единственная научная дисциплина, которая позволяет ответить на вопрос об эффективности того или иного явления (процесса) без каких-либо исключений. А проблема эффективности (частный случай эффективности — КПД) зачастую очень тесно связана с проблемой работоспособности как двигателей и орудий, так и работоспособности летательных аппаратов, а также таких общественных процессов, как обеспечение безопасности, экономического роста, борьбы с преступностью, повышения качества и эффективности жизни, бюджетное планирование и т. д.

В заключение желаем вам больших успехов сначала в изучении, а потом и в совершенствовании термодинамики, как очень емкой научной дисциплины, напомнив при этом, что на сегодняшний день в мире насчитывается около 25 тысяч одних только монографий и учебников по различным проблемам этой удивительной дисциплины.

Предполагается, что именно термодинамика сможет со временем ответить на главные научные вопросы: как образовался на Земле первичный хлорофилл, как возникли простейшие ДНК и РНК, как возникла и за счет чего сохранилась и продолжает развиваться на Земле органическая жизнь.

О значении всех разделов термодинамики при создании машин говорить, по-видимому, излишне. Но вот знать, каким должен быть парк машин в сочетании с людскими коллективами, производящими и эксплуатирующими эти машины, современному инженеру необходимо. Очевидно, дело здесь не только в термодинамическом совершенстве собственно машин и в их совместимости с людьми, но и в вопросах экономической, энергетической и эксплуатационной эффективности машин, в их качестве, трудоемкости их изготовления и эксплуатации. Все эти непростые вопросы в определенной степени также являются компетенцией термодинамики.

Усвоив или хотя бы поняв изложенное в настоящей книге, будущий инженер сможет самостоятельно знакомиться с наиболее интересными для него разделами термодинамики по прилагаемому списку литературы.

Отметим, что предлагаемый курс не рассчитан на «сквозное» чтение. Многочисленные инженерные дисциплины, которые преподаются для авиационных и ракетно-космических специальностей, требуют только лишь знания определенных глав термодинамики, в том числе обязательных глав с 1 по 12. Последующие главы могут преподаваться в качестве факультативных курсов, либо быть обязательными для конкретных, причем довольно редких специальностей, о которых говорилось в тексте соответствующих глав.

Но если кто-то по своей личной инициативе хотя бы раз прочел весь предлагаемый нами курс, то возникает законное предположение, что этот человек заинтересовался термодинамикой как научной дисциплиной, постоянно развивающейся и совершенствующейся. Вполне вероятно, что кто-то из вас задумался над какой-то проблемой и решил: «А не попытаться ли мне самому после окончания вуза внести посильную лепту в развитие термодинамики?» Таких людей стоит приветствовать и обратить их внимание на следующее:

21. *Бурдаков В. П.* Основы биологической термодинамики. — М.: Изд-во МАИ, 2004.
22. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
23. *Вейник А. И.* Термодинамическая пара. — Минск: Наука и техника, 1973.
24. *Волов В. Т.* Фрактально-кластерная теория управления образовательными структурами. — Казань: Центр инновационных технологий, 2000.
25. *Волов В. Т.* Экономика, флуктуации и термодинамика. — Самара: РАН, Самарский научный центр, 2001.
26. *Воробьев В. Л.* Термодинамические основы диагностики и надежности микроэлектронных устройств. — М.: Наука, 1989.
27. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Термодинамика. — М.: Машиностроение, 1972.
28. *Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А.* Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. — М.: Изд-во стандартов, 1969.
29. *Гинзбург В. Л., Левин Л. М., Сивухин Д. В., Яковлев И. А.* Сборник задач по общему курсу физики. — М.: Наука, 1976.
30. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. *В. П. Глушко*. — М.: Наука, 1978—1982.
31. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.
32. *Гухман А. А.* Об основаниях термодинамики. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
33. *Двигатели 1944—2000: авиационные, ракетные, морские, наземные.* — М.: ООО «АКС — Конверсалт», 2000.
34. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.
35. *Дзюбенко Б. В., Кузма-Кичта Ю. А., Кутепов А. М. и др.* Интенсификация тепло- и массообмена в энергетике. — М.: Изд-во ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2003.
36. *Дзюбенко Б. В., Сакалаускас А. В., Ашмантас Л. В., Сегаль М. Д.* Турбулентное течение и теплообмен в каналах энергетических установок / Под ред. *Б. В. Дзюбенко*. — Вильнюс: Pradai, 1995.
37. *Дрейцер Г. А., Калинин Э. К., Костюк В. В., Берлин И. И.* Методы расчета сопряженных задач теплообмена. — М.: Машиностроение, 1983.
38. *Дзюбенко Б. В., Ашмантас Л. В., Сегаль М. Д.* Моделирование стационарных и переходных теплогидравлических процессов в каналах сложной формы. — Вильнюс: Pradai, 1994.

