



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1975

**ДОПУЩЕНО
МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО
И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ**

А. И. АНДРЮЩЕНКО

**ОСНОВЫ
технической
термодинамики
реальных
процессов**

**ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ**



6П2.2
А65
УДК 536.7(075)

Рецензент — кафедра теоретических основ тепло-
техники Московского энергетического института.

Андрющенко А. И.

А65 Основы технической термодинамики реаль-
ных процессов. Учеб. пособие для втузов. Изд.
2-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1975.
264 с. с ил.

В книге излагаются основные вопросы первой части курса технической термодинамики, предусмотренные программой для студентов высших технических учебных заведений, обучающихся по специальности «Тепловые электрические станции». Основные начала термодинамики и термодинамические процессы рассматриваются применительно к реальным условиям их осуществления при наличии внешней и внутренней необратимости. Излагается эксергетический метод анализа реальных процессов.

По сравнению с первым изданием книга дополнена основами термодинамики сложных систем, в том числе систем с переменной массой и сложными полями. Переработаны разделы, касающиеся вопросов химической термодинамики, изложены теорема Нерста и ее следствия. Подробно рассмотрены дифференциальные уравнения необратимых процессов применительно к паро- и газотурбинным теплоэнергетическим установкам.

А 30302—351
001(01)—75 144—75

6П2.2

Издательство «Высшая школа», 1975.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Годы, истекшие после выхода в свет первого издания настоящей книги, знаменовались бурным развитием науки и техники, в том числе теплотехники и ее теоретических основ. Различные методы термодинамического анализа реальных процессов находят все большее применение в исследованиях современных теплоэнергетических блоков. Возникла необходимость освещения в учебниках и изложения в читаемых курсах технической термодинамики таких новых разделов, как «уравнения термодинамики для сложных термодинамических систем и систем с переменной массой»; «новые дифференциальные зависимости в частных производных, описывающие реальные процессы в паровых и газовых турбинах», и др.

Предлагаемое читателям новое (второе) издание «Основ технической термодинамики реальных процессов» учитывает новые требования к учебникам и учебным пособиям применительно к теплоэнергетическим специальностям высших технических учебных заведений и в первую очередь специальности «Тепловые электрические станции». Соответственно этому книга дополнена новыми разделами и переработано содержание некоторых ее старых разделов. Значительно переработаны разделы «дифференциальные уравнения термодинамики», «эксергия» и «термохимические процессы».

Выражаю благодарность рецензентам настоящего издания — кафедре теоретических основ теплотехники Московского энергетического института во главе с проф. Це-

дербергом Н. В., а также всем выступившим в печати с рецензиями на первое издание книги за их весьма ценные замечания, которые автор стремился учесть при переработке книги.

Все замечания и пожелания читателей просим сообщить по адресу: Москва, К-51, Неглинная ул., 29/14, издательство «Высшая школа».

Автор

ВВЕДЕНИЕ

[ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ]

Термодинамика как самостоятельная наука о тепловых явлениях и преобразовании тепловой энергии в механическую сложилась во второй половине XIX в. в результате ряда технических и научных открытий и бурного развития тепловых двигателей.

Исследованиями Г. Гесса, Р. Майера, Д. Джоуля и Г. Гельмгольца в 40-х годах XIX столетия был установлен первый закон термодинамики, выражающий всеобщий закон сохранения и превращения энергии. Основные идеи этого закона были высказаны еще М. В. Ломоносовым в 1748 г. В 50-х годах XIX столетия Р. Клаузиус и В. Томсон, развивая идеи С. Карно, установили второй закон термодинамики.

Все эти открытия заставили отказаться от старой метафизической теории теплорода и заложили основы новой науки, первоначально названной механической теорией, затем термостатикой и термодинамикой.

Появление термодинамики как науки позволило создать теорию паровых машин, затем двигателей внутреннего сгорания и различных типов теплоэнергетических установок.

В конце 60-х и начале 70-х годов XIX в. были созданы первые русские учебники по термодинамике А. В. Гадюлина, М. Ф. Окатова, И. А. Вышнеградского, в которых излагалась термодинамическая теория и ее приложение при исследовании многих явлений, в том числе работы паровых двигателей. Важным шагом в развитии термоди-

намики явились русские учебники А. А. Брандта, А. А. Радцига (1900 г.), а также такие крупные исследования русских ученых, как открытие Д. И. Менделеевым критического состояния вещества, развитие учения о критическом состоянии А. Г. Столетовым, М. П. Авенариусом и др., развитие общей кинетической теории вещества Н. Н. Пироговым, новая трактовка второго закона и его аналитического выражения Н. Н. Шиллером, исследование термодинамических свойств водяного пара М. П. Вукаловичем и его школой. Значительным шагом в развитии курса технической термодинамики являются учебники И. А. Быкова (1928 г.), В. Шюле (1935 г.), А. М. Литвина (1939—1964 гг.), В. А. Кириллина и др. (1968 г.). Особое место занимают учебник А. С. Ястржембского, переиздававшийся 11 раз (с 1926 по 1960 г.), и учебник М. П. Вукаловича и И. И. Новикова, переиздававшийся с 1952 по 1968 г. Эти книги и в настоящее время еще служат в качестве основных учебников при подготовке инженеров-теплоэнергетиков.

Все большее расширение круга вопросов, изучаемых термодинамикой, привело к выделению из общей (или физической) термодинамики технической и химической термодинамик.

Техническая термодинамика, которая ограничивалась ранее изучением превращения теплоты в работу на основе идеальных циклов тепловых двигателей, с течением времени получила большое развитие за счет исследований реальных процессов, имеющих место в теплоэнергетических и теплоиспользующих установках.

В настоящее время техническая термодинамика изучает весьма широкий круг взаимных превращений тепловой, химической и других видов энергии с точки зрения применения этих превращений в технике, устанавливая пути достижения наибольшей полезной работы в различных тепловых двигателях и теплоэнергетических установках.

Главным образом техническая термодинамика исследует соотношения между параметрами термодинамических систем и совершаемой работой. Напомним определение каждого из этих понятий, в общем известных из курсов физики.

Термодинамической системой называют совокупность материальных тел, находящихся в тепловом и механическом взаимодействии.

В технической термодинамике материальные тела, входящие в состав системы, по их роли делят на горячие и холодные источники тепла (или теплоотдатчики и теплоприемники) и рабочие тела.

В термодинамическую систему включают источники тепла, рабочие тела и окружающую их среду. В частном случае отдельно взятое тело, состоящее из молекул и атомов, можно также рассматривать как термодинамическую систему.

Горячим источником (теплоотдатчиком) называют тело, имеющее, как правило, наиболее высокую температуру и отдающее свою энергию рабочим телам системы в форме тепла.

Холодным источником (теплоприемником) называют тело, к которому подводится тепло от рабочих тел системы. В технических системах в качестве холодного источника, как правило, используется окружающая среда, состоящая из окружающего нас атмосферного воздуха и воды в открытых водоемах.

Рабочим телом является, как правило, газообразное вещество, которое, изменяя свое состояние под воздействием нагревания и охлаждения, а также совершая процессы расширения и сжатия, превращает тепловую энергию в механическую или электрическую.

Состоянием системы называют определенное сочетание свойств данной системы, которыми являются любые наблюдаемые показатели системы.

Параметром состояния системы называют такой ее показатель, изменение которого обязательно связано с изменением состояния системы. Параметры состояния позволяют делать количественную оценку состояния системы. Два состояния системы будут тождественными, если в обоих случаях все ее параметры, т. е. все свойства системы, являются одинаковыми. Соответствующие показатели, относящиеся к какому-либо телу, называют *параметрами состояния данного тела*.

Всякое изменение состояния тела или системы, связанное с тепловыми явлениями, называют *термодинамическим процессом*.

В термодинамическом процессе обязательно изменяется хотя бы один параметр состояния, а также, как правило, происходит теплообмен и совершается работа.

Непрерывную последовательность состояний, через которые проходит система в рассматриваемом процессе, называют *путем процесса*.

Поскольку параметры состояния определяются только конечным состоянием тела или системы, то они не зависят от пути процесса, приведшего к этому состоянию.

Совокупность последовательных термодинамических процессов, при которых конечное и начальное состояния рабочего тела совпадают, называют *термодинамическим циклом*, или просто *циклом*.

В каждом цикле имеются процессы подвода тепла от одного источника и отдачи тепла другому источнику, а также процессы совершения работы расширения и сжатия. Следовательно, в любом термодинамическом цикле обязательно участвует система тел, состоящая хотя бы из одного источника тепла, рабочего тела и окружающей среды.

Все параметры состояния любой термодинамической системы подразделяются на интенсивные и экстенсивные. *Интенсивными* называют параметры, не зависящие от количества вещества (например, давление, температура), а *экстенсивными* — зависящие от количества вещества (например, объем). Все экстенсивные параметры обладают свойствами *аддитивности*. Параметры, отражающие внутреннюю тепловую энергию, называют *калорическими*.

Температура, давление и удельный объем являются основными параметрами состояния.

Температура, согласно кинетической теории газов, характеризует среднюю кинетическую энергию поступательного движения элементарных частиц вещества (молекул):

$$m\overline{\omega^2}/2 = aT,$$

где m — масса молекулы; ω — средняя квадратичная скорость поступательного движения молекул; a — коэффициент пропорциональности; T — абсолютная температура.

Исходя из принятого определения, термодинамика рассматривает температуру как среднестатистическую величину, которая может характеризовать систему, состоящую из очень большого числа молекул, находящихся в хаотическом (тепловом) движении. Поэтому к единичным атомам и молекулам нельзя применять такое понятие температуры.

Термодинамическим параметром состояния тел или системы является *абсолютная температура*, отсчитываемая от абсолютного нуля температуры по шкале Кельвина.

Для практических измерений температуры пользуются международной шкалой Цельсия. Соотношение между этими шкалами следующее:

$$T = t + 273,15 \text{ К.}$$

Градус абсолютной шкалы (К) численно равен градусу шкалы Цельсия, так как

$$dT = dt.$$

Давлением в технической термодинамике называют силу воздействия вещества на ограничивающую его поверхность, отнесенную к единице этой поверхности.

Согласно кинетической теории газов, давление определяют как среднестатистическую силу ударов молекул о стенку сосуда, в котором находится газ, пропорциональную кинетической энергии поступательного движения указанных частиц. При отсутствии взаимного притяжения молекул

$$p = (2/3)n (\overline{m\vec{v}^2}/2),$$

где n — количество молекул, приходящихся на единицу объема газа.

В реальных газах, где имеют место силы взаимного притяжения и отталкивания молекул, указанная зависимость несколько нарушается и давление представляет собой результирующую силу воздействия данного газа или жидкости на единицу окружающей его поверхности. Согласно законам механики, с такой же силой давят на этот газ окружающие его тела (стенки сосуда).

Давление, создаваемое атмосферным воздухом, называют *барометрическим*. Если абсолютное давление p_a вещества в каком-либо сосуде больше барометрического B , то разность между ними ($p_a - B$) называют *избыточным давлением*:

$$p_n = p_a - B.$$

Когда абсолютное давление газа или пара в сосуде ниже барометрического, т. е. при $p_a < B$, разность

$(B - p_a)$ называют *разрежением*, или *вакуумом*:

$$W = B - p_a.$$

Согласно Международной системе единиц, удельное давление измеряют в ньютонах на квадратный метр (Н/м^2) и называют *паскалем* (Па). Давление в 10^6 Н/м^2 называют *мегапаскалем*: $1 \text{ МПа} = 10^6 \text{ Н/м}^2$.

В технических установках до настоящего времени пользуются еще старой единицей удельного давления — *технической атмосферой*, представляющей собой силу 1 кгс, действующую на 1 см^2 площади:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ат} &= 1 \text{ кгс/см}^2 = 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2 = \\ &= 0,981 \text{ бар}, 1 \text{ бар} = 1,01972 \text{ кгс/см}^2. \end{aligned}$$

Удельным объемом v в термодинамике называют объемом 1 кг массы вещества. Таким образом, размерностью удельного объема будет $\text{м}^3/\text{кг}$. Величину, обратную удельному объему, называют *плотностью* вещества (кг/м^3):

$$\rho = 1/v.$$

Давление, удельный объем и температуру называют *термическими параметрами состояния*. Между этими тремя параметрами (p, v, T) существует определенная взаимосвязь, позволяющая выразить любой из них через два остальные, т. е.

$$p = f(v, T); \quad v = f(p, T); \quad T = f(p, v).$$

Указанные зависимости определяются физическими свойствами рассматриваемых веществ, их состоянием и называются *уравнениями состояния*. Например, известное из курса физики уравнение Клапейрона, устанавливающее взаимную связь и зависимость между этими параметрами для идеального газа, представляет собой уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT,$$

где R — газовая постоянная, $\text{Н} \cdot \text{м}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Вещества, используемые в тепловых двигателях или теплоэнергетических установках в качестве рабочих тел или теплоносителей, могут находиться в различных состояниях: твердом, жидком и газообразном.

Чистым веществом называют систему, однородную по составу и неизменную в химическом отношении. Эти три

состояния чистого вещества называют *фазами*. В общем случае фазой называют любой физически однородный вид системы. Твердая, жидкая и газообразная фазы вещества могут существовать раздельно или совместно в различных сочетаниях. Так, одновременно вещество может находиться частично в твердом и частично в жидком состояниях или частично в жидком и частично в газообразном состояниях, а также одновременно в твердом и газообразном состояниях. Некоторые вещества могут иметь несколько твердых фаз, одна из которых представляет аморфную форму, а другие — различные кристаллические. Границы между фазами обычно определяются четкими поверхностями раздела. Систему, состоящую из одной фазы, называют *гомогенной*, а из двух фаз одновременно — *гетерогенной*.

Переход чистого вещества из одного фазового состояния в другое сопровождается определенным тепловым эффектом. Так, если нагревать лед при неизменном нормальном атмосферном давлении, то его температура будет равномерно повышаться до тех пор, пока не достигнет 0°C . Дальнейший подвод тепла уже не вызывает повышения температуры, а лед станет превращаться в воду, т. е. плавиться, при неизменной температуре.

При нагревании воды ее температура также повышается, пока не достигнет температуры кипения (зависящей от давления этой жидкости). С этого момента дальнейшее нагревание жидкости не сопровождается повышением ее температуры, а будет происходить *парообразование* (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$), т. е. процесс превращения жидкости в пар. Процесс, обратный парообразованию, называют *конденсацией* пара.

Пар, образующийся в процессе кипения, находится в равновесии с жидкостью и имеет с нею одинаковые давления и температуру. Такой пар называют *насыщенным*, насыщенный пар без жидкой фазы — *сухим насыщенным паром*. Если же имеется какая-то часть неиспарившейся жидкости, то такой пар называют *влажным*. По существу влажный пар представляет собой механическую смесь сухого насыщенного пара и жидкости, нагретой до температуры кипения при данном давлении. Увеличение давления для всех известных жидкостей приводит к повышению их температуры парообразования, которую часто называют *температурой насыщения* и обозначают через t_n (или T_n).

Последующий подвод тепла к сухому насыщенному пару (при том же давлении) приводит к повышению его температуры. Такой пар, температура которого выше температуры кипения жидкости при данном давлении, называют *перегретым паром*.

Температура плавления твердой фазы также является функцией ее давления. Для большинства веществ с увеличением давления температура плавления повышается. Однако для воды эта зависимость оказывается своеобразной: при давлениях ниже 200 МПа температура плавления с ростом давления понижается, при более высоких давлениях повышается.

Для каждого вещества можно в диаграмме $t-p$ построить кривую $t_n=f(p)$. Эта кривая в верхней своей части заканчивается определенной точкой, называемой *критической*. Значения t_n , p и других параметров вещества, соответствующих критической точке, называют *критическими параметрами состояния*. При сверхкритическом давлении процесса кипения (и обратного ему — конденсации) не происходит, а переход из жидкой фазы в парообразную осуществляется при непрерывном повышении температуры вещества. В этой области двухфазного состояния не существует и четкой границы между жидкостью и паром установить невозможно. Такое явление объясняется одинаковым характером взаимодействия между молекулами в жидкостях и газах при высоких давлениях и температурах.

Весьма интересными свойствами обладают вещества и при очень низких температурах и давлениях. Для примера рассмотрим фазовую диаграмму двуокиси углерода (CO_2) (рис. 0.1). Из этой диаграммы видно, что ниже определенного давления твердая фаза может существовать в равновесии с паровой фазой или превращаться непосредственно в пар, минуя жидкую фазу. Такой процесс непосредственного превращения твердой фазы в паровую называют *сублимацией* (а обратный ему — *десублимацией*).

Выше этого давления паровая фаза может существовать в равновесии только с жидкой фазой. Таким образом, фазовая диаграмма в $p-t$ -координатах представляет собой сочетание трех различных кривых: жидкость — пар, твердое состояние — жидкость и твердое состояние — пар. Все эти кривые, как видно из рис. 0.1, пересекаются в одной точке (точка T), которую называют



0.1

тройной точкой. Этой точке соответствует состояние вещества, в котором все три фазы (твердая, жидкая и паровая) могут существовать одновременно.

Техническая термодинамика, как правило, исследует изменение состояния веществ, находящихся в трех различных областях:

а) область идеально-газового состояния, в которой вещество находится при очень низких давлениях и высоких температурах (по сравнению с критическими). В этой области соотношение между термическими параметрами (p , v и T) приблизительно соответствует уравнению Клапейрона.