Литература

1. *Абрамович Г. Н.* Прикладная газовая динамика. — М.: Наука, 1969.
2. *Авдеевский В. С., Данилов Ю. И., Кошкин В. К. и др.* Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике. — М.: Машиностроение, 1992.
3. *Агульник А. Б., Бакулев В. И., Голубев В. А. и др.* Термодинамические расчеты и расчет характеристик авиационных ГТД. — М.: Изд-во МАИ, 2002.
4. *Андрющенко А. И.* Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. — М.: Высшая школа, 1968.
5. *Андрющенко А. И.* Основы технической термодинамики реальных процессов. — М.: Высшая школа, 1967.
6. *Ашмантас Л. В., Дзюбенко Б. В.* Проблемы теплообмена и гидродинамики в ядерных энергодвигательных установках космических аппаратов. — Вильнюс: Pradai, 1997.
7. *Базаров И. П., Геворкян Э. В., Николаев П. Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. — М.: Изд-во МГУ, 1989.
8. *Базаров И. П.* Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1986.
9. *Бараненко В. И., Асмолов В. Г., Киров В. С.* Термодинамика и теплообмен в ЯЭУ с газонасыщенным теплоносителем. — М.: Энергоатомиздат, 1993.
10. *Белонучкин В. Е.* Краткий курс термодинамики. — М.: Изд-во Физтех, 1994.
11. *Бродянский В. М.* Эксергетический метод термодинамического анализа. — М.: Энергия, 1973.
12. *Бродянский В. М., Семенов А. М.* Термодинамические основы криогенной техники. — М.: Энергия, 1980.
13. *Бурдаков В. П., Данилов Ю. И.* Внешние ресурсы и космонавтика. — М.: Атомиздат, 1976.
14. *Бурдаков В. П., Данилов Ю. И.* Физические проблемы космической тяговой энергетики. — М.: Атомиздат, 1969.
15. *Бурдаков В. П.* Основы неравновесной термодинамики. — М.: Изд-во МАИ, 1989.
16. *Бурдаков В. П.* Авиационная и ракетно-космическая теплотехника. — М.: Изд-во МАИ, 1998.
17. *Бурдаков В. П., Зигель Ф. Ю.* Физические основы космонавтики. — М.: Атомиздат, 1975.
18. *Бурдаков В. П.* Эффективность жизни. Введение в экоматерику. — М.: Энергоатомиздат, 1997.
19. *Бурдаков В. П., Данилов Ю. И.* Ракеты будущего. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
20. *Бурдаков В. П.* Электроэнергия из космоса. — М.: Энергоатомиздат, 1991.

60. *Крюков В. И., Меснянкин С. Ю., Солнцев В. П.* Исследование тепловых процессов нестационарными методами: Учебное пособие к лабораторным работам. — М.: Изд-во МАИ, 1991.
61. Экспериментальное определение теплопроводности, конвекции и излучения: Учебное пособие к лабораторным работам / *Б. М. Калмыков, С. Ю. Меснянкин, С. Ю. Михеев* и др.; Под ред. *Г. А. Дрейцера* и *С. Ю. Меснянкина*. — М.: Изд-во МАИ, 1995.
62. *Мещеряков А. С., Улыбин С. А.* Термодинамика. Феноменологическая термодинамика. — М.: Химия, 1994.
63. *Рубин А. Б.* Термодинамика биологических процессов. — М.: Изд-во МГУ, 1984.
64. *Рыбаков В. В., Бургасов М. П.* Термодинамический расчет высокотемпературного газа. — М.: Машиностроение, 1968.
65. *Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. и др.* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. — М.: Атомиздат, 1980.
66. *Сморodinский Я. А.* Температура. — М.: Наука, 1987.
67. *Степанов Ю. С.* Современные методы определения уравнения состояния твердых тел. — М.: Изд-во МГУ, 1961.
68. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1988.
69. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. — М.: Энергия, 1970.
70. Теория, расчет и проектирование авиационных двигателей и энергетических установок / Под ред. *В. А. Сосунова* и *В. М. Чепкина*. — М.: Изд-во МАИ, 2003.
71. Термодинамика и кинетика биологических процессов: Сб. статей / Под ред. *А. И. Зотина*. — М.: Наука, 1980.
72. Термодинамика, теплофизика и газодинамика химически реагирующего газа: Сб. статей Ин-та ядерной энергетики АН БССР. — Минск, 1965.
73. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. — М.: Мир, 1968.
74. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. — М.: Энергия, 1970.
75. *Тринчер К. С.* Биология и информация. Элементы биологической термодинамики. — М.: Наука, 1964.
76. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. — М.: Мир, 1967.
77. *Хакен Г.* Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. — М.: Мир, 1991.
78. *Хачкурузов Г. А.* Основы общей и химической термодинамики. — М.: Высшая школа, 1979.

39. *Дзюбенко В. В., Ашмантас Л. В., Мякочин А. С.* Термодинамика. — Вильнюс: Trysžvaigždutes, 2006.
40. *Дрейцер Г. А.* Компактные теплообменные аппараты. — М.: Изд-во МАИ, 1985.
41. *Дрейцер Г. А., Мякочин А. С., Неверов А. С.* Расчет тепловых процессов в топливных баках при наддуве и опорожнении. — М.: Изд-во МАИ, 1990.
42. *Дрыжаков Е. В., Кожин И. А., Козлов Н. П. и др.* Техническая термодинамика. — М.: Высшая школа, 1981.
43. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. *Г. С. Ландсберга*. — М.: Мир, 1974.
44. *Зубарев В. Н., Александров А. А., Охотин В. С.* Практикум по технической термодинамике. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
45. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971.
46. *Исаев С. И.* Термодинамика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2000.
47. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. — М.: Энергия, 1974.
48. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977.
49. *Кобозев Н. И.* Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. — М.: Изд-во МГУ, 1971.
50. *Ковальков В. П.* Принцип импульса в неравновесной термодинамике. — М.: Витязь, 1996.
51. *Кондуков И. Б.* Инженерная термодинамика (курс лекций). — М.: Изд-во Гос. акад. тонкой химической технологии, 1995.
52. *Кошкин В. К., Михайлова Т. В.* Техническая термодинамика. — М.: Изд-во МАИ, 2007.
53. *Куни Ф. М.* Статистическая физика и термодинамика. — М.: Наука, 1981.
54. *Курзинер Р. И.* Реактивные двигатели для больших сверхзвуковых скоростей полета. — М.: Машиностроение, 1989.
55. *Леонова В. Ф.* Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1968.
56. *Лещенко Е. П., Марковский П. М.* Основы статистической и необратимой термодинамики. — М.: Изд-во МАИ, 1985.
57. *Лещенко Е. П.* Термодинамика химически реагирующих систем. — М.: Изд-во МАИ, 1991.
58. *Меснянкин С. Ю., Никитин П. В.* Системы диагностики высокотемпературных газовых потоков. — М.: Изд-во МАИ, 1991.
59. Техника теплофизического эксперимента: Учебное пособие к лабораторным работам / *В. К. Абгарян, Н. Н. Давыдов, Е. Р. Кубяк и др.*; Под ред. *Г. А. Дрейцера и С. Ю. Меснянкина*. — М.: Изд-во МАИ, 1991.

Основные условные обозначения

A	— работа, Дж; термодинамическое или химическое сродство, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$
A_j	— символ j -го атома
Ap	— анергия, Дж
a	— удельная работа, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$; скорость звука, м/с; температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$
B	— индукция магнитного поля, В · с/м ²
B_i	— символ i -го вещества химической реакции
C	— теплоемкость, Дж/К
C_m	— средняя теплоемкость, Дж/К
$\hat{C}$	— мольная теплоемкость, Дж/(моль · К)
C'	— объемная теплоемкость, Дж/(м ³ · К)
c	— скорость света, м/с
c_p, c_v	— удельная теплоемкость при постоянном давлении и объеме, Дж/(кг · К)
c_m	— средняя удельная теплоемкость, Дж/(кг · К)
C^*	— концентрация, моль/м ³
D	— абсолютная влажность воздуха, кг/м ³ ; коэффициент диффузии
d	— символ полного дифференциала
d	— массовое влагосодержание, кг/кг _{сух. возд}
Div	— символ дивергенции тензора
div	— символ дивергенции вектора
E	— энергия одного моля, Дж
E_ϕ	— энергия фотона, Дж
E_Π	— энергия силового поля, Дж
W	— собственная энергия термодинамической системы, Дж
Ex	— эксергия, Дж
ex	— удельная эксергия, Дж/кг
F	— свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), Дж
$\bar{F}$	— внешняя сила, Н
$\hat{F}$	— мольная свободная энергия Гельмгольца, Дж/моль
f	— площадь поверхности, м ²
f_i	— круговая частота, рад/с
G	— свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), Дж
G_i	— число предметов с разными свойствами

79. *Хвезюк В. И.* Статистическая термодинамика. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002.
80. *Цеденберг Н. В., Попов В. Н., Морозова Н. А.* Теплофизические свойства гелия. — М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961.
81. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. — М.: Мир, 1966.
82. *Черкинский Ю. С.* Общая термодинамика. — М.: Мир-ПОЛИЭКС, 1992.
83. *Честер Дж.* Теория необратимых процессов. — М.: Наука, 1966.
84. *Эткинс П.* Порядок и беспорядок в природе. — М.: Мир, 1987.
85. *Ястржембский А. С.* Термодинамика и история ее развития. — М.: ГИТЛ, 1966.
86. *Ястржембский А. С.* Техническая термодинамика. — М.: ГИТЛ, 1960.

$\hat{m}$	— молярная масса, кг/моль
$\tilde{m}$	— кратность масс
$\dot{m}$	— секундный расход, кг/с
N	— число действующих внешних сил
N_A	— число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
n	— количество вещества, моль; число частиц; число случайных процессов
Π	— символ произведения
p	— давление, Па
$p_{\text{бар}}$	— барометрическое давление, Па
$p_{\text{ф}}$	— импульс фотона, Н · с
p^0	— нормальное давление, $p^0 = 101\,325$ Па
p^*	— давление торможения, Па
$\tilde{p}$	— безразмерное (нормированное) давление, $\tilde{p} = p/p^0$
p_i	— вероятность исхода случайных процессов
Q	— теплота, Дж
Q_p	— тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении, Дж/моль
$Q_{\hat{V}}$	— тепловой эффект химических реакций при постоянном объеме, Дж/моль
$\bar{Q}_p$	— максимальная отводимая теплота в процессе при $p = \text{const}$
q	— удельная теплота, Дж/кг
R	— удельная газовая постоянная, Дж/(кг · К)
$\hat{R}$	— молярная (универсальная) газовая постоянная: $\hat{R} = 8,31441$ Дж/(моль · К)
r	— расстояние, м; удельная теплота парообразования, Дж/кг
$\vec{r}$	— радиус-вектор
S	— энтропия, Дж/К
$\hat{S}$	— молярная энтропия, Дж/(моль · К)
s	— удельная энтропия, Дж/(кг · К); спин
T	— абсолютная температура, К
T^*	— температура торможения, К
t	— температура, °С
t_s	— температура насыщения, °С
U	— внутренняя энергия, Дж
$U(T)$	— энергия излучения, Дж
u	— удельная внутренняя энергия, Дж/кг
$U(r)$	— потенциал взаимодействия двух частиц
Φ	— число фаз