Предельное состояние вещества, при котором оно абсолютно точно подчиняется уравнению Клапейрона, называют *идеальным газом*;

б) область парообразного состояния, где вещество находится при давлениях и температурах, относительно близких к критическим. Она включает в себя состояния влажного (жидкость плюс насыщенный пар) и перегретого пара. В этой области состояние вещества не подчиняется газовым уравнениям и имеет свои характерные для каждой фазы зависимости;

в) область реальных газов, занимающая промежуточное положение между идеальным газом и перегретым паром. В этой области вещество находится в газообраз-

ном состоянии, но уже не подчиняется уравнению Клапейрона. Состояние между p , v и T реальных газов приближенно выражается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT,$$

где a и b — постоянные для данного вещества величины.

Вещество в состоянии, когда оно абсолютно точно подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, называют *ван-дер-ваальсовским газом*.

Реальными процессами называют процессы изменения состояния реального вещества (газа или пара), происходящие в действительных условиях его нагревания, охлаждения или совершения работы. При этом, естественно, существует трение между частицами вещества и термическое сопротивление.

Чтобы можно было пользоваться термодинамическими зависимостями, все процессы рассматриваются как *квазиравновесные*, т. е. достигающие в каждой точке процесса почти статического равновесного состояния между отдельными частицами и фазами вещества.

Основными термодинамическими процессами в теплоэнергетических установках являются: *изобарный*, когда происходят нагрев, парообразование и конденсация рабочих тел при постоянном их давлении; *адиабатный*, в котором без подвода или отвода тепла совершается сжатие газов, паров или жидкостей или их расширение с целью получения работы. Процессы при постоянном объеме (*изохорный*) и при постоянной температуре (*изотермный*) используют реже.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1.1. ВИДЫ ЭНЕРГИИ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

Энергия проявляется в различных формах движения материи, заполняющей все мировое пространство. Свойством, присущим всем видам энергии и объединяющим их, является способность каждого вида энергии переходить при определенных условиях в любой другой ее вид в строго определенном количественном соотношении. Это позволяет все виды энергии измерять в одних единицах. Согласно действующему ГОСТ 8550—61 в СССР в качестве такой единицы принят джоуль ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$).

Почти все виды энергии, рассматриваемые в технической термодинамике, за исключением тепловой, представляют собой энергию направленного движения. Так, например, механическая энергия проявляется в непосредственно наблюдаемом движении тел, имеющем определенное направление в пространстве (движение газа по трубе, полет снаряда, вращение вала и т. п.). Электрическая энергия проявляется в движении электронов по проводнику (электрический ток) или в виде направленного электрического поля (статическое электричество).

Химическая энергия, освобождаемая при какой-либо химической реакции (например, при горении топлива в воздухе), представляет собой потенциальную энергию атомов, выделяющуюся при образовании новых молекул.

Иначе говоря, и химическая энергия является энергией направленного движения.

Атомная, или, точнее, внутриядерная энергия, подобно химической, также является потенциальной энергией, выделяющейся при делении ядер атома (в атомном реакторе) или при их синтезе и образовании новых химических элементов (термоядерные реакции).

В отличие от всех перечисленных выше видов энергии направленного движения тепловая энергия выражается в молекулярном и внутримолекулярном хаотическом движении, представляя собой энергию хаотического движения атомов и молекул вещества. Тепловая энергия газов проявляется в колебательном, вращательном и поступательном движениях молекул, которые постоянно меняют свою скорость по величине и направлению. При этом каждая молекула может беспорядочно перемещаться по всему объему газа. В твердых телах тепловая энергия проявляется в колебаниях молекул и атомов относительно положений, определяемых кристаллической структурой вещества, в жидкостях — в колебании и перемещении молекул или их комплексов. Следовательно, коренным отличием тепловой энергии от других видов энергии является то, что она представляет собой энергию не направленного, а хаотического движения. В результате этого превращение тепловой энергии в любой вид энергии направленного движения имеет свои особенности, изучение которых и является одной из главных задач технической термодинамики.

Каждое тело в любом его состоянии может обладать одновременно различными видами энергии, в том числе тепловой, механической, электрической, химической, внутриядерной, а также потенциальной энергией различных физических полей (гравитационного, магнитного, электрического).

Сумма всех видов энергии, которыми обладает тело, представляет собой полную его энергию.

Как известно из курса физики, между полной энергией и массой G существует строгая пропорциональность

$$E = Gc^2,$$

где c — скорость света.

Следовательно, изменение полной энергии тела всегда приводит к изменению его массы.

Однако сообщаемая телу или отдаваемая им другим телам в тепловых процессах энергия по сравнению с его

полной энергией обычно настолько мала, что вызываемое этим изменение массы оказывается незначительным. Так, например, при нагреве 268 м^3 воды от 20 до 100°C ее масса увеличивается всего лишь на 1 мг . Поэтому в практических расчетах по технической термодинамике указанное изменение массы не учитывается. Массу тела принимают независимой от его энергии. Полную энергию тела удобно представить в виде суммы его внутренней U и внешней $E_{\text{вн}}$ энергий.

Тепловая, химическая и ядерная энергии входят в состав внутренней энергии тела. Все прочие виды энергии, связанные с перемещением тела, а также потенциальная энергия внешних физических полей относятся к его внешней энергии. Например, внешней энергией летящего снаряда в зоне действия сил земного притяжения будет сумма его кинетической $E_{\text{к}}$ и потенциальной энергии гравитационного поля $E_{\text{п.г}}$. Если газ или жидкость движется непрерывным потоком в трубе, то в его внешнюю энергию дополнительно входит энергия проталкивания, иногда называемая энергией давления $E_{\text{пр}}$.

Внешняя энергия, следовательно, представляет собой сумму $E_{\text{вн}} = E_{\text{к}} + \sum E_{\text{п}i} + E_{\text{пр}}$, где $E_{\text{п}i}$ — потенциальная энергия i -го поля (магнитного, электростатического и т. д.).

Внутренняя энергия тела может быть представлена как бы состоящей из двух частей: внутренней тепловой энергии $U_{\text{т}}$ и так называемой нулевой энергии U_0 , равной внутренней энергии тела, условно охлажденного до абсолютного нуля температуры:

$$U = U_0 + U_{\text{т}}.$$

Внутренней тепловой энергией является та часть полной внутренней энергии тела, которая связана с тепловым, хаотическим движением молекул и атомов и может быть выражена через температуру тела и другие его параметры. Здесь следует отметить, что, поскольку температура реального тела только частично отражает его внутреннюю тепловую энергию, изменение последней может иметь место и при постоянной температуре тела. Примерами этого являются процессы испарения, плавления, сублимации, в которых происходит фазовое превращение и меняется степень хаотичности молекулярного движения.

Таким образом, полная энергия тела в общем случае может быть представлена в виде суммы нулевой U_0 , внутренней тепловой U_t , внешней кинетической E_k , суммы внешних потенциальных $\sum E_{pi}$ энергий и энергии проталкивания $E_{пр}$:

$$E = U_0 + U_t + E_k + \sum E_{pi} + E_{пр}. \quad (1.1)$$

Каждая из этих составляющих полной энергии может при определенных условиях превращаться одна в другую. Например, в химических реакциях происходит взаимное превращение U_0 в U_t . Если реакция экзотермическая, то часть нулевой энергии превращается в тепловую. Нулевая энергия полученных веществ оказывается меньшей, чем исходных, — происходит «выделение тепла». В эндотермических реакциях происходит обратное явление: нулевая энергия увеличивается за счет уменьшения тепловой энергии — происходит «поглощение тепла».

В процессах, не связанных с изменением химического состава вещества, нулевая энергия не меняется и остается постоянной. В этих условиях меняется только внутренняя тепловая энергия. Это позволяет в различных расчетных уравнениях учитывать изменение только внутренней тепловой энергии, которую в дальнейшем будем называть просто внутренней энергией U .

Внутренняя энергия U , как видно, представляет собой энергию хаотического движения молекул и атомов и включает в себя энергию поступательного, вращательного и колебательного движений как молекулярного, так и внутримолекулярного, а также потенциальную энергию сил взаимодействия между молекулами. Для каждого конкретного газа силы взаимодействия между молекулами зависят от расстояния между ними, или, иначе говоря, от его удельного объема. Поэтому внутреннюю энергию можно представить как функцию двух основных параметров состояния — температуры T и объема V :

$$U = f(V, T).$$

Так как для любого газа существует определенная связь между его параметрами, то внутренняя энергия может быть выражена также в виде функции любых других двух параметров состояния:

$$U = f_1(p, T), \quad U = f_2(p, V) \text{ и т. п.}$$

Внутренняя энергия тела в любом его состоянии не зависит от процесса, предшествовавшего данному состоянию. Значит, для любого замкнутого процесса (цикла) справедливо выражение

$$\oint dU = 0.$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия является параметром состояния рассматриваемого тела (системы). Иначе говоря, всякое изменение U всегда вызывает изменение состояния тела.

Внутренняя энергия U обладает также свойством аддитивности, согласно которому внутренняя энергия тел A и B всегда равна сумме внутренних энергий каждого из этих тел, т. е.

$$U_{AB} = U_A + U_B.$$

Если тело массой G имеет внутреннюю энергию U , то внутренняя энергия 1 кг этого тела

$$u = U/G.$$

Величину u называют *удельной внутренней энергией* и измеряют в Дж/кг. Внутренняя энергия относится к калорическим параметрам состояния.

Внешняя кинетическая энергия (Дж) представляет собой энергию поступательного движения тела как целого и выражается формулой

$$E_k = G(\omega^2/2), \quad (1.2)$$

где G — масса тела, кг; ω — скорость движения, м/с.

Внешняя кинетическая и внешняя потенциальная энергии не являются параметрами состояния, поскольку их величина не определяет физического состояния тела или системы.

Внешняя потенциальная энергия как энергия направленного действия статических полей может быть выражена через возможные работы каждого поля от заданного положения до каких-то нулевых. Так, потенциальная энергия гравитационного поля выражается как произведение веса G этого тела на его высоту H над каким-либо нулем отсчета:

$$E_{п.г} = GH.$$

Здесь вес тела представляет собой силу, а высота H — соответствующую координату. Рассматривая удельную

потенциальную энергию, приходящуюся на единицу массы (1 кг), следует, очевидно, общую силу разделить на массу этого тела.

По такому же принципу можно определить потенциальную энергию любого другого поля, например электростатического, магнитного и т. п.:

$$E_{ii} = \xi X, \quad (1.3)$$

где ξ — обобщенная сила, отнесенная к 1 кг массы рассматриваемого тела; $X = Gx$ — обобщенная координата.

Суммарная внешняя потенциальная энергия, учитываемая уравнением (1.1),

$$\sum E_{ii} = \sum_{i=1}^n \xi_i X_i, \quad (1.4)$$

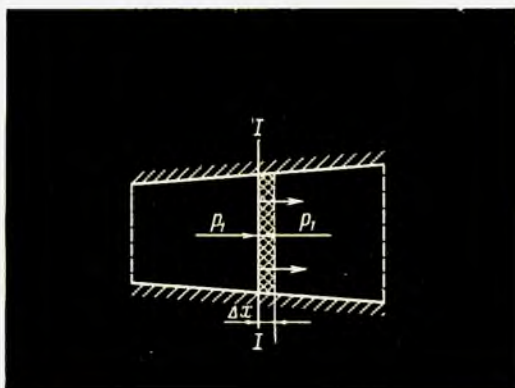
где n — число статических полей, действующих на тело.

Энергия проталкивания $E_{пр}$ представляет собой дополнительную энергию вещества, зависящую от параметров его состояния и возникающую в системе за счет воздействия на него другими частями системы, стремящимися вытолкнуть это вещество из занимаемого сосуда. Так, при течении газа (или пара) по трубе или какому-либо каналу в условиях сплошного потока каждый килограмм этого газа, кроме внутренней и внешних кинетической и потенциальных энергий, обладает еще дополнительной, переносимой на себе энергией проталкивания. Эта энергия может быть определена посредством работы перемещения газа через заданное сечение (рис. 1.1). Пусть через сечение $I—I$ размером F перемещается слева направо в сплошном потоке 1 кг газа. Допустим, что его скорость близка к нулю и внешние кинетическая и потенциальная энергии также равны нулю. С обеих сторон рассматриваемого сечения на газ давит сила P , равная произведению его удельного давления p на сечение F . Перемещаясь через это сечение, газ совершит путь Δx , равный частному от деления его удельного объема v на сечение F .

Работа проталкивания 1 кг газа через рассматриваемое сечение выразится произведением силы на путь, т. е.

$$P \Delta x = pF (v/F) = pv.$$

Величина $pv = E_{пр}$ представляет собой энергию, передаваемую рассматриваемому 1 кг газа частицами, движущимися сзади. Эта же энергия передается впереди дви-



жущимся частицам и т. д. Создается она где-то в начале потока, например в компрессоре, выталкивающем газ в трубу, или в испарителе, откуда выходит в паропровод водяной пар, и т. п. В результате этого каждый килограмм газа, находящегося в сплошном потоке, обладает кроме собственной внутренней энергии еще и переносимой на себе энергией проталкивания. Для газов, паров и жидкостей, находящихся в потоке, величина pv (или pV для G кг вещества) характеризует их состояние, определяя неотъемлемую часть их энергии. Поэтому для веществ, находящихся в сплошном потоке, определяющим параметром будет уже не внутренняя энергия U , а сумма $U + pV = I$, называемая *энтальпией*.

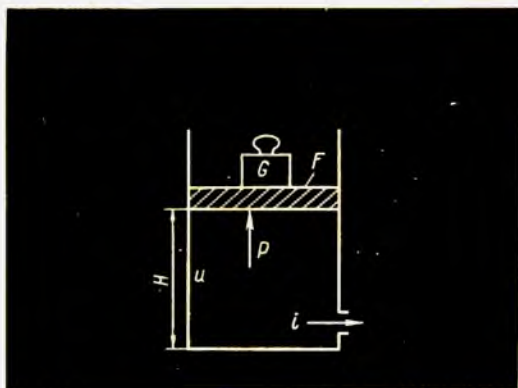
Для 1 кг вещества (Дж/кг)

$$i = u + pv. \quad (1.5)$$

Такой же энергией i обладает и 1 кг газа, находящийся в цилиндре, при вытеснении его поршнем (рис. 1.2) с постоянной силой P . Работу выталкивания, равную потенциальной энергии действия силы P , находят как произведение PH . Так как сила P уравнивается давлением p , то $P = pF$. Кроме того, произведение FH равно объему v этого газа, тогда

$$PH = pv.$$

Произведение pv также представляет собой энергию проталкивания и увеличивает возможную работу газа по выходе его из цилиндра.



Полная энергия рассматриваемой системы, состоящей из 1 кг газа и действующего на него поршня, будет равна сумме внутренней энергии u газа и энергии pV его выталкивания, т. е. равна его энтальпии. На этом основании энтальпию часто называют *энергией расширенной системы*.

Энтальпия представляет собой, как и внутренняя энергия, калорический параметр состояния системы и обладает свойством аддитивности. Подобно внутренней энергии, энтальпию можно выразить через любые другие два параметра состояния:

$$I = f_1(p, V); I = f_2(p, T); I = f_3(V, T) \text{ и т. п.}$$

Для систем, в которых могут осуществляться химические процессы, общее выражение полной энергии тела с учетом (1.4), (1.5) и (1.1)

$$E = U_x + U_r + pV + E_k + \sum \xi_i X_i, \quad (1.6)$$

или для 1 кг

$$e = u_x + u_r + pv + w^2/2 + \sum \xi_i x_i, \quad (1.6a)$$

Изменение состояния какой-либо термодинамической системы всегда связано с обменом энергией с окружающими ее телами. Иначе говоря, происходит передача энергии от одной системы к другой или от одного тела к другому. В рассматриваемых термодинамикой процессах передача энергии происходит только в двух возможных формах — в форме тепла или в форме работы. В первом случае энергия передается в виде хаотического (теплого) движения молекул и атомов без изменения формы движения в самом процессе ее передачи. Во втором случае энергия, превращаясь из одного вида в другой, передается в форме направленного движения. Передача энергии в форме тепла возникает всегда при наличии разности температур между телами (внешний теплообмен) или между отдельными частями одного и того же тела (внутренний теплообмен).

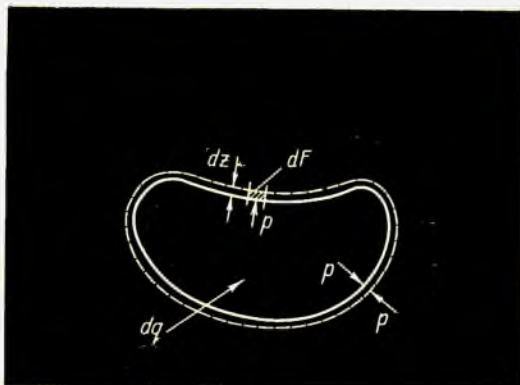
Количество энергии, переданной в форме хаотического (теплого) движения частиц, называют *количеством тепла* Q , или *теплотой*, понимая под этим конечный результат теплообмена.

Так, если при лучистом теплообмене тело A передает в форме тепла телу B энергию E_1 , а тело B передает телу A энергию E_2 , то количество переданного тепла будет разность $(E_1 - E_2)$. При этом E_1 определяется температурой тела A и E_2 — температурой тела B . Если $T_A > T_B$, то $E_1 > E_2$ и тепло передается от тела A к телу B . При $T_A < T_B$ тепло передается в обратном направлении — от тела B к телу A .

Следовательно, теплота Q представляет собой переданное от одного тела к другому определенное количество энергии хаотического молекулярного и внутримолекулярного движения. При этом подводимую теплоту считают положительной, а отводимую — отрицательной.

Если все тела рассматриваемой системы имеют одинаковую температуру и передача энергии хаотического движения не происходит, то, очевидно, в этой системе никакого тепла нет. Тепло появится лишь тогда, когда начнется процесс перехода внутренней тепловой энергии от одного тела к другому, т. е. только после появления разности температур.