$\hat{G}$	— мольная свободная энергия Гиббса, Дж/моль
$\hat{g}$	— молярный химический потенциал Гиббса
g	— удельная свободная энергия Гиббса, Дж/кг; ускорение силы тяжести, м/с ²
g_i	— фактор вырождения
Grad	— символ градиента тензора
grad	— символ градиента вектора
H	— энтальпия, Дж
$\hat{H}$	— мольная энтальпия, Дж/моль
H^*	— энтальпия торможения, Дж
h	— удельная энтальпия, Дж/кг; постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
$\hbar$	— постоянная Планка круговая, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \times 10^{-34}$ Дж · с
J	— поток тепловой величины, Дж/(с · м ²)
I	— сила тока, А; термодинамический поток
J_i	— количество информации; обобщенный термодинамический поток
$J_{\text{ср}}$	— среднее количество информации
K	— константа равновесия
K_x	— константа равновесия, выраженная через молярные доли
K_p	— константа равновесия, выраженная через парциальные давления
K_c	— константа равновесия, выраженная через концентрации
κ	— постоянная Больцмана: $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
k	— показатель адиабатного процесса; константа скорости реакции
$K_{\text{от}}$	— отопительный коэффициент
L	— работа по преодолению внешних сил (объемной деформации), Дж
$L_{\text{ц}}$	— работа цикла, Дж
L_{ij}	— кинетические коэффициенты переноса
l	— удельная работа по преодолению внешних сил, Дж/кг
$l_{\text{ц}}$	— удельная работа цикла, Дж/кг
M	— относительная молекулярная масса; число перестановок
$\mathbf{M}$	— число Маха
m	— масса, кг
m_1	— молекулярная масса, кг
m_i	— уровни промежуточных решений

Основные условные обозначения

μ	—	коэффициент (доля) расхода; мольная масса; динамическая вязкость
ν	—	кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$
ν_i	—	стехиометрический коэффициент i -го вещества, вступающего в химическую реакцию; частота колебаний, с^{-1}
π	—	степень повышения давления
$\tilde{\pi}$	—	приведенное давление
π_{κ}	—	степень повышения давления в компрессоре
π_1	—	степень повышения давления в одной ступени компрессора
ψ	—	коэффициент распределения теплоты; волновая функция
ψ_i	—	материальная постоянная, моль
ϕ	—	волновая функция от пространственных координат
ρ	—	плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
σ	—	диаметр молекулы, м; постоянная Стефана—Больцмана, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$
σ_s	—	локальная скорость возрастания энтропии, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{с})$
τ	—	время, с
$\tilde{\tau}$	—	приведенная температура
$\hat{\Phi}$	—	приведенная энергия Гиббса, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
ϕ	—	химический потенциал, $\text{Дж}/\text{моль}$
$\phi_{\text{возд}}$	—	относительная влажность воздуха
ϕ_c	—	скоростной коэффициент сопла
w_i	—	массовая доля i -го компонента

V	—	объем, м ³
$\hat{V}$	—	мольный (молярный) объем, м ³ /моль
v	—	удельный объем, м ³ /кг; скорость процесса
w	—	скорость, м/с; скорость химической реакции, моль/с
$\mathbf{W}$	—	вектор скорости, м/с
x	—	степень сухости пара
x_i	—	мольная (объемная) доля i -го компонента
y	—	степень влажности пара
Z	—	сжимаемость; сумма состояний; номер генерации
Z_k	—	число ступеней компрессора
z	—	статистическая сумма
$z_{\text{выс}}$	—	высота, м
$Z_{\text{ст}}$	—	число степеней свободы
α	—	коэффициент термического (объемного) расширения, 1/К
α_h	—	дифференциальный дроссельный эффект (эффект Джоуля—Томсона)
α_{ji}	—	число атомов j -го вида в i -м веществе (стехиометрический коэффициент реакции разложения вещества на газобразные атомы)
β	—	перепад давлений; диссипативная функция
$\beta_{\text{кр}}$	—	критический перепад давлений
β_T	—	коэффициент изотермической сжимаемости, 1/Па
β_s	—	коэффициент адиабатной сжимаемости, 1/Па
β_{ji}	—	число частиц вида j , содержащихся в i -м веществе
γ	—	показатель политропного процесса
γ_y	—	коэффициент термической упругости, 1/К
Δ	—	символ изменения; оператор Лапласа
δ	—	символ неполного дифференциала (порции)
ϵ	—	степень сжатия
$\epsilon_{\text{пот}}$	—	глубина потенциальной ямы при взаимодействии молекул, Дж
ϵ_x	—	холодильный коэффициент
η_t	—	термический коэффициент полезного действия цикла
ξ	—	пробег (степень превращения, полнота реакции), моль
λ	—	теплопроводность, Вт/(м·К); степень повышения давления при подводе теплоты
$\lambda_{\text{пл}}$	—	удельная теплота плавления, Дж/кг
$\lambda_{\text{с}}$	—	удельная теплота сублимации, Дж/кг
λ_j	—	мольная свободная энергия Гиббса атомов j -го химического элемента

Окончание табл. П1

Наименование величины	Единица измерения	Сокращенное обозначение	
		русскими буквами	латинскими буквами
Динамическая вязкость	ньютон-секунда на квадратный метр	$\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$
Кинематическая вязкость	квадратный метр на секунду	$\text{м}^2/\text{с}$	m^2/s
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	J
Мощность	ватт	Вт	W

Таблица П2

**Приставки для образования кратных
и дольных единиц измерения**

Приставка	Числовое значение	Сокращенное обозначение		Приставка	Числовое значение	Сокращенное обозначение	
		русскими буквами	латинскими или греческими буквами			русскими буквами	латинскими или греческими буквами
Пико	10^{-12}	п	p	Дека	10	да	da
Нано	10^{-9}	н	n	Гекто	10^2	г	h
Микро	10^{-6}	мк	μ	Кило	10^3	к	k
Милли	10^{-3}	м	m	Мега	10^6	М	M
Санتي	10^{-2}	с	c	Гига	10^9	Г	G
Деци	10^{-1}	д	d	Тера	10^{12}	Т	T