При передаче энергии в форме работы меняется величина энергии направленного движения. Происходит



определенное перемещение тела как целого. Так, например, при расширении газа в цилиндре происходит превращение его внутренней энергии в механическую энергию движения поршня. В процессе истечения внутренняя энергия газа превращается в кинетическую $\omega^2/2$. Количество превращенной энергии из одного вида в другой называют *количеством работы* L , или также работой. Работа не может содержаться в каком-либо теле, она возникает только тогда, когда появляется процесс превращения энергии.

Таким образом, работа и тепло не являются параметрами состояния тела, а только результатом определенных процессов.

В технической термодинамике, как правило, рассматривается механическая работа, совершаемая газом или паром и представляющая собой результат изменения объема тела или его перемещения.

Рассмотрим простейший случай работы 1 кг газа при его расширении в результате нагревания. Центр тяжести газа неподвижен. Никакого изменения внешних кинетической и потенциальной энергий газа не происходит. Потери на трение отсутствуют. Внешнее давление среды па оболочку и внутреннее давление одинаковы и равны p .

Подвод тепла dq вызовет увеличение объема газа и совершение работы расширения. При этом элементарная площадка dF на поверхности оболочки газа (рис. 1.3) переместится на путь dz и совершит работу против окру-

жающей среды на величину $pdFdz$. Интегрируя последнюю по всей поверхности оболочки, найдем элементарную работу 1 кг газа:

$$dl = \int_F pdFdz.$$

Согласно закону Паскаля, давление газа по всей поверхности остается постоянным и величина p может быть вынесена за знак интеграла. Далее, очевидно, что $\int_F dFdz$ представляет собой элементарное приращение удельного объема dv .

Работа расширения газа в идеальном процессе без трения, таким образом,

$$dl = pdv. \quad (1.7)$$

При наличии трения внутри газа и на его оболочке перемещение последней окажется возможным только в том случае, когда давление газа будет больше давления окружающей среды на величину Δp . При этом совершается работа трения

$$dl_{\text{тр}} = \Delta p \int_F dFdz = \Delta pdv$$

и работа над окружающей средой, представляющая собой полезную часть работы расширения,

$$dl = (p - \Delta p)dv = pdv - dl_{\text{тр}}. \quad (1.7a)$$

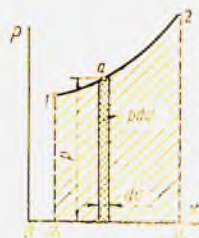
Как видно, сумма обеих работ $(dl + dl_{\text{тр}})$ и в этом случае будет равна pdv .

Полная работа расширения газа при изменении его объема от v_1 до v_2

$$l = \int_1^2 pdv. \quad (1.8)$$

Величина работы l расширения весьма просто изображается графически в $p-v$ -координатах (рис. 1.4).

Согласно геометрической интерпретации определенного интеграла (1.8) полная работа расширения газа изображается в $p-v$ -координатах площадью, ограниченной кривой процесса и осью v . На рис. 1.4 она изображена заштрихованной площадкой. Работа газа при бесконечно малом изменении объема там же отмечена двойной штриховкой



С помощью p — v -диаграммы легко убедиться, что величина работы зависит от пути процесса. Совершая переход от состояния точки 1 до точки 2 по различным кривым (рис. 1.5), можно видеть, что величина работы будет также различной. Так, работа изменения состояния газа от точки 1 до точки 2 по пути 1b2 больше, чем по пути 1a2, т. е. $l_{1b2} > l_{1a2}$. Этим еще раз подтверждается, что работа не является параметром состояния тела.

Работа газа, находящегося в сплошном потоке, от подвода тепла dq при отсутствии трения будет состоять из работы расширения $p dv$ и приращения энергии проталкивания $d(pv)$:

$$dl_{\text{пот}} = p dv + d(pv).$$

Учитывая, что

$$d(pv) = p dv + v dp,$$

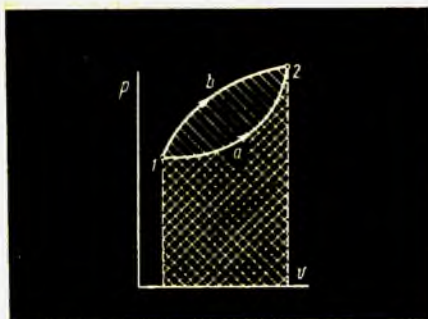
окончательно

$$dl_{\text{пот}} = v dp.$$

Поскольку в технических системах (тепловых двигателях, теплоэнергетических установках) все процессы работы совершаются, как правило, в непрерывном сплошном потоке, величину $l_{\text{пот}}$ называют *технической работой* и обозначают через $l_{\text{тех}}$.

Соответственно для идеальных процессов без трения

$$\left. \begin{aligned} dl_{\text{тех}} &= v dp; \\ l_{\text{тех}} &= - \int_1^2 v dp. \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$



В процессах с трением с учетом (1.7а) полезная техническая работа

$$\left. \begin{aligned} dl_{\text{тех}} &= -vdp - dl_{\text{тр}}; \\ l_{\text{тех}} + l_{\text{тр}} &= - \int_1^2 vdp. \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

Суммарная техническая работа процесса ($l_{\text{тех}} + l_{\text{тр}}$) в потоке весьма просто изображается в $p-v$ -диаграмме в виде площади, ограниченной кривой процесса и осью давлений (заштрихованные площадки на рис. 1.6).

С помощью рис. 1.6 можно также установить взаимосвязь между работой l расширения и технической работой $l_{\text{тех}}$. Напомним, что суммарная работа l расширения равна площади под кривой процесса (пл. $v_2 l 2 v_2$).

Так как (пл. $p_1 l 2 p_2$) + (пл. $p_2 2 v_2 0$) = (пл. $v_1 l 2 v_2$) + (пл. $p_1 l v_1 0$), то

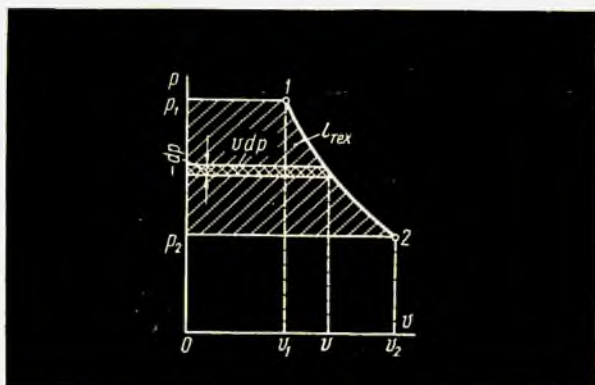
$$l_{\text{тех}} + p_2 v_2 = l + p_1 v_1,$$

откуда

$$l_{\text{тех}} = l + p_1 v_1 - p_2 v_2. \quad (1.11)$$

Из приведенного следует, что в общем случае техническая работа может быть как больше, так и меньше работы расширения. Все зависит от наклона кривой процесса в $p-v$ -диаграмме.

Работа потенциальных сил, в том числе работа перемещения в поле тяготения, электрическом или магнитном поле, работа увеличения поверхности против сил поверх- 29



постного натяжения и т. д., в общем случае выражается через приращение соответствующей внешней потенциальной энергии. Согласно (1.3) можно записать:

$$\left. \begin{aligned} dl_{ni} &= \xi_i dx_i; \\ l_{ni} &= \int_1^2 \xi_i dx_i. \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

Соответственно каждую из этих работ можно изобразить, подобно работе расширения, графически в виде площадей диаграмм, на которых по ординате наносятся значения обобщенной силы и по абсциссе — значения обобщенной координаты.

Работа кинетической энергии, как известно, равна разности кинетических энергий в начале и в конце рассматриваемого процесса:

$$\left. \begin{aligned} l_k &= w_2^2/2 - w_1^2/2; \\ dl_k &= w dw. \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

Количество тепла dq , подведенное 1 кг тела в каком-либо процессе, часто выражают через приращение тем-

пературы dT этого тела:

$$\left. \begin{aligned} dq &= c dT; \\ q &= \int_{T_1}^{T_2} c dT. \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Множитель c называют *удельной теплоемкостью*, или *теплоемкостью*. В общем случае теплоемкость не является функцией параметров состояния тела, а зависит от пути совершаемого им процесса и представляет собой количество тепла, которое нужно подвести телу для повышения его температуры на 1° в данном процессе.

Если q измерять в Дж/кг, а t — в $^\circ\text{C}$, то размерностью c будет Дж/(кг $\cdot^\circ\text{C}$). В этом случае величину c называют *массовой теплоемкостью*. Иногда dq относят к так называемому нормальному объему газа, определяемому при нормальных условиях, т. е. при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0°C . В этом случае получают *объемную теплоемкость* c' в Дж/(м³ $\cdot^\circ\text{C}$).

В различных процессах удельная теплоемкость может принимать самые различные значения (от нуля до $\pm\infty$), т. е. может быть любой положительной или отрицательной величиной. Кроме того, теплоемкость в реальных процессах не остается постоянной, а меняется соответственно температуре и давлению тела.

По этим причинам количество тепла по формуле (1.14) подсчитывают только для отдельных процессов, в частности для изобарных и изохорных, теплоемкости которых достаточно изучены.

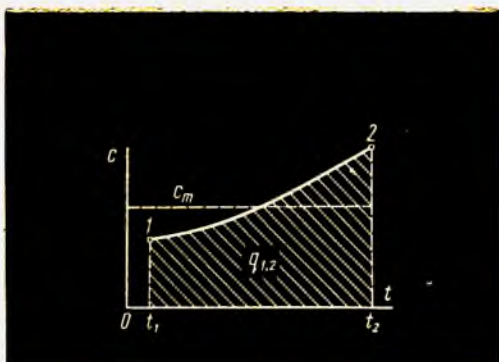
Массовую теплоемкость тела для изобарного процесса обозначают через c_p , а для изохорного — через c_v . Соответственно объемные теплоемкости обозначают через c_p' и c_v' . Поскольку масса тела равна его объему, умноженному на плотность ρ , то

$$\left. \begin{aligned} c_p &= \rho c_p'; \\ c_v &= \rho c_v'. \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

Отношение c_p/c_v обозначают через k , т. е.

$$k = c_p/c_v. \quad (1.16)$$

Часто удобнее принимать за единицу количества вещества его килограмм-моль, т. е. количество в килограм-



мах, равное молекулярному весу μ этого вещества. В этом случае пользуются *мольной*, или *молярной*, *теплоемкостью* C_μ [Дж/(моль $^\circ$ С)]:

$$\left. \begin{aligned} C_{p\mu} &= \mu c_p, \\ C_{v\mu} &= \mu c_v. \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

В диаграмме $c-t$ (рис. 1.7) площадь под кривой изменения теплоемкости как функции температуры представляет собой тепло процесса 1—2, т. е.

$$q = \int_1^2 c dt.$$

Это же тепло можно выразить через среднюю теплоемкость c_m процесса, равную частному от деления q на приращение температуры тела:

$$c_m = q / (t_2 - t_1),$$

откуда

$$q = c_m (t_2 - t_1). \quad (1.18)$$

Все рассмотренные выше теплоемкости в отличие от средней c_m называют *истинными теплоемкостями*.

Величина истинной теплоемкости для каждого состояния реального тела относится к бесконечно малому его изменению. Значение каждой теплоемкости зависит не только от начального и конечного состояний тела, но и

от характера процесса. Поэтому любая теплоемкость тела не является параметром его состояния. Дополнительно этот вопрос будет рассмотрен в гл. 3.

§ 1.3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно всеобщему закону сохранения и превращения энергии, энергия не исчезает и не возникает, она лишь переходит из одного вида в другой в различных процессах. Полная энергия рассматриваемого тела или системы тел в конце любого процесса всегда равна алгебраической сумме полной энергии в начале процесса и всех количеств энергии, подведенной или отведенной в этом процессе:

$$E_2 = E_1 + \sum \Delta E.$$

Поскольку в термодинамических процессах энергия подводится или отводится только в форме тепла или в форме работы, то

$$\sum \Delta E = \sum Q_i + \sum L_i = Q + L,$$

где Q и L — суммарные количества тепла и работы, подведенные или отведенные в рассматриваемом процессе.

В технической термодинамике принято считать подведенное тепло положительным, а подводимую работу отрицательной. В этом случае уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$Q = E_2 - E_1 + L. \quad (1.19)$$

Для неподвижных тел, т. е. когда центр тяжести тела неподвижен, а также в случае постоянства внешних кинетической и потенциальной энергий, изменение полной энергии тела равно изменению его внутренней энергии ($U_2 - U_1$). Работа в этих случаях представляет собой только работу L расширения, при этом:

$$\left. \begin{aligned} Q &= U_2 - U_1 + L; \\ q &= u_2 - u_1 + l; \\ dq &= du + dl. \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

Для тел, находящихся в сплошном потоке, изменение полной энергии тела равно изменению его энтальпии, а

также внешних кинетических и потенциальных энергий, т. е.

$$E_2 - E_1 = I_2 - I_1 + \Delta E_K + \Delta E_{\Pi},$$

где ΔE_K и ΔE_{Π} — суммарные изменения кинетической и всех внешних потенциальных энергий, определяемые согласно (1.2) и (1.4).

Отдаваемую газом или подводимую к нему в потоке от внешних источников работу обозначим через $L_{\text{отв}}$. При этом уравнения первого закона примут вид:

$$\left. \begin{aligned} Q &= I_2 - I_1 + \Delta E_K + \Delta E_{\Pi} + L_{\text{отв}}; \\ q &= i_2 - i_1 + (\omega_2^2 - \omega_1^2)/2 + \sum \xi_i x_i + l_{\text{отв}}; \\ dq &= di + \omega d\omega + \sum \xi_i dx_i + dl_{\text{отв}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

Для процессов в теплоэнергетических установках, происходящих, как правило, в непрерывном сплошном потоке, изменение внешних потенциальных энергий (ΔE_{Π}) и приращение кинетической энергии представляют собой также полезную работу. На этом основании под технической работой $L_{\text{тех}}$ понимают сумму $L_{\text{отв}} + \Delta E_K + \Delta E_{\Pi}$.

При этом уравнения первого закона для потока принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} Q &= I_2 - I_1 + L_{\text{тех}}; \\ q &= i_2 - i_1 + l_{\text{тех}}; \\ dq &= di + dl_{\text{тех}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

В случае идеальных процессов (без трения), как показано было ранее,

$$dl = p dv \text{ и } dl_{\text{тех}} = -v dp.$$

Уравнения первого закона термодинамики соответственно для неподвижных тел и тел в потоке:

$$\left. \begin{aligned} dq &= du + p dv, \\ dq &= di - v dp. \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

Учитывая существующую зависимость между u и i , оба эти уравнения переходят одно в другое, что позволяет записать и для потока и для неподвижных тел единое

34 общее дифференциальное уравнение первого закона тер-

модинамики идеальных процессов (без трения)

$$dq = du + pdv = di - vdp. \quad (1.24)$$

В отличие от этого уравнения (1.19) ÷ (1.22) первого закона термодинамики являются справедливыми как для идеальных, так и для реальных процессов, в том числе с трением и другими потерями.

Если имеют место потери работы на трение, а тепло, полученное в результате трения, идет на нагрев рассматриваемого тела, то в уравнениях (1.21) и (1.22) под q надо понимать только подведенное тепло от внешнего источника, а под l и $l_{\text{тех}}$ — только полезные части работы расширения и технической работы. Соответственно для неподвижных тел и тел в потоке, совершающих реальные процессы с трением, можно записать:

$$\left. \begin{aligned} q_{\text{под}} &= u_2 - u_1 + l_{\text{в}}; \\ q_{\text{от}} &= i_2 - i_1 + l_{\text{тех}}, \end{aligned} \right\} \quad (1.25)$$

где индекс «п» при обеих работах означает, что в них не включается работа трения.

Учитывая зависимости (1.7) и (1.10) для неподвижных тел и тел в потоке, получим:

$$\left. \begin{aligned} dq_{\text{под}} &= du + pdv - dl_{\text{тр}}; \\ dq_{\text{от}} &= di - vdp - dl_{\text{тр}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.26)$$

Общее для потока и неподвижных тел дифференциальное уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$dq_{\text{под}} + dl_{\text{тр}} = du + pdv = di - vdp,$$

или, учитывая, что вся работа трения превращается в теплоту трения и возвращается обратно к телу,

$$dq_{\text{под}} + dq_{\text{тр}} = du + pdv = di - vdp,$$

где $dq_{\text{под}}$ — подведенное или отведенное тепло от внешнего источника; $dq_{\text{тр}}$ — тепло трения, равное работе трения $dl_{\text{тр}}$.

Если же имеются какие-либо другие потери работы (например, на преодоление термического сопротивления, при диффузии газов, джоулевы потери и т. п.), то все они вызовут соответствующие дополнительные количества теплоты, которые вместе с теплотой трения называют теплотой диссипации $dq_{\text{д}}$.

В общем случае уравнение первого закона для реальных процессов

$$dq_{\text{под}} + dq_{\text{д}} = du + pdv = di - vd p. \quad (1.27)$$

§ 1.4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Уравнения первого закона термодинамики представляют собой уравнения баланса энергии и дают возможность определить тепло и работу процесса в том случае, если точно известны начальные и конечные параметры рассматриваемой системы и ее энергия. Однако первый закон не позволяет установить возможность того или иного процесса и его направление, хотя, в частности, для создания теории тепловых двигателей и теплоэнергетических установок, как и в других случаях, крайне необходимо знать, при каких условиях и в какой мере один вид энергии способен превратиться в другой. Необходимо также уметь определить возможную работу располагаемой системы до момента достижения ею термодинамического равновесия.