Приложение

Таблица П1

Международная система единиц (СИ)

Наименование величины	Единица измерения	Сокращенное обозначение	
		русскими буквами	латинскими буквами
Основные единицы			
Длина	метр	м	m
Масса	килограмм	кг	kg
Время	секунда	с	s
Сила электрического тока	ампер	<i>a</i>	A
Термодинамическая температура	градус Кельвина	К	K
Площадь	квадратный метр	м ²	m ²
Объем	кубический метр	м ³	m ³
Плотность (объемная масса)	килограмм на кубический метр	кг/м ³	kg/m ³
Линейная скорость	метр в секунду	м/с	m/s
Угловая скорость	радиан в секунду	рад/с	rad/s
Линейное ускорение	метр на секунду в квадрате	м/с ²	m/s ²
Угловое ускорение	радиан на секунду в квадрате	рад/с ²	rad/s ²
Сила	ньютон	Н	N
Давление (механическое напряжение)	ньютон на квадратный метр или паскаль	Н/м ² ; Па	N/m ² ; Pa

Окончание табл. ПЗ

Наименование величины	Тепловые единицы системы (СИ) метр-килограмм-секунда-К			Тепловые единицы, основанные на калории		
	Обозначение единиц измерения		Единица величины	Обозначение единиц измерения		Множи- тель пере- вода в еди- ницы СИ
	русскими буквами	латинскими буквами		русскими буквами	латинскими буквами	
Температурный градиент	К/м	К/м	$\text{м}^{-1} \cdot \text{К}$	—	—	—
Тепловой поток	Вт	W	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$	кал/с	cal/s	4,1868
Поверхностная плотность теплового потока	Вт/м ²	W/m ²	$\text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$	кал/(см ² ·с)	cal/(cm ² ·s)	4,1868 · 10 ⁴
Коэффициент теплопередачи	Вт/(м ² ·К)	W/(m ² ·K)	$\text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$	кал/(см ² ·с·К)	cal/(cm ² ·s·K)	4,1868 · 10 ⁴
Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	W/(m·K)	$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$	кал/(см·с·К)	cal/(cm·s·K)	4,1868 · 10 ²

Таблица ПЗ

Тепловые единицы

Наименование величины	Тепловые единицы системы (СИ) метр-килограмм-секунда-К			Тепловые единицы, основанные на калории		
	Обозначение единиц измерения		Единица величины	Обозначение единиц измерения		Множи- тель пере- вода в еди- ницы СИ
	русскими буквами	латинскими буквами		русскими бук- вами	латинскими буквами	
Количество теплоты, термодинамический потенциал	Дж	J	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$	кал	cal	4,1868
Теплоемкость системы, энтропия системы	Дж/К	J/K	$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$	кал/К	cal/K	4,1868
Удельная теплоемкость, удельная энтропия	Дж/(кг·К)	J/(kg·K)	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot \text{К}^{-1}$	кал/(г·К)	cal/(g·K)	4,1868
Удельный термодинамический потенциал, удельная теплота фазового превращения, удельная теплота химической реакции	Дж/кг	J/kg	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	кал/г	cal/g	4,1868

Таблица П5

Соотношение между единицами мощности

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг в секунду	Ватт	Килограммометр в секунду	Лошадиная сила	Лошадиная сила (английская)	Калория в секунду
Эрг в секунду	эрг/с	1	10^{-7}	$1,0197 \cdot 10^{-8}$	$1,3596 \cdot 10^{-10}$	$1,3410 \cdot 10^{-10}$	$2,3884 \cdot 10^{-8}$
Ватт (джоуль в секунд)	Вт (Дж/с)	10^7	1	0,10197	$1,3596 \cdot 10^{-3}$	$1,3410 \cdot 10^{-3}$	$2,3884 \cdot 10^{-1}$
Килограммометр в секунду	кГм/с	$9,8066 \cdot 10^7$	9,8066	1	$1,3333 \cdot 10^{-2}$	$1,3151 \cdot 10^{-2}$	2,3427
Лошадиная сила	л. с.	$7,355 \cdot 10^9$	$7,355 \cdot 10^2$	75	1	0,9863	175,67
Лошадиная сила (английская)	л. с.	$7,457 \cdot 10^9$	$7,457 \cdot 10^2$	76	1,0139	1	178,11
Калория в секунду	кал/с	$4,1868 \cdot 10^7$	4,1868	0,42693	$5,6924 \cdot 10^{-3}$	$5,6145 \cdot 10^{-3}$	1