Эти вопросы дает возможность решить второй закон термодинамики, устанавливающий существующую в природе направленность всех естественных процессов. Согласно этому закону, *все самопроизвольные процессы в природе происходят всегда в определенном направлении и не могут без затраты энергии осуществляться в обратном направлении.*

Второй закон термодинамики основывается на постоянно наблюдаемом в природных условиях стремлении самопроизвольного осуществления таких процессов, как-то: передача энергии в форме тепла от тел с высшей температурой к телам с низшей температурой; расширение тел от состояния более высокого давления к более низкому; передача электрической энергии от источника с более высоким потенциалом к более низкому и т. д.

Естественная направленность процессов позволяет человечеству вырабатывать необходимое ему количество энергии, т. е. получать полезную работу. Многовековым опытом установлено, что для осуществления противоестественных процессов всегда необходимо затрачивать энергию в форме работы или тепла. Так, при расширении газа можно получить полезную работу, а для того чтобы сжать газ, уменьшить объем и повысить его давление, не-

обходимо затратить определенное количество энергии. Используя естественное течение воды сверху вниз, можно с помощью, например, гидротурбины вырабатывать необходимую энергию; но чтобы заставить воду течь снизу вверх, надо расходовать энергию на привод насосов. Используя естественный переход тепла от горячего тела к холодному, можно с помощью теплового двигателя вырабатывать механическую энергию. Чтобы отнять тепло от холодного тела и отдать в окружающую среду с более высокой температурой, необходимо в холодильной установке израсходовать определенное количество энергии. Так как выработка необходимой для этой цели энергии производится только путем осуществления естественных процессов (расширения сжатого газа в цилиндре двигателя, течения воды сверху вниз в гидротурбинах и т. п.), то можно сделать вывод: *невозможно осуществить противоестественный процесс без сопутствующего ему естественного процесса.*

Нельзя, например, передать тепло от холодного источника к горячему без того, чтобы не осуществить передачу тепла от горячего тела к холодному, или не расширить газ от более высокого давления к более низкому (в тепловом двигателе), или не пропустить воду с верхнего уровня на нижний (на гидростанции), или не осуществить какой-либо другой естественный процесс, позволяющий выработать энергию, необходимую для осуществления противоестественного процесса.

Для термодинамики оказывается очень важным обстоятельство, повсеместно наблюдаемое в природе и охватываемое вторым законом термодинамики: все естественные процессы, позволяющие выработать полезную энергию, т. е. произвести работу, происходят самопроизвольно до тех пор, пока не установится полное равновесие рабочего тела с окружающей его средой.

Тепло переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой до тех пор, пока их температуры не станут абсолютно одинаковыми. Вода в соединенных сосудах перетекает из сосуда с более высоким уровнем в нижний до тех пор, пока уровни в обоих сосудах не станут равными. Газ с более высоким давлением расширяется в среду с более низким давлением до тех пор, пока их давления не станут равными, и т. д.

Вместе с тем прекращение процесса передачи энергии нельзя понимать как достижение абсолютно мертвого

состояния. Если два тела достигли равной температуры, то это вовсе не значит, что между ними прекратился обмен энергиями. Это только означает, что количества передаваемой энергии от первого тела ко второму и от второго к первому стали совершенно одинаковыми. Иначе говоря, эти тела находятся в динамическом равновесии. Более того, в природе наблюдаются многочисленные случаи самопроизвольного отклонения от равновесия, так называемые *флуктуации*, т. е. явления самопроизвольного, хотя и незначительного по величине отклонения от абсолютного равновесия. Поскольку эти отклонения незначительны и с течением времени происходят как в одном, так и в другом направлениях, то они не оказывают практического влияния на точность производимых расчетов.

Итак, второй закон термодинамики устанавливает, что все естественные процессы, позволяющие выработать необходимую человеку энергию, идут всегда в определенном направлении от более высокого потенциала к более низкому. Работу в этих процессах можно получать до тех пор, пока не наступит полное равновесие рассматриваемой системы (равенство температур, равенство давлений и т. п.). Противоестественный процесс можно осуществить только в том случае, если затратить работу или осуществить другой естественный процесс, позволяющий получить необходимую для этого энергию.

Изложенные положения, определяемые вторым законом термодинамики, могут быть выражены различными формулировками этого закона в форме постулатов. Рассмотрим некоторые из них.

1. Тепло не может переходить от холодного тела к тепловому без компенсации (Р. Клаузиус).

2. Природа стремится к переходу от менее вероятных состояний к более вероятным (Л. Больцман).

3. Осуществление перпетуум-мобиле (вечного двигателя) второго рода невозможно (Р. Планк). Иными словами: если, кроме рассматриваемого источника тепла, не имеется другого, более холодного, то не будет как передачи энергии в форме тепла, так и работы за счет этого тепла. Из этого постулата, в частности, следует вывод, что внутреннюю тепловую энергию окружающей среды (среды, являющейся холодным источником) превратить в какой-либо другой вид энергии в тепловом двигателе невозможно.

4. Невозможно при помощи неодоушевленного материального двигателя получить от какой-либо массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже самого холодного из окружающих предметов (В. Томсон).

5. Невозможно осуществление цикла теплового двигателя без переноса некоторого количества теплоты от источника тепла с более высокой температурой к источнику с более низкой температурой (В. Томсон). Из этого постулата следует невозможность получения работы в тепловом двигателе, равной отнятому от горячего источника теплу Q_1 , т. е. обязательно должно выполняться неравенство $L < Q_1$.

Но по закону сохранения энергии,

$$L = Q_1 - Q_2,$$

где Q_2 — отводимое холодному источнику тепло.

Поэтому в тепловых двигателях, какой бы конструкции они ни были, всегда должно быть $Q_2 > 0$. Отношение работы L к теплу Q_1 называют *термическим коэффициентом полезного действия*

$$\eta_t = (L/Q_1) < 1.$$

Таким образом, термический к. п. д. теплового двигателя всегда должен быть меньше единицы. Это положение впервые было доказано С. Карно (1824 г.) путем рассмотрения возможной работы идеального (обратимого) теплового двигателя в условиях бесконечноемких горячего и холодного источников тепла ($T_1 = \text{const}$ и $T_2 = \text{const}$). С. Карно было доказано, что максимальный термический к. п. д. идеального теплового двигателя в условиях постоянства температур T_1 и T_2

$$\eta_t = 1 - (T_2/T_1) < 1.$$

К сожалению, такой простой зависимости для определения работы за счет внутренней энергии рабочего тела с помощью температур или других приведенных выше параметров не существует.

Изложенное приводит нас к выводу о том, что должен существовать еще какой-то параметр или функция параметров состояния, которая характеризовала бы возможность получения полезной работы за счет внутренней теп-

ловой энергии. Таким параметром, как известно, является введенная в конце XIX в. Р. Клаузиусом функция, называемая *энтропией*.

§ 1.5. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНТРОПИЯ

В результате наличия потерь на трение и преодоление других сопротивлений все наблюдаемые в земных условиях реальные процессы происходят так, что если попытаться их осуществить в обратном направлении, то на это придется израсходовать больше работы, чем было получено в прямом процессе. Действительно, появление сил трения обязательно вызовет разность давлений $\Delta p_{\text{тр.в}}$ между частицами газа, если это внутреннее трение, или разность давлений между отдельными телами $\Delta p_{\text{тр.п}}$, если силы трения возникают между этими телами. Очевидно, что появление указанных разностей давлений уменьшает полезную работу, например, при расширении газа l_p , и увеличивает затраты работы на его сжатие l_c . При этом $l_c > l_p$, процесс необратим. Таким же необратимым будет и процесс диффузии одного газа в другой. Так, смешивая два различных газа, имеющих одинаковое давление, и сохраняя то же давление смеси, каждый газ снизит свое давление до парциального без выработки полезной работы. Чтобы разделить эти газы и восстановить их давление, надо затратить работу. Также приведет к необратимости и появление разности температур между частицами тела ΔT_v или между двумя телами ΔT_n . В этом случае появится естественный тепловой поток, обратить который можно, только затратив дополнительное количество энергии, ибо согласно второму закону, тепло само собой не сможет переходить от тела более холодного к телу более горячему.

Таким образом, *все реальные процессы являются необратимыми*, так как осуществление их в обратном направлении обязательно требует дополнительной затраты работы и в конечном итоге вызывает какие-либо изменения в окружающих телах.

В противоположность этому можно представить себе идеальные процессы, в которых теплообмен происходит при нулевой разности температур ($\Delta T = 0$), а трение и разность давлений как внутри газа, так и между газом и стенкой отсутствуют ($\Delta p = 0$). Осуществляя такой про-

цесс в прямом и обратном направлениях, никаких конечных изменений в состоянии окружающих тел не произойдет. Какое количество энергии в форме тепла и работы будет в прямом процессе, например, подведено, точно такое же количество их в обратном процессе будет отведено. Такие идеальные процессы называют *полностью обратимыми*.

Можно также себе представить процессы только *внутренне обратимые*, условия внешней обратимости которых не соблюдаются. Так, например, если в каком-нибудь сосуде нагревать газ так, чтобы в любой момент времени в каждой точке этого газа давление и температура были одинаковыми, т. е. $\Delta p_{\text{тр.в}}=0$ и $\Delta T_{\text{в}}=0$, то такой процесс явится внутренне обратимым, хотя между внешним источником тепла и газом может иметь место конечная разность температур.

В технической термодинамике, как правило, рассматриваются внутренне обратимые процессы. Такая идеализация оказывается весьма удобной, так как она позволяет изображать реальные процессы в координатах параметров тела (например, в p — v -диаграмме), а допускаемая при этом неточность не вызывает практически заметной погрешности в расчетах реальных газов и паров.

Только при полной обратимости осуществляемых процессов можно достигнуть наилучших результатов. Так, например, затрата работы на осуществление такого противоестественного процесса, как сжатие газа, будет наименьшей только при полном отсутствии всяких сопротивлений, ибо тогда не нужно затрачивать энергию на их преодоление. При расширении такого газа в полностью обратимых процессах получаемая полезная работа, очевидно, максимальна.

Однако для расчета максимальной работы и ее потерь, вызываемых необратимостью реальных процессов, известных термических (p , v , T) и калорических (u , i) параметров оказывается недостаточно. Не хватает, в частности, параметра, с помощью которого можно было бы выражать теплоту процесса. Выражение количества тепла через теплоемкость, не являющуюся параметром состояния и к тому же изменяющуюся в общем случае от нуля до бесконечности, недостаточно. Нет определенного параметра и для графического изображения тепла в диаграмме состояний (подобно тому, как работу выражаем площадью в p — v -координатах). К тому же полученные

ранее уравнения первого закона термодинамики как для идеальных процессов $dq = du + pdv = di - vdp$, так и для процессов с трением $dq + dq_{\text{тр}} = du + pdv = di - vdp$, строго говоря, не являются дифференциальными. Действительно, если du и di — полные дифференциалы (т. е. приращения параметров состояния), то pdv и vdp не представляют собой полных дифференциалов, а, как показано на рис. 1.5, зависят от характера процесса.

Вместе с тем если учесть, что параметры p и v связаны между собой уравнением состояния реальных газов и паров $f(p, v, T) = 0$, то при введении в качестве множителя к величинам pdv и vdp какой-то функции температуры они становятся полными дифференциалами.

На этом основании приведенные ранее дифференциальные уравнения первого закона можно отнести к разряду голономных уравнений, которые превращаются в уравнения полных дифференциалов при введении определенного множителя. Таким множителем оказывается величина, обратная абсолютной температуре T . Умножив на $1/T$ обе части уравнения (1.24) и (1.27), получим:

для идеальных процессов

$$dq/T = du/T + p(dv/T) = di/T - vdp/T = ds; \quad (1.28)$$

для процессов с трением и другими потерями на диссипацию

$$dq_{\text{пол}}/T + dq_{\text{д}}/T = du/T + pdv/T = di/T - vdp/T = ds, \quad (1.28a)$$

где ds — полный дифференциал, соответствующий приращению нового параметра s , называемого *энтропией*.

Справедливость этого утверждения можно показать на примере идеальных газов, для которых $pv = RT$, $pdv + vdp = RdT$, $du = c_v dT$ и $di = c_p dT$. При этом уравнение (1.28) примет вид

$$ds = c_v(dT/T) + R(dv/v) = c_p(dT/T) - R(dp/p). \quad (1.29)$$

Поскольку величины dT/T , dv/v и dp/p представляют собой полные дифференциалы, то и величина ds является полным дифференциалом. Величину s , отнесенную к 1 кг вещества, называют *удельной энтропией* и измеряют в Дж/(кг·К). Поскольку c_p , R и c_v пропорциональны массе вещества, энтропия обладает свойством аддитивности, т. е. $S = Gs$.

Энтропию s , как энтальпию i и внутреннюю энергию u , относят к числу калорических параметров состояния.

Из уравнения (1.29) можно получить расчетные формулы для определения удельной энтропии s идеального газа и ее приращения в каком-либо процессе. После соответствующего интегрирования получим:

$$\left. \begin{aligned} s &= c_v \ln T + R \ln v + \text{const} = c_p \ln T - R \ln p + \text{const}; \\ s_2 - s_1 &= c_v \ln (T_2/T_1) + R \ln (v_2/v_1) = c_p \ln (T_2/T_1) - \\ &\quad - R \ln (p_2/p_1). \end{aligned} \right\} \quad (1.30)$$

Поскольку во всех случаях расчета технических процессов требуется определить только приращение $s_2 - s_1$, то истинное значение удельной энтропии можно определять с точностью до аддитивной постоянной, принимая в уравнении (1.30) величину const равной нулю.

По этим же формулам можно приближенно рассчитывать приращение энтропии для реальных газов и высокоперегретых паров при их низком давлении. В любом реальном процессе любого газа, пара или жидкости приращение энтропии можно рассчитывать также через теплоту процесса.

Для обратимых процессов

$$ds_{\text{об}} = dq/T \text{ и } s_2 - s_1 = \int_1^2 dq/T. \quad (1.31)$$

Для реальных необратимых процессов $ds > dq/T = ds_{\text{об}}$, т. е. всякая необратимость процессов вызывает прирост энтропии.

Из (1.28а) для процессов с трением и другими потерями на диссипацию находим

$$ds = (dq_{\text{итод}} + dq_d)/T. \quad (1.32)$$

Сравнивая между собой уравнения (1.28) и (1.28а), видим, что как для обратимых, так и для необратимых процессов, в которых все потери работы возвращаются к телу в форме теплоты диссипации, можно записать

$$Tds = du + pdv = di - vd p. \quad (1.33)$$

Это уравнение называют *объединенным уравнением термодинамики*, или *термодинамическим тождеством*.

Вместе с тем поскольку с учетом потерь работы $dl \leq \leq p dv$ и $dl_{\text{тех}} \leq -v dp$, то

$$T ds \geq du + dl; \quad (1.34)$$

$$T ds \geq di + dl_{\text{тех}}, \quad (1.35)$$

где знак равенства относится к обратимым и знак неравенства — к реальным процессам.

При рассмотрении уравнений (1.28) — (1.33) легко установить независимость величины приращения энтропии от пути процесса.

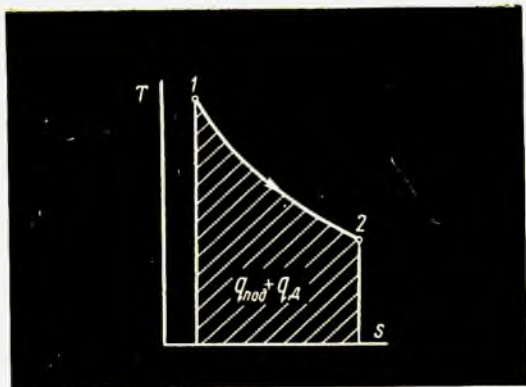
Каким бы путем ни шел процесс, обратимым, с подводом или отводом тепла, с трением или без трения, конечная величина приращения энтропии определяется только значениями начальных и конечных параметров тела. Это положение вытекает также из общих свойств энтропии как параметра состояния тела (или системы), который можно выразить в виде функции любых других двух параметров состояния:

$$S = f_1(V, T); \quad S = f_2(T, p); \quad S = f_3(p, V) \text{ и т. д.}$$

С другой стороны, любая необратимость процесса увеличивает приращение энтропии, как это видно из (1.32).

У студентов может возникнуть вопрос, как совместить утверждение о дополнительном приросте энтропии, вызываемом необратимостью процессов, с утверждением о независимости конечного прироста энтропии от характера процесса? Однако это оказывается вполне совместным. Дело в том, что наличие необратимости вызывает обязательное изменение параметров конечного состояния и тем самым меняет приращение энтропии на рассматриваемом участке процесса. Если этот необратимый процесс заменить совокупностью каких-либо других обратимых процессов, которые приведут тело в то же самое конечное состояние (что и при необратимом процессе), то общее приращение энтропии в рассматриваемом необратимом процессе и заменяемых его обратимых процессах будет одинаковым. Очевидно, что работа и теплота процессов в этих случаях обязательно будут различными.

Из формулы (1.32) следует еще один вывод, имеющий важное значение при анализе термодинамических систем. Для адиабатных систем, в которых подводимое или отводимое от других систем тепло всегда равно нулю, при-



ращение энтропии системы пропорционально теплоте диссипации dQ_d , т. е. $dS = dQ_d/T_c$.

Отсюда следует, что для любых адиабатных систем суммарные потери возможной полезной работы $dL_{пот} = -dQ_d$ будут равны

$$dL_{пот} = T_c dS_c.$$

Для систем, в которых холодным источником является бесконечно емкая окружающая среда с постоянной температурой T_0 , получим

$$dL_{пот} = T_0 dS_c. \quad (1.36)$$

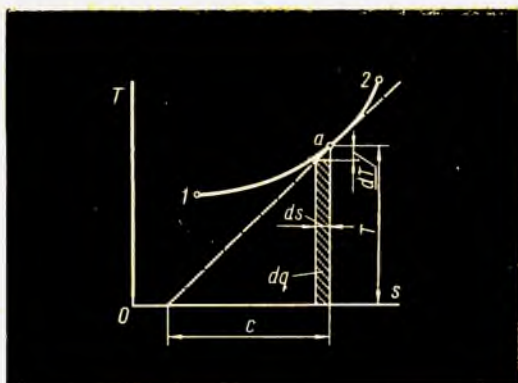
В случае полной обратимости всех процессов, происходящих внутри адиабатной системы, т. е. при отсутствии каких-либо потерь работы в них, всегда

$$dS_c = 0.$$

Таким образом, энтропия системы может явиться характерным показателем обратимости всех процессов в системе, а ее рост будет указывать на наличие потерь полезной работы.

Полученный новый параметр — энтропия s — оказывается также весьма удобным для графического изображения теплоты процесса, поскольку для обратимых процессов

$$q = \int_1^2 T ds$$



и для необратимых процессов

$$q_{\text{нр}} + q_{\text{д}} = \int_1^2 T ds.$$

Поскольку s представляет собой параметр состояния, то можно построить диаграмму состояния с координатами T и s , площадь под кривой процесса в которой всегда будет равна теплоте процесса (рис. 1.8).

Интересным свойством T — s -диаграммы является возможность графического определения истинной теплоемкости обратимого процесса в любой его точке (рис. 1.9). Это можно доказать при рассмотрении подобных треугольников: малого при точке a с катетами dT и ds и большого с катетами T и c . Гипотенуза этих треугольников является касательной к кривой процесса в точке a .

Из условий подобия

$$dT/ds = T/c,$$

откуда

$$c = T ds/dT.$$

Так как для обратимых процессов $T ds = dq$, то

$$c = dq/dT$$

представляет собой истинную теплоемкость процесса в рассматриваемой точке. Как видно из рис. 1.9, величина

c изображается на диаграмме $T-s$ отрезком подкаса-
тельной линии. Помня об этом свойстве $T-s$ -диаграммы,
можно сказать, что кривая процесса, идущего с повыше-
нием температуры, будет тем круче, чем меньше его теп-
лоемкость c , и тем положе, чем она больше.

§ 1.6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЗАКОН НЕРНСТА — ПЛАНКА

При рассмотрении термодинамических систем, в кото-
рых происходит превращение вещества из одного химиче-
ского состояния в другое либо их фазовые превращения,
приведенных ранее шести параметров состояния (p, v, T, u, i, s) оказывается недостаточно. Дело в том, что та-
кие процессы происходят, как правило, при сохранении
постоянными одновременно двух основных параметров
состояния. Так, фазовые превращения происходят при
условиях $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Химические превращения
осуществляются либо в изохорно-изотермных реакциях
при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, либо в изобарно-изотермных ре-
акциях при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. При этом параметры V
и T или p и T , будучи независимыми переменными, сами
могут изменяться.

Согласно второму закону термодинамики, все само-
произвольные процессы в системе всегда направлены в
сторону равновесного состояния. При достижении пол-
ного термодинамического равновесия всех тел системы с
окружающей средой работа системы прекращается.

Рассмотрим условия такого равновесия при $V = \text{const}$
и $T = \text{const}$. Объединенное уравнение термодинамики для
таких систем согласно (1.35)

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (1.37)$$

В общем случае

$$TdS = d(TS) - SdT.$$

При этом уравнение (1.37) примет вид

$$dU - d(TS) \leq -SdT - pdV.$$

Учитывая, что $dU - d(TS) = d(U - TS)$, а также что
 $dT = 0$ и $dV = 0$, получим

$$d(U - TS) \leq 0. \quad (1.38) \quad 47$$

Термодинамическую функцию $(U-TS)$ называют *свободной энергией*, или *изохорно-изотермным потенциалом*, и обозначают

$$F = U - TS. \quad (1.39)$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, сохраняющей $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, является условие

$$dF \leq 0,$$

т. е. с приближением к состоянию равновесия свободная энергия системы убывает, достигая в состоянии равновесия своего минимума:

$$F = F_{\min}; \quad dF = 0; \quad d^2F > 0. \quad (1.40)$$

Условия равновесия при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Запишем для таких систем объединенное уравнение термодинамики

$$TdS \geq dI - Vdp. \quad (1.41)$$

Поскольку $TdS = d(TS) - SdT$ аналогично предыдущему случаю, с учетом, что $dp = 0$ и $dT = 0$, получим

$$dI - d(TS) \leq -SdT + Vdp = 0,$$

или

$$d(I - TS) \leq 0. \quad (1.42)$$

Термодинамическую функцию $(I - TS)$ называют *изобарно-изотермным потенциалом* и обозначают

$$\Phi = I - TS. \quad (1.43)$$

Отсюда следует, что критерием равновесия системы, сохраняющей $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, является условие

$$d\Phi \leq 0.$$

Соответственно в состоянии равновесия изобарно-изотермный потенциал достигает своего минимума:

$$\Phi = \Phi_{\min}; \quad d\Phi = 0; \quad d^2\Phi > 0. \quad (1.44)$$

Термодинамические функции Φ и F были введены для анализа физико-химических процессов в конце XIX в. английским ученым Гиббсом и независимо от него французом Масье. Как показано в гл. 2, изменение Φ или F равно возможной работе системы. По этой причине их называют *термодинамическими потенциалами*.

Вместе с тем величины F и Φ являются функциями состояния, поскольку они образованы из параметров состояния I , U и S . К термодинамическим потенциалам относят также внутреннюю энергию U и энтальпию I . Они характеризуют условия равновесия систем при $V=\text{const}$, $S=\text{const}$ и $p=\text{const}$, $S=\text{const}$. Действительно, при $dV=0$ и $dS=0$ из объединенного уравнения термодинамики

$$TdS \geq dU - pdV$$

находим условие равновесия

$$dU \leq 0.$$

В состоянии равновесия такой системы

$$U = U_{\min}, \quad dU = 0 \text{ и } d^2U > 0. \quad (1.45)$$

Для системы, сохраняющей $p=\text{const}$, $S=\text{const}$, из объединенного уравнения термодинамики

$$TdS = dI - Vdp$$

при $dp=0$ и $dS=0$ находим

$$dI \leq 0.$$

При равновесии такой системы

$$I = I_{\min}; \quad dI = 0 \text{ и } d^2I > 0. \quad (1.46)$$

Внутренняя энергия U , энтальпия I , свободная энергия F и изобарно-изотермный потенциал Φ одновременно являются *характеристическими функциями*, поскольку их производные представляют собой соответствующие параметры состояния. Так, если внутреннюю энергию U представить в виде функции объема и энтропии S , то

$$\left. \begin{aligned} (\partial U / \partial V)_S &= -p; \\ (\partial U / \partial S)_V &= T. \end{aligned} \right\} \quad (1.47)$$

Выражая энтальпию I в виде функции давления p и энтропии S , получим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial I / \partial S)_p &= T; \\ (\partial I / \partial p)_S &= V. \end{aligned} \right\} \quad (1.48)$$

По известной зависимости свободной энергии F от объема V и температуры T находим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial F / \partial V)_T &= -p; \\ (\partial F / \partial T)_V &= -S. \end{aligned} \right\} \quad (1.49)$$

Наконец, выражая изобарно-изотермный потенциал Φ как функцию давления p и температуры T , получим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial \Phi / \partial p)_T &= V; \\ (\partial \Phi / \partial T)_p &= -S. \end{aligned} \right\} \quad (1.50)$$

Из приведенного следует, что величины U , I , F и Φ обладают свойствами характеристических функций только в том случае, когда они выражены через соответствующие переменные: $U(V, S)$; $I(p, S)$; $F(T, V)$ и $\Phi(p, T)$. Энтропия не обладает свойствами характеристических функций.

Химический потенциал. Для термодинамических систем, в которых происходят химические процессы, изменяющие количество того или иного вещества, термодинамические потенциалы необходимо определять относительно единицы массы этого вещества.

Химическим потенциалом φ называют частную производную термодинамического потенциала по приращению массы данного вещества в заданных условиях. Соответственно:

$$\left. \begin{aligned} \text{для систем } p = \text{const}, T = \text{const} \\ \varphi &= (\partial \Phi / \partial G)_{p,T}; \\ \text{для систем } V = \text{const}, T = \text{const} \\ \varphi &= (\partial F / \partial G)_{V,T}; \\ \text{для систем } S = \text{const}, p = \text{const} \\ \varphi &= (\partial I / \partial G)_{p,S}; \\ \text{для систем } S = \text{const}, V = \text{const} \\ \varphi &= (\partial U / \partial G)_{V,S}. \end{aligned} \right\} \quad (1.51)$$

Вместе с тем для всех указанных систем оказывается $\varphi = i - Ts$. Так, для изобарно-изотермной системы при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Phi = Gi - GTs = G(i - Ts);$$

$$d\Phi = (i - Ts)dG + (di - Tds)G,$$

Но при $p = \text{const}$ всегда $di = Tds$ и $d\Phi/dG = i - Ts$. Следовательно, для систем $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ химический потенциал $\varphi = i - Ts$.

Для изохорно-изотермных систем $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ термодинамическим потенциалом является свободная энергия

$$F = Gu - GTs = G(u - Ts).$$

Тогда можно записать

$$F = Gf,$$

где $f = u - Ts$,

$$dF = f dG + G dF, \quad (1.52)$$

откуда

$$df = du - Tds - sdT. \quad (1.53)$$

Из объединенного уравнения термодинамики (1.33) для 1 кг вещества такой системы при условии, что сохраняется постоянным только общий ее объем V , а удельный объем v меняется,

$$du - Tds = -pdv.$$

При этом

$$df = -pdv - sdT. \quad (1.54)$$

Рассматривая совместно (1.52) — (1.54), при $dT = 0$ получим

$$dF_{V,T} = (u - Ts)dG - Gpdv. \quad (1.55)$$

В силу аддитивности объема для рассматриваемой системы

$$Gdv = -vdG.$$

С учетом этого выражения (1.55) примет вид

$$dF_{V,T} = (u - Ts)dG + pvdG,$$

или

$$dF_{V,T} = (u + pv - Ts)dG = (i - Ts)dG,$$

откуда

$$(\partial F / \partial G)_{V,T} = \varphi = i - Ts. \quad (1.56)$$

Следовательно, и для изохорно-изотермной системы химическим потенциалом является удельный изобарно-изотермный потенциал $\varphi = i - Ts$. Проведя соответствующие преобразования, можно доказать, что и для систем

$S = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $\dot{S} = \text{const}$, $p = \text{const}$ химическим потенциалом является также удельный изобарно-изотермный потенциал φ , т. е.

$$\begin{aligned} (\partial\Phi/\partial G)_{p,T} &= (\partial F/\partial G)_{V,T} = (\partial I/\partial G)_{p,S} = \\ &= (\partial U/\partial G)_{V,S} = \varphi = i - Ts. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Химический потенциал особое значение имеет для анализа фазовых переходов вещества и химических реакций.

Закон Нернста — Планка. Для расчета величины термодинамических потенциалов необходимо обязательно знать абсолютные значения энтропии каждого вещества в отдельности. Если в процессах без химических превращений вещества можно ограничиться определением энтропии с точностью до аддитивной постоянной (поскольку последняя исключается при расчетах приращения энтропии), то в химических процессах такого сокращения не происходит и для каждого вещества указанная постоянная имеет свое, отличное от других веществ значение.

Из (1.32) для одного моля вещества

$$dS = dQ/T = C_p dT/T,$$

откуда

$$S = \int_0^T C_p (dT/T) + S_0, \quad (1.58)$$

где S_0 — абсолютное значение энтропии данного вещества при $T = 0$ К.

Рассматривая максимально возможные теплоту и работу химических реакций вблизи абсолютного нуля температуры, немецкий химик В. Нернст заметил, что для конденсированных систем при $T \rightarrow 0$ производные теплоты и работы по температуре становятся равными друг другу и также стремятся к нулю. Базируясь на этом, он своей теоремой (теорема Нернста) установил, что вблизи абсолютного нуля температуры

$$dQ/dT = dL/dT = 0. \quad (1.59)$$

Отсюда получаем весьма важные выводы.

Первый вывод. Поскольку для любых процессов $dQ/dT = C$, то вблизи абсолютного нуля температуры значение всех теплоемкостей становится равным нулю:

$$C_p = C_v = C_x = 0. \quad (1.60)$$

Второй вывод. Из равенства $d_{T \rightarrow 0} S = C(dT/T) = 0$ следует, что вблизи абсолютного нуля температуры энтропии всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой. Этот вывод, называемый тепловым законом Нернста, в дальнейшем подтвержден практикой расчетов и экспериментальными данными определения теплоемкостей. В дальнейшем Р. Планк показал, что абсолютные значения энтропии при $T \rightarrow 0$ для различных веществ не только равны друг другу, но и могут быть приняты равными нулю, т. е. для всех веществ при $T \rightarrow 0$ имеем $S_0 = 0$.

Третий вывод. Из рассмотрения равенства (1.59) следует, что ни путем отвода тепла (т. е. охлаждением тела), ни путем совершения какой-либо работы вблизи абсолютного нуля понизить температуру тела невозможно. Этот вывод формулируется как весьма важный закон: *абсолютный нуль температуры недостижим.*

ВАЖНЕЙШИЕ СЛЕДСТВИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 2.1. МАКСИМАЛЬНАЯ ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Второй закон термодинамики, устанавливающий направление самопроизвольных (естественных) процессов и границы их совершения, позволяет установить максимально возможную полезную работу, которую может дать система тел, находящаяся в неравновесном состоянии.

Очевидно, что одно тело, какой бы энергией оно ни обладало, не может произвести полезной работы. Чтобы получить такую работу, надо иметь по меньшей мере еще одно тело, температура, давление или химический потенциал которого были бы меньше, чем у первого тела, т. е. нужно обязательно иметь систему тел, находящуюся в неравновесном состоянии. Так, например, сжатый газ может совершить работу расширения, если окружающая его среда имеет более низкое давление, хотя температуры газа и среды будут одинаковыми. Полезную работу можно также получить с помощью теплового двигателя, если имеется какой-то источник тепла (горячее тело) с температурой более высокой, чем температура окружающей среды или иного холодного источника. Вместе с тем окружающая нас среда с одинаковой везде температурой никакой полезной работы произвести не может, какой бы общей большой энергией она ни обладала.

Итак, для совершения рабочих процессов необходимо иметь какую-то систему тел (состоящую не менее чем из **54** двух тел), находящуюся в термодинамически неравновес-

ном состоянии, при разных температурах или давлениях. Очевидно, что максимальная работа такой системы достигается только в том случае, когда все происходящие в ней процессы полностью обратимы.

Рассмотрим адиабатные системы, не обменивающиеся теплом с другими системами и не получающие от них никакой энергии, а только отдающие свою энергию в форме работы. Необходимым условием достижения максимальной работы таких систем будет отсутствие в них потерь работы на диссипацию, что обеспечивает постоянство их энтропии, т. е. $\Delta S_c = 0$.

Максимальная полезная работа тела, центр тяжести которого неподвижен. Возьмем систему, состоящую из неподвижного рабочего тела с параметрами p_1, V_1, T_1, U_1, S_1 и окружающей среды бесконечной емкости с давлением $p_{0,c}$, температурой $T_{0,c}$, внутренней энергией $U_{0,c}$ и энтропией $S_{0,c}$.

Рабочее тело может производить полезную работу (т. е. отдавать из рассматриваемой системы какую-либо энергию направленного движения) до тех пор, пока оно не придет в термодинамическое равновесное состояние с окружающей средой. Полное изменение энергии тела равно изменению его внутренней энергии. Параметры тела в состоянии равновесия обозначим через U_0, S_0, V_0, p_0 . При этом $p_0 = p_{0,c}$ и $T_0 = T_{0,c}$.

Рассматриваемое рабочее тело может совершать какие угодно процессы, в том числе физические и химические. Единственным условием проведения этих процессов является их полная обратимость. Это значит, что суммарная энтропия всех тел системы в начальном и конечном ее состояниях (при достижении равновесия) должна быть одинаковой, т. е.

$$S_1 + S_{0,c1} = S_0 + S_{0,c0},$$

или

$$S_{0,c0} - S_{0,c1} = S_1 - S_0. \quad (2.1)$$

Максимальная полезная работа, отданная какому-то потребителю, равна разности суммарной внутренней энергии системы в ее начальном и конечном состояниях, т. е.

$$L_{\max} = (U_{0,c1} + U_1) - (U_{0,c0} + U_0). \quad (2.2)$$

Окружающая среда в общем случае может обмениваться с рабочим телом энергией в форме тепла $Q_{0,c}$ и в форме работы расширения или сжатия $L_{0,c}$.