Таблица П4

Соотношение между единицами работы и энергии

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг	Джоуль	Килограмм-метр	Ватт-час	Калория	Литр-атмосфера	Электрон-вольт
Эрг	эрг	1	10^{-7}	$1,0197 \cdot 10^{-8}$	$2,7778 \cdot 10^{-11}$	$2,3884 \cdot 10^{-8}$	$9,8689 \cdot 10^{-10}$	$6,2419 \cdot 10^{11}$
Джоуль (Ватт-секунда)	Дж (Вт·с)	10^7	1	0,10197	$2,7778 \cdot 10^{-4}$	0,23889	$9,8689 \cdot 10^{-3}$	$6,2410 \cdot 10^{18}$
Килограмм-метр	кГм	$9,8066 \cdot 10^7$	9,8066	1	$2,724 \cdot 10^{-3}$	2,3427	$9,6781 \cdot 10^{-2}$	$6,1205 \cdot 10^{19}$
Ватт-час	Вт·ч	$3,60 \cdot 10^{10}$	$3,60 \cdot 10^3$	$3,6709 \cdot 10^2$	1	$8,6001 \cdot 10^2$	35,527	$2,25 \cdot 10^{22}$
Калория	кал	$4,1868 \cdot 10^7$	4,1868	0,42685	$1,1628 \cdot 10^{-3}$	1	$4,1311 \cdot 10^{-2}$	$2,6126 \cdot 10^{19}$
Литр-атмосфера	л·атм	$1,0133 \cdot 10^6$	$1,0133 \cdot 10^{-2}$	$1,0333 \cdot 10$	$2,815 \cdot 10^{-2}$	24,206	1	$6,325 \cdot 10^{20}$
Электрон-вольт	эв	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	$1,6021 \cdot 10^{-19}$	$1,634 \cdot 10^{-20}$	$4,450 \cdot 10^{-23}$	$3,827 \cdot 10^{-20}$	$1,5813 \cdot 10^{-21}$	1

Учебное издание

**Бурдаков Валерий Павлович
Дзюбенко Борис Владимирович
Меснянкин Сергей Юрьевич
Михайлова Татьяна Васильевна**

ТЕРМОДИНАМИКА

В двух частях

Часть 2

Специальный курс

Учебное пособие для вузов

**Зав. редакцией Т. Д. Гамбурцева
Ответственный редактор Г. С. Лонь
Художественный редактор А. В. Пряхин
Технический редактор М. В. Биденко
Компьютерная верстка А. В. Маркин
Корректор Г. И. Мосякина**

Таблица П6

Земная атмосфера

Высота от уровня океана, км	Темпера- тура, К	Давление, Па	Плот- ность, кг/м ³	Скорость звука, м/с
0	288,1	$1,03 \cdot 10^5$	1,225	340
1	281,6	$8,9 \cdot 10^4$	1,112	336
2	275,1	$7,95 \cdot 10^4$	1,006	332
3	268,6	$7,01 \cdot 10^4$	0,909	328
4	262,2	$6,17 \cdot 10^4$	0,819	325
5	255,4	$5,4 \cdot 10^4$	0,736	320
6	249,2	$4,72 \cdot 10^4$	0,66	316
7	242,7	$4,11 \cdot 10^4$	0,39	312
8	236,2	$3,56 \cdot 10^4$	0,525	308
9	229,7	$3,08 \cdot 10^4$	0,467	304
10	223,2	$2,65 \cdot 10^4$	0,413	299
11	216,8	$2,27 \cdot 10^4$	0,364	295
12	216,6	$1,94 \cdot 10^4$	0,312	295
13	216,6	$1,66 \cdot 10^4$	0,267	295
14	216,6	$1,42 \cdot 10^4$	0,227	295
15	216,6	$1,21 \cdot 10^4$	0,195	295
20	216,6	$5,53 \cdot 10^3$	0,089	295
25	221,5	$2,55 \cdot 10^3$	0,040	300
30	226,5	$1,20 \cdot 10^3$	0,018	304
35	236,5	575	$8,5 \cdot 10^{-3}$	313
40	259,3	287	$4 \cdot 10^{-3}$	321
45	264,2	149	$2 \cdot 10^{-3}$	330
50	279,6	79,7	10^{-3}	331
60	247,0	22,0	$3 \cdot 10^{-4}$	332
70	219,6	5,2	$3 \cdot 10^{-5}$	285
80	198,6	1,1	10^{-5}	272
90	186,6	0,2	10^{-6}	272
100	196,6	0,03	$6 \cdot 10^{-7}$	273
150	627,6	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-9}$	—
200	854,4	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	—
300	970,4	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$	—
400	995,9	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-12}$	—
500	997,9	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-13}$	—
1000	1000,0	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-15}$	—
1200	1000,0	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-15}$	—

Одно из ведущих в России издательств учебной литературы предлагает вашему вниманию литературу для высших учебных заведений



Термодинамика

Учебное пособие
для вузов /

В. П. Бурдаков,
Б. В. Дзюбенко,
С. Ю. Меснянкин,
Т. В. Михайлова:
в 2 т.

Т. 1. — Основной
курс — 480 с.: ил.

Т. 2. — Специаль-
ный курс —
368 с.: ил.

Учебное пособие представляет собой базовый курс термодинамики, необходимый для будущих инженеров, специализирующихся в области высоких технологий. Материал изложен с учетом последних достижений теории и конкретных потребностей инженерной практики.

Изложение строится на основе максимального широкого понимания термодинамики как науки об эффективности (о коэффициентах полезного действия) в процессах преобразования разных видов энергии в различные

виды полезной работы — как в технических устройствах, так и в природе и обществе, в связи с чем авторы относят термодинамику к числу «суперфундаментальных» наук.

В учебном пособии детально обсуждаются базовые понятия и законы термодинамики, излагаются вопросы термодинамики газов, паров и жидкостей, охарактеризованы термодинамические свойства индивидуальных веществ. Подробно рассматривается термодинамика всех видов двигательных установок и преобразователей энергии, их эффективность. Излагаются основы химической и биологической термодинамики, включая информационные аспекты последней.

В книге приведены справочные сведения по ряду конкретных областей техники, в том числе по перспективным схемам двигателей летательных аппаратов, термодинамике параметров земной атмосферы, а также часто встречающиеся мировые константы.

Для студентов и аспирантов вузов, физических факультетов университетов. Может использоваться также в качестве справочника в повседневной инженерной работе.