Согласно первому закону термодинамики,

$$Q_{o,c} + L_{o,c} = U_{o,c0} - U_{o,c1}. \quad (2.3)$$

Так как теплообмен обязательно должен быть обратимым, то он может происходить только при равенстве температур $T_0 = T_{o,c}$, следовательно,

$$Q_{o,c} = T_o (S_{o,c0} - S_{o,c1}).$$

Работа расширения или сжатия, вызываемая изменением объема рабочего тела от V_1 до V_0 , вытесняющего соответствующий объем окружающей среды $\Delta V_{o,c}$,

$$L_{o,c} = p_{o,c} \Delta V_{o,c} = p_0 (V_0 - V_1).$$

Подставляя значения $Q_{o,c}$ и $L_{o,c}$ в (2.3), а затем значение $U_{o,c0} - U_{o,c1}$ в (2.2), получим

$$L_{\max} = U_1 - U_0 + p_0 (V_1 - V_0) - T_0 (S_1 - S_0), \quad (2.4)$$

или

$$L_{\max} = Z_1 - Z_0,$$

где

$$Z = U + p_0 V - T_0 S. \quad (2.5)$$

Величина Z является функцией состояния и характеризует работоспособность данной неподвижной системы. При частичном изменении состояния системы максимально возможная работа этого процесса

$$L_{\max} = Z_1 - Z_2. \quad (2.6)$$

Поскольку никаких ограничений при выводе уравнения (2.4) не принималось, это уравнение оказывается справедливым для любых химических, физических, электрохимических и других процессов. Так, если рабочее тело представляет какой-либо химический элемент, давление внутри которого всегда сохраняется равным давлению окружающей среды ($p = p_0$), то

$$U + p_0 V = U + pV = I.$$

В этом случае

$$L_{\max} = I_1 - I_0 - T_0 (S_1 - S_0) = Z_{p1} - Z_{p2}, \quad (2.7)$$

где

$$Z_p = I - T_0 S.$$

При температуре тела $T=T_0$ имеем $Z_p=I-TS=\Phi$, а

$$L_{\max}=\Phi_1-\Phi_0. \quad (2.8)$$

Функция Z в данном случае принимает значение изобарного потенциала, изменением которого определяется максимальная работа любых изобарно-изотермных реакций.

Подобно этому, в реакциях систем, сохраняющих постоянными объем V и температуру T , максимальная работа

$$L_{\max}=U_1-U_0-T_0(S_1-S_0)=Z_{V1}-Z_{V2}, \quad (2.9)$$

где

$$Z_V=U-T_0S.$$

При $T_0=T$ имеем $Z_V=U-TS=F$, а

$$L_{\max}=F_1-F_2. \quad (2.10)$$

Максимальная техническая работа в случае потока тела. Уравнение максимальной полезной работы для случая потока, т. е. когда имеет место техническая работа $dl_{\text{тех}}=-vdp$, примет несколько иной вид. Рассмотрим для этого систему, состоящую из рабочего тела, находящегося в потоке, и окружающей среды бесконечной емкости, между которыми не происходит химических реакций.

Параметры тела p_1, I_1, T_1, S_1 , полная его энергия $E_1=I_1+E_{\text{ки}}+E_{\text{пн}}$, параметры окружающей среды $p_{0.c}, T_{0.c}$.

Согласно второму закону термодинамики, работа может производиться до тех пор, пока тело не достигнет состояния полного термодинамического равновесия с окружающей средой, т. е. в данном случае до достижения равенств $p_0=p_{0.c}$ и $T_0=T_{0.c}$. Тело может обмениваться энергией с окружающей средой только в форме тепла.

При полной обратимости всех процессов в системе работа над окружающей средой или среды над телом в конечном итоге равна нулю. Последнее условие исходит из того, что в реальных тепловых двигателях рабочее тело либо вовсе не производит работы над окружающей средой, как это имеет место в конденсационных паротурбинных установках, либо суммарная работа его над окружающей средой равна нулю.

Действительно, если сложить работу сжатия окружающей среды от выхлопа отработанных газов двигателя, работу сжатия газа при его изобарическом охлаждении в среде и работу расширения этой среды при засасыва-

нии воздуха в цилиндр двигателя, то общая сумма этих работ обязательно будет равна нулю. Пусть, например, уходящие газы имеют объем V_1 . Тогда при выхлопе газов над окружающей средой будет произведена работа $-p_0V_1$, при изобарном охлаждении от V_1 до V_0 работа среды над газом составит $+p_0(V_1-V_0)$, а работа среды над газом при его засасывании в двигатель $+p_0V_0$. Складывая почленно, получим

$$-p_0V_1 + p_0(V_1 - V_0) + p_0V_0 = 0.$$

Таким образом, при определении максимальной технической работы следует принимать $L_{o.c} = 0$.

Количество энергии, которым может обменяться рабочее тело с окружающей средой в форме тепла $Q_{o.c}$, запишется так же, как и для случая неподвижного тела:

$$Q_{o.c} = T_0(S_{o.c0} - S_{o.c1}).$$

Поскольку все процессы обратимые, то

$$S_{o.c0} - S_{o.c1} = S_1 - S_0.$$

Максимальная отведенная работа в соответствии с первым законом термодинамики

$$L_{\max} = (E_1 + U_{o.c1}) - (E_0 + U_{o.c0}).$$

Здесь

$$U_{o.c0} - U_{o.c1} = Q_{o.c} = T_0(S_{o.c0} - S_{o.c1}) = T_0(S_1 - S_0).$$

При этом

$$L_{\max} = E_1 - E_0 - T_0(S_1 - S_0), \quad (2.11)$$

где E — полная энергия тела, находящегося в потоке; S — энтропия рабочего тела; T_0 — абсолютная температура отвода тела к холодному источнику, К.

Формулу (2.11) можно записать в виде

$$L_{\max} = Z - Z_0, \quad (2.11a)$$

где

$$Z = E - T_0S.$$

Величину Z называют *функцией работоспособности*. В том случае, когда изменение кинетической и потенциальной энергии тела пренебрежимо мало, можно принять $E_1 - E_0 = I_1 - I_0$. Тогда

$$L_{\max} = I_1 - I_0 - T_0(S_1 - S_0), \quad (2.12)$$

или для 1 кг тела

$$l_{\max} = i_1 - i_0 - T_0(s_1 - s_0). \quad (2.12a)$$

Это уравнение иногда записывают в форме

$$l_{\max} = e_{x1} - e_{x0},$$

где $e_x = i - T_0 s$, или

$$E_x = I - T_0 S. \quad (2.13)$$

Если величина $L_{\max}$ представляет собой максимально возможную полезную работу системы, в которой рабочее тело располагает энергией, равной его энтальпии, то функция E_x — часть энтальпии тела, способная превратиться в другие виды энергии в условиях заданной температуры окружающей среды. Функцию E_x называют *технически свободной энтальпией*, а также *эксергией*.

Остальную часть энтальпии тела, равную произведению $T_0 S$ и представляющую собой энергию тела, непревратимую (в данных условиях окружающей среды) в другие виды энергии, называют *связанной энергией*, или *анергией*.

В общем случае разность полных энергий тела от заданного (начального) его состояния до состояния равновесия с окружающей средой согласно (1.6) можно записать так:

$$E_1 - E_0 = U_{x1} - U_{x0} + U_1 - U_0 + p_{c1} V_1 - p_0 V_0 + E_{k1} - E_{k0} + \Delta \sum \xi_i X_i,$$

где p_c — давление внешнего воздействия на рассматриваемое тело, равное для тел, находящихся в потоке, собственному давлению p , а для неподвижных тел — давлению окружающей среды p_0 .

При этом согласно (2.11) получим

$$L_{\max} = U_{x1} - U_{x0} + U_1 - U_0 + p_{c1} V_1 - p_0 V_0 + E_{k1} - E_{k0} + \Delta \sum \xi_i X_i - T_0 (S_1 - S_0), \quad (2.14)$$

или относительно 1 кг тела

$$l_{\max} = \Delta u_x + (u_1 + p_{c1} v_1) - (u_0 + p_0 v_0) + \Delta e_k + \Delta \sum \xi_i x_i - T_0 (s_1 - s_0), \quad (2.14a)$$

где Δu_x и Δe_k — приращение химической и кинетической энергий при переходе тела от заданного состояния до полного равновесия с окружающей средой.

Для промежуточных процессов тела при переходе его от состояния 1 до состояния 2 максимальная полезная работа в общем случае равна

$$l_{\max} = \Delta u_x + (u_1 + p_{c1}v_1) - (u_2 + p_{c2}v_2) + (\omega_1^2 - \omega_2^2)/2 + \\ + \Delta \sum \xi_i x_i - T_0(s_1 - s_0), \quad (2.14б)$$

где p_{c1} и p_{c2} — давления воздействующей среды. Для потока это абсолютное давление газа p_1 и p_2 , а для неподвижных тел — окружающей среды p_0 .

Максимальная техническая работа в потоке. Она представляет собой сумму отведенной работы $l_{\max}$, приращения кинетической энергии $(\omega_2^2 - \omega_1^2)/2$ и приращения всех видов потенциальной энергии $-\Delta \sum \xi_i x_i$ при отсутствии химических реакций:

$$l_{\text{тех max}} = u_1 + p_1 v_1 - u_2 - p_2 v_2 - T_0(s_1 - s_2) = \\ = i_1 - i_2 - T_0(s_1 - s_2), \quad (2.15)$$

или

$$l_{\text{тех max}} = e_{x1} - e_{x2}, \quad (2.15a)$$

т. е. максимальная техническая работа системы, состоящей из рабочего тела в непрерывном, сплошном потоке и окружающей среды, всегда равна разности эксергий системы начального и конечного состояний.

Максимальная техническая работа системы за счет энергии внешних источников. Энергию от посторонних источников можно подвести в двух формах: в форме тепла или в форме работы.

Очевидно, не требуется доказывать, что если к рассматриваемой системе подвести энергию $L_{\text{под}}$ только направленного движения путем совершения над этой системой работы, то при отсутствии всяких потерь она сможет совершить максимальную работу $L_{\max}$, в точности равную величине $L_{\text{под}}$. Например, если с помощью постороннего источника энергии поднять G кг рабочего тела на высоту H , то этим самым подведется энергия в форме работы, равная GH . Если этому телу дать возможность опуститься на прежнее место, то при отсутствии трения и других потерь тело совершит работу, также равную GH . Эта

работа может быть целиком использована для любых практических целей, в том числе, например, для выработки электрической энергии или любой другой энергии направленного движения в том же количестве.

Аналогично, если к электрическому двигателю подвести электрическую энергию $\mathcal{E}$, то при отсутствии всяких потерь он сможет выработать механическую энергию в количестве $L_{\max} = \mathcal{E}$.

При затрате механической энергии L в электрическом генераторе и полной обратимости всех процессов (отсутствии всяких потерь) будет выработано количество электрической энергии $\mathcal{E}_{\max} = L$.

Следовательно, энергия, подведенная к системе в форме работы, как энергия направленного движения, в идеальном случае может быть полностью превращена в любой другой вид энергии. Максимальная работа энергии направленного движения в точности равна подведенному количеству этой энергии. Максимальный коэффициент полезного действия любого нетеплового обратимого двигателя всегда будет равен единице.

Определим теперь, какую максимальную полезную техническую работу может дать система за счет подведенной к ней от какого-то внешнего источника энергии в форме тепла.

Первый случай. Рабочее тело находится в непрерывном потоке. Параметры тела до подвода тепла от внешнего источника i_1, s_1 , после подвода тепла — i_2, s_2 . Пусть при этом внешняя энергия тела не менялась, тогда подведенное тепло

$$q = i_2 - i_1.$$

Максимально возможная работа системы (рабочее тело + окружающая среда) до подвода тепла согласно (2.12)

$$l_{1\max} = i_1 - i_0 - T_0(s_1 - s_0),$$

после подвода тепла

$$l_{2\max} = i_2 - i_0 - T_0(s_2 - s_0).$$

Приращение максимально возможной работы от подвода тепла

$$l_{2\max} - l_{1\max} = l_q = i_2 - i_1 - T_0(s_2 - s_1),$$

или

$$l_q = q - T_0 \Delta s_q. \quad (2.16) \quad 61$$

Здесь $\Delta s_q = s_2 - s_1$ — приращение энтропии рабочего тела от подвода тепла q .

Полученная формула (2.16) не учитывает внешней необратимости передачи тепла от горячего источника к телу. Но самая наибольшая работа имеет место только тогда, когда и этот процесс подвода тепла будет обратным. В этом случае увеличение энтропии рабочего тела Δs_q в точности равно уменьшению энтропии горячего источника Δs_r , и максимальная полезная работа

$$l_{q \max} = q - T_0 \Delta s_r, \quad (2.17)$$

где Δs_r — абсолютная величина уменьшения энтропии горячего источника, вызванная отдачей тепла q .

Второй случай. Рабочее тело неподвижно. Параметры тела до подвода тепла u_1, p_1, v_1, s_1 , после подвода — u_2, p_2, v_2, s_2 . Потенциальная энергия тела не меняется. Максимально возможная полезная работа системы, состоящей из 1 кг данного тела и окружающей среды с параметрами p_0, T_0 , до подвода тепла

$$l_{1 \max} = u_1 - u_2 + p_0(v_1 - v_0) - T_0(s_1 - s_0),$$

после подвода тепла

$$l_{2 \max} = u_2 - u_0 + p_0(v_2 - v_0) - T_0(s_2 - s_0).$$

Поскольку согласно первому закону термодинамики в данном случае

$$q = u_2 - u_1 + p_0(v_2 - v_1),$$

то

$$l_{2 \max} - l_{1 \max} = q - T_0 \Delta s_q.$$

Так как при обратимой теплоотдаче $\Delta s_q = \Delta s_r$, то снова получим формулу (2.17):

$$l_{q \max} = q - T_0 \Delta s_r.$$

Из приведенного следует, что приращение максимальной возможной работы $l_{q \max}$ любой термодинамической системы от подвода тепла q всегда будет меньше его на величину произведения $T_0 \Delta s_r$. Если же при теплоотдаче между горячим источником и горячим телом вынужденно допускается какая-то разность температур ΔT , т. е. когда имеет место неравенство $\Delta s_q > \Delta s_r$, то полезная работа системы

$$l_q = q - T_0 \Delta s_q. \quad (2.18)$$

При этом потери работы

$$\Delta I_{\text{пот}} = l_{q \max} - l_q = T_0 (\Delta S_q - \Delta S_r).$$

Поскольку разность $(\Delta S_q - \Delta S_r)$ представляет собой приращение энтропии ΔS_c рассматриваемой системы тел, то

$$\Delta I_{\text{пот}} = T_0 \Delta S_c, \quad (2.19)$$

что подтверждает справедливость (1.36).

Запишем выражение (2.17) для общего количества теплоты Q в дифференциальной форме:

$$dL_{Q \max} = dQ - T_0 dS_r, \quad (2.20)$$

а так как

$$dS_r = dQ/T_r,$$

где T_r — абсолютная температура горячего источника, то

$$dL_{Q \max} = dQ - T_0 (dQ/T_r) = (1 - T_0/T_r) dQ. \quad (2.21)$$

Отсюда максимально возможная работа любой термодинамической системы, которую она сможет совершить за счет подвода ей тепла Q ,

$$L_{Q \max} = \int_1^2 (1 - T_0/T_r) dQ = Q - T_0 \Delta S_r = E_{xQ}. \quad (2.22)$$

Величину E_{xQ} называют *эксергией тепла*.

§ 2.2. МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНАЯ ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА, ДОСТИГАЕМАЯ С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛОВ, И НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА

В § 2.1 была рассмотрена максимально возможная полезная работа, которую способна совершить какая-либо обратимая система за счет внутренней энергии U рабочего тела или его энтальпии I , а также за счет внешних энергий направленного движения и подводимого к системе тепла. При этом никаких других условий, кроме условия полной обратимости всех процессов в системе, не ставили. Следовательно, указанные выводы справедливы для любых способов получения работы, в том числе физических, химических и любых других, т. е. являются всеобщими.

Однако известно, что все тепловые двигатели, превращающие тепловую энергию в механическую, работают по круговым процессам или термодинамическим циклам. Поэтому необходимо определить максимально возможную полезную работу таких циклов.

Рассмотрим для этой цели идеальную систему, состоящую из горячего источника тепла, рабочего тела и окружающей среды. Параметры источника тепла T_r , S_r , температура окружающей среды T_0 . Рабочее тело в конечном итоге не совершает работы за счет своей собственной энергии. До начала работы и после ее завершения все параметры рабочего тела и его полная энергия остаются в точности теми же самыми. Иначе говоря, рабочее тело изменяет свои параметры по какому-то циклу, возвращаясь каждый раз в свое первоначальное состояние. Суммарная работа окружающей среды над телом равна нулю; никаких потерь работы нет; энтропия системы остается неизменной ($\Delta S_c = 0$); все процессы обратимые.

При отдаче горячим источником рабочему телу тепла dQ_1 тело произведет суммарную работу dL и, для того чтобы вернуться в первоначальное состояние, отдаст окружающей среде тепло dQ_2 . При этом энтропия горячего источника уменьшится на величину $dS_r = dQ_1/T_r$, а энтропия холодного источника возрастет на $dS_x = dQ_2/T_0$.

Поскольку согласно второму закону термодинамики энтропия рассматриваемой изолированной системы уменьшаться не может, то при $dS_r < 0$ всегда будет $dS_x > 0$, а следовательно, и $dQ_2 > 0$. Значит, совершая работу с помощью циклов, тепло должно не только подводиться, но и обязательно отводиться.

В идеальном случае, когда достигается максимальная работа, $dS_r + dS_x = 0$ и величина dQ_2 является минимальной. Таким образом,

$$-dQ_1/T_r = dQ_{2\min}/T_0,$$

или

$$dQ_{2\min} = T_0 dS_r, \quad (2.23)$$

где dS_r берется по абсолютной величине (без отрицательного знака), т. е. $dS_r = dQ_1/T_r$.

Согласно первому закону термодинамики, всегда

$$\begin{aligned} dL &= dQ_1 - dQ_2, \\ dL_{\max} &= dQ_1 - dQ_{2\min}, \end{aligned}$$

или

$$dL_{\max} = dQ_1 - T_0 dS_1, \quad (2.24)$$

т. е. максимальная работа цикла за счет тепла Q

$$L_{\max} = Q_1 - T_0 \Delta S_r, \quad (2.25)$$

где ΔS_r — абсолютная величина уменьшения энтропии горячего источника, вызванная отдачей тепла Q_1 .

Очевидно, что формула (2.25) будет справедлива независимо от того, меняется или не меняется температура T_r горячего источника. Обязательными условиями ее справедливости являются только постоянство температуры окружающей среды и обратимость всех процессов цикла.

Сравнивая полученную формулу (2.25) с формулой (2.17), видим, что максимальная полезная работа, которая может быть совершена в идеальном (обратимом) тепловом двигателе, оказывается абсолютно одинаковой, будет ли этот двигатель работать по какому-либо обратимому термодинамическому циклу или в нем будут совершаться любые разомкнутые процессы.

Максимальная доля тепла, которая может быть превращена в работу, обычно выражается через отношение $L_{\max}/Q_1$, называемое *термическим к. п. д. теплового двигателя*:

$$\eta_t = L_{\max}/Q_1 = (Q_1 - Q_{2\text{мн}})/Q_1. \quad (2.26)$$

При постоянных температурах горячего T_r и холодного T_0 источников с учетом (2.24) максимальный термический к. п. д. теплового двигателя

$$\eta_t = 1 - T_0/T_r. \quad (2.27)$$

Можно доказать, что значение максимальной работы, а следовательно, и максимальный термический к. п. д., определяемый формулой (2.27), для случая источников тепла постоянной температуры достигается в обратимом цикле Карно, состоящем из двух изотерм и двух адиабат (рис. 2.1). Условия построения цикла Карно следующие:

1) поскольку подвод тепла обратимый, то при $T_r = \text{const}$ температура тела T_1 на протяжении всего процесса подвода тепла должна быть равной T_r и оставаться постоянной: $T_1 = T_r = \text{const}$;

2) так как и отвод тепла должен быть обязательно обратным, то температура T_2 тела в процессе отвода тепла также должна быть равна T_0 и оставаться постоянной: $T_2 = T_0 = \text{const}$;

3) поскольку в других процессах тепло не должно подводиться и отводиться, то замыкание цикла может осуществляться только процессами с постоянной энтропией ($S = \text{const}$), следовательно, должно быть: $S_a = S_b$ и $S_c = S_d$.

В изображенном на рисунке цикле изоэнтропа ab — процесс адиабатического сжатия рабочего тела, изотерма bc — процесс подвода тепла Q_1 ; изоэнтропа cd — процесс адиабатического расширения рабочего тела; изотерма da — процесс отвода тепла Q_2 к холодному источнику (окружающей среде). Одновременно изотермы bc и da — соответственно процессы отвода тепла от горячего источника и подвода тепла к холодному источнику. В этом, как и в любом другом, обратимом цикле значения изменений энтропии горячего и холодного источников равны между собой по абсолютной величине и имеют обратные знаки, т. е.

$$-\Delta S_r = \Delta S_x.$$

Конечное изменение энтропии ΔS_r рабочего тела, совершающего замкнутый процесс, будет равно нулю. Приращение энтропии системы, равное алгебраической сумме приращений энтропии всех тел рассматриваемой системы (обеих источников тепла и рабочего тела), также равно нулю:

$$\Delta S_c = \sum \Delta S_i = \Delta S_r + \Delta S_x + \Delta S_r = 0.$$

Этим подтверждается, что цикл Карно действительно дает максимальную работу.

Из рис. 2.1 находим:

$$Q_1 = T_r \Delta S_r = T_1 \Delta S_r;$$

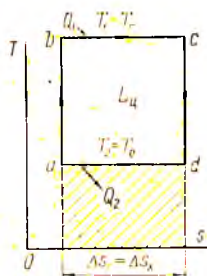
$$Q_2 = T_0 \Delta S_x = T_2 \Delta S_r,$$

отсюда

$$L_u = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \Delta S_r.$$

С учетом того, что $\Delta S_r = Q_1/T_1$, получим

$$L_u = Q [(T_1 - T_2)/T_1].$$



Термический к. п. д. этого цикла

$$\eta_t = L_{\text{ц}}/Q_1 = 1 - T_2/T_1 = \eta_{t\text{max}}. \quad (2.28)$$

С помощью цикла Карно можно доказать, что отводимое к холодному источнику тепло $Q_{2\text{min}}$ не является потерей энергии, а представляет собой тот «балласт», ту непревратимую часть энергии, которая в любой момент, без затраты какой-либо дополнительной работы, может быть отнята от холодного источника и возвращена горячему.

Осуществим для этой цели тот же обратимый цикл Карно, но только в обратном направлении (рис. 2.2). При этом тепло Q_1 отводится, тепло Q_2 подводится, а работа $L_{\text{ц}}$ затрачивается. Цикл остается обратимым, следовательно, $\Delta S_c = 0$.

Согласно закону сохранения энергии, $Q_1 = L_{\text{ц}} + Q_2$, а так как $Q_2 = T_2 \Delta S$; $Q_1 = T_1 \Delta S$; $L_{\text{ц}} = (T_1 - T_2) \Delta S$, то

$$Q_1 = L_{\text{ц}} [T_1 / (T_1 - T_2)]. \quad (2.29)$$

Отсюда следует, что, осуществляя обратный цикл Карно, можно, затратив работу $L_{\text{ц}}$, получить и отдать горячему источнику тепла Q_1 ровно столько, сколько было от него получено в прямом цикле, а от холодного источника будет отобрано в точности такое же количество тепла $Q_{2\text{min}}$, сколько ему было отдано в прямом цикле. При этом на 1 Дж работы можно снять от окружающей среды и 10, и 20, и любое другое количество джоулей этого «неработоспособного тепла». Все будет зависеть от того, на сколько градусов нужно поднять его температурный потенциал.



Рассмотрим теперь максимальную работу идеального теплового двигателя при переменных температурах источников тепла (рис. 2.3). Максимальная работа цикла при переменных температурах источников находится из формулы (2.24). С учетом того, что $dS_r = dQ_1/T_1$ и $T_x = \text{var}$, получим:

$$dL_{\max} = dQ_1 - (T_x/T_r) dQ_1 = (1 - T_x/T_r) dQ_1;$$

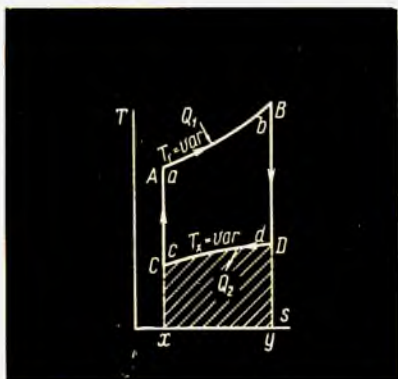
$$L_{\max} = Q_1 - \int_1^2 (T_x/T_r) dQ,$$

или

$$L_{\max} = Q_1 - \int_1^2 T_x dS_r. \quad (2.30)$$

Работа, определяемая формулой (2.30), будет в точности равна площади $ABDC$, где кривая BA — изменение состояния горячего источника при отдаче тепла Q_1 ; кривая CD — изменение состояния холодного источника (с переменной температурой T_x).

Эту максимальную работу можно получить, если осуществить полностью обратимый цикл $abdc$, площадь которого в точности равна пл. $ABDC$. Очевидно, что процесс ab нагрева рабочего тела должен точно накладываться на процесс BA горячего источника, а процесс dc охлаждения рабочего тела — на процесс CD .



Это значит, что теплообмен должен быть полностью обратимым. Процесс сжатия рабочего тела ca и процесс расширения bd должны осуществляться изотропно, без теплообмена.

Следовательно, все процессы цикла должны быть полностью обратимы. Указанным требованиям соответствует цикл $abdc$, изображенный на рис. 2.3. Из рисунка видно, что подводимое от горячего источника тепло Q_1 равно площади $AByx$, а отводимое тепло Q_2 — площади $DCxy$. Поскольку кривые AB и ab , а также кривые CD и cd совпадают, то полезная работа цикла

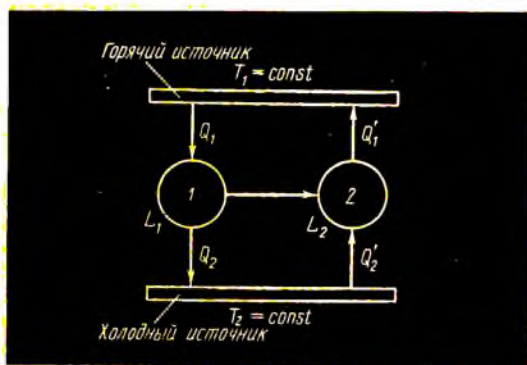
$$L_{\text{ц}} = Q_1 - \int_1^2 T_x dS_x = Q_1 - \int_1^2 (T_x/T_r) dQ_1.$$

Сравнивая этот результат с формулой (2.30), убеждаемся в том, что

$$L_{\text{ц}} = L_{\text{max}},$$

т. е. в рассмотренном обратимом цикле достигается максимальная полезная работа, хотя цикл совсем не похож на цикл Карно. Из этого можно сделать важные выводы, являющиеся следствием второго закона термодинамики.

1. Максимальная полезная работа достигается во всех полностью обратимых циклах независимо от их конфигурации. Конфигурация таких циклов определяется только характером процессов изменения состояния горячего и холодного источников тепла, с которыми должны совпа-



2.4

дать процессы нагревания и охлаждения рабочего тела. В остальных процессах цикла теплообмена с горячим и холодным источниками тепла происходить не должно.

2. Максимальная работа цикла, а следовательно, и величина его максимального термического к. п. д. совершенно не зависят от физических свойств рабочего тела. Это вытекает из того, что в формулах для расчета нигде не отражаются индивидуальные качества рабочих тел. Обязательным же условием является только полная обратимость всех процессов цикла. Таким образом: «все обратимые двигатели имеют одинаковый термический к. п. д., если они работают между одинаковыми тепловыми источниками» (С. Карно).

Это положение было впервые доказано С. Карно путем сравнения работы двух различных обратимых двигателей (рис. 2.4), работающих между теми же источниками тепла с различными рабочими телами (например, газовый и паровой двигатели). Допуская, что первый двигатель имеет термический к. п. д. η_1 , а второй η_1' , и заставляя один двигатель работать по прямому циклу, а второй — по обратному, доказывалось, что неравенство $\eta_1 \neq \eta_1'$ вызывает нарушение второго закона термодинамики, а это невозможно.

Действительно, связывая двигатели одним валом так, чтобы вся вырабатываемая двигателем 1 механическая работа расходовалась в двигателе 2, работающем по обратному циклу, будем иметь

$$L_1 = L_2 = L,$$

Поскольку

$$L_1 = Q_1 \eta_t; \quad Q_1 = L / \eta_t \quad \text{и} \quad Q_1' = L / \eta_t',$$

то, считая, например, $\eta_t' < \eta_t$, получим $Q_1' > Q_1$, а так как согласно закону сохранения энергии $Q_1 = L + Q_2$ и $Q_1' = L + Q_2'$, то должно быть $Q_2' > Q_2$.

При этом в рассматриваемой системе из двух двигателей и источников тепла без затраты работы тепло должно переходить от холодного источника к горячему, а это противоречит второму закону термодинамики, что невозможно. Меняя местами первый и второй двигатели, получим $\eta_t' > \eta_t$, что тоже невозможно. Остается только, что $\eta_t' = \eta_t$, т. е. термические к. п. д. двух обратимых двигателей абсолютно одинаковы. Подобным путем доказывается и третье следствие второго закона термодинамики.

3. Невозможно создать тепловой двигатель, который, работая между двумя заданными источниками тепла, имел бы более высокий коэффициент полезного действия, чем обратимый двигатель, работающий между теми же источниками.

Для доказательства этого следствия нужно один из обратимых двигателей (см. рис. 2.4) заменить каким-либо особым двигателем. Все остальные рассуждения повторяются.

4. Поскольку максимальный термический к. п. д. обратимого двигателя, работающего от источников тепла с температурами T_1 и T_2 , всегда равен

$$\eta_{t \max} = 1 - T_2 / T_1,$$

то при $T_2 = T_1$ полезную работу получить невозможно.

Это значит, что какое бы количество тепловой энергии ни имелось, но если нет разности температур, то превратить тепловую энергию в другой вид нельзя. Следовательно, невозможно получить и полезную работу от окружающей среды с одинаковой температурой T_0 , хотя ее внутренняя тепловая энергия огромна.

Как уже говорилось, это положение является одной из формулировок второго закона термодинамики: *вечный двигатель второго рода невозможен*. Здесь под вечным двигателем второго рода понимается двигатель, работающий от одного источника тепла — окружающей среды. Эта формулировка как бы дополняет подобный вывод из первого закона термодинамики: *вечный двигатель, производящий энергию из ничего, невозможен*.

5. В любом идеальном тепловом двигателе все подводимое тепло не может «превратиться» в работу. Всегда имеется какая-то минимальная часть этого тепла, которая не способна в условиях заданной окружающей среды совершать работу и должна быть отведена холодному источнику в форме тепла. Для случая холодного источника неограниченной емкости $T_x = T_0 = \text{const}$ эта непревратимая часть тепла всегда

$$Q_{2\min} = T_0 \Delta S_r > 0,$$

или в общем случае

$$Q_{2\min} = \int T_0 (dQ_1/T_r) > 0.$$

Следовательно, с точки зрения производства полезной работы энергии, подводимые в форме тепла и в форме работы, неравноценны.

Энергия направленного движения, подводимая в форме работы, всегда полностью может быть превращена в любой другой вид энергии ($L_{\max} = Q$), а энергия молекулярного и внутримолекулярного хаотического движения, подводимая в форме тепла, в природных условиях никогда не может полностью превратиться в другие виды энергии ($L_{\max} < Q$).

§ 2.3. ЭКСЕРГИЯ

В предыдущих параграфах настоящей главы было показано, что тепловая энергия как энергия хаотического молекулярного и внутримолекулярного движения в условиях земной обстановки, т. е. в условиях конечной температуры окружающей среды, не является полностью превратимой в другие виды энергии. Это обстоятельство приводит к тому, что в отличие от других видов энергии необходимо во многих случаях теплотехнических расчетов выделять из общего количества тепла, внутренней энергии или энтальпии только ту ее часть, которая способна в данных условиях окружающей среды совершать полезную работу.

Указанная часть энергии в работах А. Стодола была названа технически свободной энергией, затем в работах Ф. Бошняковича и других — технической работоспособностью, а в последние годы почти во всех зарубежных работах называется *эксергией* e_x . Эксергия, таким образом, представляет собой максимальную полезную рабо-

ту, которую может дать система, состоящая из источника энергии и окружающей среды.

Различают два вида эксергии — термическую и химическую [8].

Термическая эксергия. Согласно определению, эксергия тепла dq составит

$$de_{xq} = dq(1 - T_0/T). \quad (2.31)$$

Эксергия тепла q , отданного при переменной температуре, но в условиях $T_0 = \text{const}$,

$$e_{xq} = q - T_0 \Delta s_r. \quad (2.32)$$

К термической эксергии относится также максимальная работа, определяемая по формуле (2.4), неподвижного рабочего тела, обладающего внутренней энергией u и находящегося в системе с окружающей средой. Назовем ее *эксергией неподвижного тела*:

$$e_x = u_1 - u_0 + p_0(v_1 - v_0) - T_0(s_1 - s_0). \quad (2.33)$$

Эксергией рабочего тела, находящегося в потоке и обладающего энтальпией i и рядом внешних энергий, называют величину максимально возможной полезной работы, определяемую формулой (2.14):

$$e_x = i_1 - i_0 - T_0(s_1 - s_0) + e_{\text{вн}}, \quad (2.34)$$

где $e_{\text{вн}}$ — сумма всех внешних энергий, способных совершать работу при изменении состояния системы от заданного до равновесного с окружающей средой.

Размерность эксергии будет точно такой же, как и энтальпии, т. е. кДж/кг.

При изменении состояния рабочего тела от какого-то первого до второго с помощью любых обратимых процессов максимальная полезная работа

$$l_{\text{max}} = e_{x1} - e_{x2}. \quad (2.35)$$

Аналогично этому, максимальная работа обратимого теплового двигателя, который по условиям технологии производства или другим причинам должен отдавать тепло рабочего тела (после совершения им полезной работы) при температуре $T_2 > T_0$,

$$l_{\text{max}} = e_{xq1} - e_{xq2}, \quad (2.36) \quad 73$$

где

$$e_{xq1} = q_1 - T_0 \Delta s_r,$$

$$e_{xq2} = q_2 - T_0 \Delta s_r.$$

Здесь Δs_r — уменьшение энтропии горячего источника, отнесенное к 1 кг рабочего тела; Δs_r — уменьшение энтропии 1 кг рабочего тела при отдаче тепла q_2 .

В общем случае, когда в какой-либо системе одновременно производится полезная работа и за счет тепла и за счет энтальпии рабочего тела, максимальная полезная работа системы равна алгебраической сумме соответствующих эксергий:

$$l_{\max} = e_{x1} - e_{x2} + e_{xq1} - e_{xq2}. \quad (2.37)$$

Химическая эксергия. Максимальную работу, которая может быть получена в химических реакциях, называют *химической эксергией* данной химической системы. Наибольший интерес для теплоэнергетиков представляют реакции горения, проходящие в топках парогенераторов и камерах сгорания газовых турбин.

Пусть химическая система состоит из двух веществ A и B и обладает способностью совершить изобарную химическую реакцию



Химическая эксергия данной системы

$$\Delta E_x = (\Phi_{xA} + \Phi_{xB}) - (\Phi_{xC} + \Phi_{xD}), \quad (2.38)$$

где Φ_{xj} — термодинамический потенциал соответствующего j -го вещества $\Phi_{xj} = I_j - T s_j$; I_j — энтальпия данного вещества, s_j — его абсолютная энтропия; T — абсолютная температура начала и конца реакции ($T = T_0$).