Расширенный вариант учебника «Начертательная геометрия» тех же авторов. В данном учебнике приведен достаточный теоретический материал, не требующий обращения к другим источникам, изложены методы построения изображений пространственных геометрических форм на плоскости. Большое внимание уделено вопросам, связанным с приложением начертательной геометрии к решению практических задач. Большинство задач и примеров сопровождается решениями, поэтому книга может быть полезна при самостоятельном изучении предмета. Предложенные варианты решения одной и той же задачи способствуют более глубокому изучению предмета.



**Л. Г. Нартова,
В. И. Якунин**

**Начертательная
геометрия.
Теория и практика**

Учеб. для вузов. —
304 с.: ил.

Для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки дипломированных специалистов в области техники и технологии.

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.010105.09.08 от 22.09.2008

Подписано к печати 23.12.08. Формат 60 × 90^{1/16}.
Бумага типографская. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 30,0. Тираж 3000 экз. Заказ № 1529.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Суцевский вал, 49.

Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги
просим направлять в редакцию общего образования
издательства «Дрофа»: 127018, Москва, а/я 79.
Тел.: (495) 795-05-41. E-mail: chief@drofa.ru

По вопросам приобретения продукции
издательства «Дрофа» обращаться по адресу:
127018, Москва, Суцевский вал, 49.
Тел.: (495) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (495) 795-05-52.

Торговый дом «Школьник».
109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.
Тел.: (495) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

Сеть магазинов «Переплетные птицы»:
Тел.: (495) 912-45-76.

Интернет-магазин: <http://www.drofa.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО ордена «Знак Почета»
«Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова».
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.

ISBN 978-5-358-06140-8



9785358061408

Предлагаемое учебное пособие продолжает серию «Классики отечественной науки», начатую в 2003 г. Книга отличается высоким научно-методическим уровнем, фундаментальностью, оригинальным авторским подходом и пользуется широкой известностью у специалистов радиотехнической отрасли, аспирантов и студентов.

В учебном пособии изложены классические основы теории детерминированных и случайных сигналов, преобразования сигналов в радиотехнических цепях, включая вопросы обработки цифровых сигналов, статистических методов в радиотехнике, синтеза цифровых цепей, а также кепстральный анализ сигналов.

За создание этой книги автору в 1988 г. была присуждена Государственная премия в области науки и техники.

Книга пользуется признанием специалистов в данной области.



И. С. Гоноровский
Радиотехнические цепи и сигналы
 Учебное пособие для вузов. — 5-е изд., испр. — 720 с.: ил. — (Классики отечественной науки).

Для студентов и аспирантов радиотехнических специальностей вузов, а также радиоинженеров.



**П. И. Дудник,
 А. Р. Ильчук,
 Б. Г. Татарский**
Многофункциональные радиолокационные системы
 Учебное пособие для вузов / под ред. Б. Г. Татарского. — 288 с.: ил. — (Радиотехнические системы).

Для студентов и аспирантов радиотехнических вузов страны, преподавателей, специалистов в области разработки и создания современных РЛС.

В учебном пособии рассматривается круг вопросов, связанных с действием многофункциональных радиолокационных систем (МФ РЛС) в различных режимах излучения и обработки радиолокационных сигналов. Структурно пособие разделено на четыре части.

В первой части рассматриваются задачи, решаемые МФ РЛС, предъявляемые к ним требования, а также их режимы излучения и функционирования.

Во второй части излагаются вопросы обработки радиолокационных наблюдений, особенности отраженных сигналов и помех, радиолокационных измерений в различных режимах излучения, автоматическое сопровождение воздушных целей при обзоре пространства и в режиме непрерывного сопровождения.

В третьей части рассматриваются вопросы формирования радиолокационного изображения земной поверхности, селекции движущихся целей, распознавания и опознавания объектов наблюдения.

В четвертой части рассматриваются особенности структурного построения МФ РЛС.

В учебнике сжато изложены основы теории, расчетов и конструирования деталей и механических узлов, которые используются в машиностроении. Дополнительно включены разделы: приводы, динамика машин, основы триботехники, корпусные детали, рычажные передачи и др. Учтены последние изменения нормативных документов, методик расчета и конструирования, приведены примеры конструкций современных механизмов и деталей. Использован опыт научно-исследовательских институтов и конструкторских бюро. Приведены материалы, связанные с достижениями авиационной и космической техники в обеспечении высоких показателей надежности и КПД, снижения массы и габаритов, стойкости к различным воздействиям, что в перспективе применимо в самых различных отраслях машиностроения.

Содержание учебника соответствует типовой программе Министерства образования и науки РФ.



Детали машин и основы конструирования

Учеб. для вузов /
Г. И. Рощин,
Е. А. Самойлов,
Н. А. Алексеева
и др. — 416 с.: ил.

Для студентов технических университетов и вузов машиностроительных специальностей, а также для аспирантов, преподавателей и специалистов в области машиностроения.



Прикладная механика

Учеб. для вузов /
В. В. Джамай,
Е. А. Самойлов,
А. И. Станкевич
и др. — 416 с.: ил.

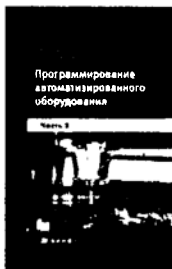
Для студентов немашиностроительных специальностей вузов. Книга будет полезна также при выполнении курсовых проектов, для самостоятельного изучения и контроля полученных знаний.

В соответствии с типовой программой курса «Прикладная механика» в данном учебнике на высоком научно-методическом уровне изложены фундаментальные разделы дисциплин: «Теория механизмов и машин», «Сопротивление материалов», «Взаимозаменяемость, стандартизация и технические измерения», «Триботехника» и «Детали машин».

По сравнению с ранее выходившими учебниками содержание курса существенно обновлено в соответствии с современными требованиями, учтены отечественные и зарубежные достижения последних лет. Впервые в учебной литературе освещены в необходимом объеме основы трибологии — междисциплинарной науки о трении, износе и смазке. Подробно излагаются теория и методы проектирования современных механизмов и приводов для новых отраслей промышленности. Приводятся сведения о современных конструкционных материалах.

Первая часть пособия освещает основные аспекты создания управляющих программ для металлообрабатывающего автоматизированного оборудования с ЧПУ различных типов и классов, что позволяет осуществлять не только автоматическое управление обработкой заготовок деталей, но и дистанционное программирование такой обработки, с передачей управляющих программ по специальным каналам связи. Рассматриваются вопросы отладки и редактирования программ.

Задачи программирования решаются в полном взаимодействии с основными задачами разработки технологии, оборудования, технологической оснастки. Содержание книги соответствует программам дисциплин «Программирование автоматизированного оборудования», «Автоматизация технологических процессов», «Программирование обработки на станках с ЧПУ».



**П. П. Серебrenицкий,
А. Г. Схиртладзе**

**Программирование
автоматизированного
оборудования**

Пособие для вузов:
В 2 ч. —
Ч. 1. — 352 с.: ил.

Для студентов машиностроительных специальностей вузов, а также инженерно-технических работников машиностроительных предприятий.



**П. П. Серебrenицкий,
А. Г. Схиртладзе**

**Программирование
автоматизированного
оборудования**

Пособие для вузов:
В 2 ч. —
Ч. 2. — 480 с.: ил.

Для студентов машиностроительных специальностей вузов, а также инженерно-технических работников машиностроительных предприятий.

Во второй части пособия рассмотрены основные принципы автоматизации процесса металлообработки, подготовки управляющих программ (УП), приведены структура и классификация систем автоматизации управления (САУ) по различным признакам, языкам САУ. Приведен материал по организации и составу автоматизированного рабочего места технолога-программиста, его техническому оснащению; представлены возможности промышленных роботов (ПР), их классификация, схемы и методы программирования ПР, языки управления робототехническими системами; изложены принципы электроэрозионной обработки, используемое при этом оборудование и методика его программирования.

В пособии изложены вопросы общей теории антенн, такие как основные теоретические соотношения, диаграммы направленности простейших излучателей и решеток излучателей, общие методы расчета полей антенн, в том числе антенн сверхвысоких частот, диаграммы направленности плоских раскрытов, основы теории щелевых антенн. Изложены методы геометрической оптики. Характер изложения фундаментальных сведений отличается ясностью и доступностью.

Для студентов вузов, обучающихся по специальностям 200700 «Радиотехника», 200900 «Сети связи и системы коммутации», 201000 «Многоканальные телекоммуникационные системы», 201100 «Радиосвязь, радиовещание и телевидение»,



Радиосистемы управления

Учеб. для вузов / В. А. Вейцель, С. А. Волковский, А. С. Волковский и др.; под ред. В. А. Вейцеля. — 416 с.: ил. — (Радиотехнические системы).

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Радиоэлектронные системы» направления подготовки дипломированных специалистов «Радиотехника». Может быть

В книге, написанной ведущими специалистами научно-исследовательских институтов и ОКБ России, главным образом ГосНИИАС, освещаются вопросы применения ударной авиации России и научно-технические достижения в разработке образцов авиационной техники, вооружения и авиационных систем. Данная монография является органическим продолжением книги, посвященной авиации ПВО.

В ней описаны конкретные достижения, реализованные в ударных комплексах армейской (вертолеты «Ми» и «Ка»), фронтовой (самолеты «Су» и «Миг») и дальней (самолеты «Ту») авиации и касающиеся в первую очередь их боевого применения, боевых возможностей и интеллектуального уровня борта летательного аппарата (ЛА) и ракет в решении боевых задач. Рассматриваются оружие, применяемое на указанных типах ЛА, системы управления вооружением и системы наведения оружия на цель с высокой точностью.



Я. Н. Фельд,
Л. С. Бененсон

Основы теории антенн

Учебное пособие для вузов. — 464 с.: ил. (Классики отечественной науки).

201200 «Средства связи с подвижными объектами», 071700 «Физика и техника оптической связи», а также для аспирантов радиотехнических, радиофизических и связанных специальностей.

В учебнике излагаются вопросы теории и техники систем радиоуправления движением летательных аппаратов. Рассматриваются структурные схемы систем радиоуправления, вопросы теории и инженерного проектирования радиоэлектронных средств, используемых в подобных системах. Анализируются ошибки управления при воздействии помех. Особое внимание уделяется способам радиоуправления орбитальными аппаратами различного назначения, командным радиосистемам с цифровыми методами выделения сигналов, самонаведению и автономному радиоуправлению.

полезна специалистам, занимающимся проектированием и эксплуатацией радиоустройств систем управления и навигации.



Авиация ВВС России и научно-технический прогресс. Боевые комплексы и системы вчера, сегодня, завтра

Монография / Е. А. Федосов, В. И. Червин и др.; под ред. Е. А. Федосова. — 736 с.: ил. — (Авиация и космонавтика).

Для научной общественности, специалистов, студентов и преподавателей авиационных вузов, военных, а также для всех, интересующихся отечественной военной авиацией.