С учетом этого формула (2.38) запишется так:

$$\Delta E_x = (I_A + I_B) - (I_C + I_D) - T_0 [(S_A + S_B) - (S_C + S_D)]. \quad (2.39)$$

Согласно первому закону термодинамики, для химических процессов разность энтальпий в начале и конце процесса равна максимальной теплоте Q реакции:

$$Q = (I_A + I_B) - (I_C + I_D),$$

тогда

$$\Delta E_x = Q - T_0 \left[\sum S_{\text{нач}} - \sum S_{\text{кон}} \right], \quad (2.40)$$

где $\Sigma S_{\text{нач}}$ — сумма абсолютных энтропий исходных продуктов при $T = T_0$; $\Sigma S_{\text{кон}}$ — сумма абсолютных энтропий конечных продуктов реакций при той же температуре T_0 , равной температуре окружающей среды.

Вся сложность расчета по приведенным формулам заключается в определении энтропии конечных (а в ряде случаев и начальных) продуктов реакции. При расчете химической эксергии системы (топливо + воздух) трудность заключается в определении химической эксергии продуктов сгорания, охлаждаемых до температуры окружающей среды.

Я. Шаргутом и другими [8] разработан ряд приближенных формул, с помощью которых можно рассчитать величину этой эксергии (называемой сокращенно эксергией топлива) по известному значению теплотворной способности топлива и основным компонентам его элементарного состава. Так, для твердых технических топлив (каменный и бурый угли, кокс, торф)

$$\Delta E_x = (Q_p + rW)[1,0437 + 0,1896(H/C) + 0,0617(O/C) + 0,0428(N/C)] + (e_{xs} - q_s) S; \quad (2.41)$$

для жидких органических топлив

$$\Delta E_x / (Q_p + rW) = 1,0401 + 0,1728(H/C) + 0,0432(O/C) + 0,2169(S/C)[1 - 2,0628(H/C)]; \quad (2.42)$$

для природного газа

$$\Delta E_x = 1,04Q_p, \quad (2.43)$$

где ΔE_x — химическая эксергия, выделяющаяся при горении топлива; Q_p — низшая теплотворная способность топлива; r — теплота испарения воды; H, C, O, S, N, W — массовые доли водорода, углерода, кислорода, серы, азота и влаги в топливе; e_{xs} и q_s — эксергия и теплотворная способность серы.

По этим формулам, например, получается эксергия: каменного угля $\Delta E_x = 26\,528$ кДж/кг при $Q_p = 24\,490$ кДж/кг и $W = 10\%$; бурого угля $\Delta E_x = 13\,166$ кДж/кг при $Q_p = 11\,260$ кДж/кг и $W = 36\%$.

Потери эксергии. Эксергия в реальных процессах в отличие от энергии не подчиняется закону сохранения. Только лишь в полностью обратимых процессах, где от-

существуют потери возможной работы, существует равенство

$$L_{\max} + \sum E_x = \text{const}, \quad (2.44)$$

где $\sum E_x$ — сумма эксергий всех тел рассматриваемой системы.

В реальных внешне или внутренне необратимых процессах действительная работа всегда меньше максимально возможной на величину ее потерь:

$$L = L_{\max} - \Delta L_{\text{пот}}. \quad (2.45)$$

Вместе с тем величина $\Delta L_{\text{пот}}$ не является еще окончательной потерей. Так, если энергия, соответствующая $\Delta L_{\text{пот}}$, возвратится к телу в форме тепла Q_T , вызвав при этом дополнительное приращение энтропии тела ΔS_T , то эксергия тела возрастет на величину

$$\Delta E_{xQ} = Q_T - T_0 \Delta S_T. \quad (2.46)$$

Эта эксергия в последующих процессах сможет дать дополнительную работу ΔL , в пределе равную ΔE_{xQ} .

Таким образом, окончательной потерей возможной работы будет разность между $\Delta L_{\text{пот}}$ и ΔE_{xQ} , которую обозначим через $\Delta E_{x,\text{пот}}$:

$$\Delta E_{x,\text{пот}} = \Delta L_{\text{пот}} - \Delta E_{xQ},$$

или с учетом (2.46) при $\Delta L_{\text{пот}} = Q_T$

$$\Delta E_{x,\text{пот}} = Q_T - (Q_T - T_0 \Delta S_T) = T_0 \Delta S_T. \quad (2.47)$$

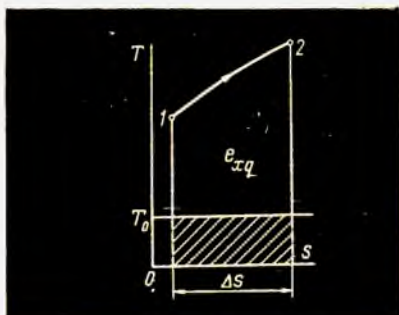
Если же в рассматриваемой системе произойдет изменение энтропии еще каких-то тел системы, то в самом общем случае (как это было показано ранее)

$$\Delta E_{x,\text{пот}} = T_0 \Delta S_c. \quad (2.48)$$

Величину $\Delta E_{\text{пот}}$ называют *эксергетической потерей*, она представляет собой окончательные (безвозвратные) потери возможной работы. В соответствии с этим действительная работа L любой системы в реальных процессах всегда выражается зависимостью

$$L = \Delta E_{x,\text{изр}} - \Delta E_{x,\text{пот}}, \quad (2.49)$$

где $\Delta E_{x,\text{изр}}$ — фактически израсходованная эксергия системы с учетом возвращенной эксергии ΔE_{xQ} .



Следовательно, действительная работа такой системы может быть найдена по балансу эксергии за вычетом ее потери.

Эксергия и энтропия. Из приведенных формул видно, что энтропия S рабочего тела, источника тепла или системы всегда входит множителем в отрицательные члены этих формул. Следовательно, если какая-либо замкнутая система получит в результате необратимых процессов приращение энтропии ΔS_c , то эксергия этой системы (а значит, и максимально возможная работа системы) всегда уменьшится на величину $T_0 \Delta S_c$. Отсюда следует вывод, что если эксергия определяет возможную работу системы, то энтропия этой системы всегда характеризует неработоспособную в данных условиях часть ее энергии.

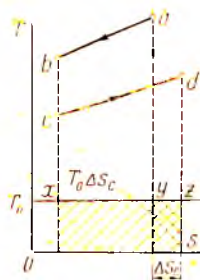
Графическое изображение эксергии и ее потерь. Приведенные ранее зависимости между эксергией, энтропией и температурой позволяют графически ее изображать в $T-s$ -диаграмме в виде соответствующих площадей.

На рис. 2.5 в $T-s$ -диаграмме изображен произвольный процесс $1-2$, вызванный подводом тепла q . Эксергия этого тепла согласно (2.32)

$$e_{xq} = q - T_0 \Delta S_r$$

измеряется незаштрихованной площадью под кривой $1-2$. Заштрихованная площадь, равная произведению $T_0 \Delta S_r$, представляет собой неработоспособную часть тепла q , т. е. разность $(q - e_{xq})$.

С помощью $T-s$ -диаграммы также удобно изображать эксергетические потери, вызванные необратимым теплообменом.



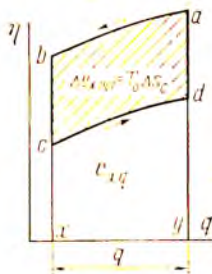
На рис. 2.6 показаны кривые изменений состояния двух тел, находящихся в тепловом контакте друг с другом. Первое тело, изменяя свое состояние по кривой ab , отдает тепло q второму телу, которое меняет свое состояние по линии cd . Как видно, процесс теплообмена необратим и вызывает потерю возможной работы: $\Delta e_{\text{пот}} = T_0 \Delta s_c$. Последняя, как это видно из рисунка, изображается дважды заштрихованной площадью. Эта площадь равна разности площадей $abxy = e_{xq1}$ и $cdzx = e_{xq2}$, т. е.

$$\Delta e_{x,\text{пот}} = e_{xq1} - e_{xq2} = T_0 \Delta s_c.$$

Эксергию подведенного тепла и ее потерю от необратимого теплообмена также удобно изображать с помощью графика $\eta - q$ (рис. 2.7), не являющегося диаграммой состояния. На этом графике, если отложить на оси абсцисс отрезок xy , равный q , а по оси ординат $\eta = 1 - T_0/T$ для обоих тел, участвующих в теплообмене, то получим замкнутую площадку $abcd$, площадь которой в точности равна потерям эксергии $\Delta e_{x,\text{пот}}$. Действительно, эта площадь будет равна разности $e_{xq1} - e_{xq2}$, где

$$e_{xq1} = \int_1^2 (1 - T_0/T_1) dq_1 = dq_1 - T_0 ds_1;$$

$$e_{xq2} = \int_1^2 (1 - T_0/T_2) dq_2 = dq_2 - T_0 ds_2.$$



$$de_{x, \text{пот}} = \int_1^2 T_0 (1/T_2 - 1/T_1) dq = T_0 \int_1^2 (ds_2 - ds_1) = T_0 \int ds_c$$

или

$$de_{x, \text{пот}} = T_0 [\Delta T / (T_1 T_2)] dq. \quad (2.50)$$

Здесь $\Delta T = T_1 - T_2$.

По этому же принципу нами в 1954 г. была построена диаграмма состояний $\pi-i$, которая, сохраняя все свойства графика $\eta-q$, позволяет определять все другие параметры состояния тела. Величина π представляет собой для процессов при постоянном давлении производную эксергии по энтальпии:

$$\pi = (\partial e_x / \partial i)_p = 1 - T_0 (\partial s / \partial i)_p = 1 - T_0 / T.$$

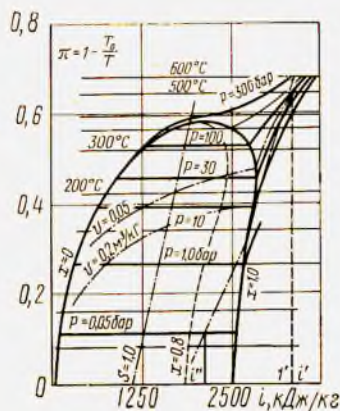
Как видно, π является функцией только температуры T , т. е. параметром состояния тела при заданной T_0 . Вторым параметром состояния является энтальпия i .

Схема $\pi-i$ -диаграммы для водяного пара представлена на рис. 2.8.

Для расчета эксергии тела e_x также можно использовать $i-s$ -диаграмму, где e_x выражается в виде разности величин, каждая из которых представляет технически свободную энтальпию $(i - T_0 s)$, т. е.

$$e_x = (i - T_0 s) - (i_0 - T_0 s_0).$$

Для этой цели на $i-s$ -диаграмме наносят прямую, выходящую из начала координат под углом α к оси абсцисс, тангенс которого равен абсолютной температуре T_0 окружающей среды.



2.8

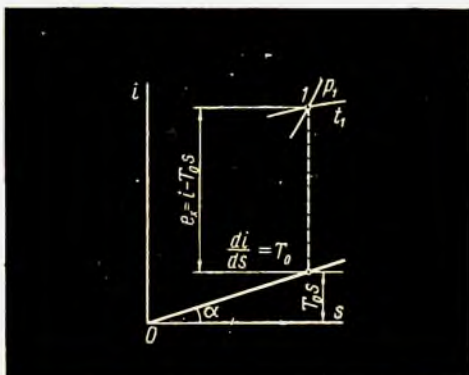
Значение функции $(i_1 - T_{0s1})$ выражается отрезком перпендикуляра, опущенного из точки 1 до пересечения с нанесенной наклонной прямой (рис. 2.9). Величину $(i_0 - T_{0s0})$ обычно подсчитывают по заранее известным параметрам равновесия рабочего тела с окружающей средой. Эта величина для водяного пара близка к нулю и ею можно пренебречь.

Эксергетический баланс. В расчетах различных термодинамических систем очень важное значение имеет составление уравнений связи между отдельными величинами. Наиболее важными из таких уравнений являются уравнения материального, теплового и эксергетического балансов.

Уравнение материального баланса, основанное на законе сохранения массы,

$$G_1 + \sum G_{вх} = \sum G_{вых} + G_2 + \sum G_{ут},$$

где G_1 и G_2 — масса тела в каком-то аппарате в начале и в конце рассматриваемого процесса; $\sum G_{вх}$ — сумма масс всех тел, вводимых в данный сосуд во время этого процесса; $\sum G_{вых}$ — сумма масс всех тел, выведенных из данного аппарата за рассматриваемый период; $\sum G_{ут}$ — утечки массы (потери).



Уравнение теплового баланса, основанное на законе сохранения энергии,

$$E_1 + \sum Q_{\text{под}} + \sum L_{\text{под}} = E_2 + \sum Q_{\text{отв}} + \sum L_{\text{отв}} + \sum Q_{\text{пот}}, \quad (2.51)$$

где E_1 — полная энергия всех тел, участвующих в процессе до начала рассматриваемого процесса; E_2 — то же, в конце процесса; $\sum Q_{\text{под}}$ и $\sum L_{\text{под}}$ — соответственно суммы энергий, подведенных в данном процессе в форме тепла и работы; $\sum Q_{\text{отв}}$ и $\sum L_{\text{отв}}$ — то же, для отведенной энергии; $\sum Q_{\text{пот}}$ — потери тепла в различных элементах установки в течение рассматриваемого процесса.

Дополняет эти балансы, базирующиеся на первом законе, эксергетический баланс, основанный на одновременном учете и первого и второго законов термодинамики.

Уравнение эксергетического баланса

$$E_{x1} + \sum E_{xQ_{\text{под}}} + \sum L_{\text{под}} = E_{x2} + \sum L_{\text{отв}} + \sum E_{xQ_{\text{отв}}} + \sum \Delta E_{x,\text{пот}}, \quad (2.52)$$

где E_{x1} и E_{x2} — эксергия всех тел, участвующих в процессе, в начале и конце процесса (с учетом массы каждого тела, его кинетической и потенциальной энергий),

$$E_x = G [i_1 - i_0 - T_0 (s_1 - s_0) + \Delta E_k + \Delta E_p],$$

$\Sigma E_{xq\text{под}}$ и $\Sigma E_{xq\text{отв}}$ — сумма эксергий, подведенных к рассматриваемой системе и отведенных от нее в форме тепла ($E_{xq} = Q - T_0 \Delta S_r$); $\Sigma L_{\text{под}}$ и $\Sigma L_{\text{отв}}$ — сумма энергий, подведенных и отведенных в форме работы (т. е. механической, электрической и т. п. энергии направленного движения); $\Sigma \Delta E_{x,\text{пот}}$ — сумма эксергетических потерь, вызванных необратимостью процессов, а также утечками (потерями) массы и тепла.

Подобно тому, как по материальному и тепловому балансам можно определить величину потерь массы и тепла, так и по эксергетическому балансу можно определить допущенные потери возможной работы.

С помощью эксергетического баланса можно определить и термодинамическое совершенство любого процесса, цикла, агрегата или установки в целом, а также исследовать пути их улучшения. Например, термодинамическое совершенство какого-либо процесса работы можно оценить относительным показателем — *коэффициентом термодинамической эффективности*

$$\eta_{т.э} = L / \Delta E_{x,\text{изр}}, \quad (2.53)$$

где L — полученная полезная работа; $\Delta E_{x,\text{изр}}$ — израсходованная эксергия, равная уменьшению эксергии всех тел, участвующих в процессе.

Поскольку действительная работа может быть представлена как разность между израсходованной эксергией и ее потерями в каком-то процессе, т. е. $L = \Delta E_{x,\text{изр}} - \Delta E_{x,\text{пот}}$, то коэффициент термодинамической эффективности этого процесса

$$\eta_{т.э} = 1 - \Delta E_{x,\text{пот}} / \Delta E_{x,\text{изр}},$$

или

$$\eta_{т.э} = 1 - \xi_{\text{пот}}, \quad (2.54)$$

где

$$\xi_{\text{пот}} = \Delta E_{x,\text{пот}} / \Delta E_{x,\text{изр}}.$$

Для полностью обратимых процессов

$$\Delta E_{x,\text{пот}} = 0, \quad \xi_{\text{пот}} = 0 \quad \text{и} \quad \eta_{т.э} = 1.$$

Таким образом, величина $\eta_{т.э}$, как и $\xi_{\text{пот}}$, показывает степень обратимости рассматриваемого процесса.

В тех случаях, когда в процессе никакой полезной работы не производится, например при теплообмене между

телами, в числитель дроби $\eta_{г,э}$ следует подставлять приращение эксергии того или иного тела:

$$\eta_{г,э} = \Delta E_x / \Delta E_{x,изр}.$$

Поскольку для любого необратимого процесса приращение эксергии равно разности между израсходованной эксергией и потерями, то и в этом случае получим формулу, подобную (2.54). В общем случае, когда имеется несколько потерь, коэффициент термодинамической эффективности такого сложного процесса

$$\eta_{г,э} = 1 - \sum \xi_{пот}. \quad (2.55)$$

§ 2.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Полученные ранее уравнения первого и второго законов термодинамики позволяют вывести зависимости между термическими (p , v , T) и калорическими (u , i , s) параметрами, а также теплоемкостями c_p и c_v . Зависимости, полученные в форме дифференциальных уравнений в частных производных, называют *дифференциальными уравнениями термодинамики*. Они справедливы для любых реальных газов и паров и дают возможность рассчитывать одни параметры состояния по другим, а также решать ряд важных задач.

Исходными данными для вывода таких уравнений служат свойства параметров состояния, полные приращения которых не зависят от пути процесса, т. е. являются полными дифференциалами. Для них можно в общем виде записать: $z = f(x, y)$;

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy. \quad (2.56)$$

Если обозначить

$$(\partial z / \partial x)_y = X \quad \text{и} \quad (\partial z / \partial y)_x = Y,$$

то

$$dZ = X dx + Y dy,$$

при этом

$$\left. \begin{aligned} \partial X / \partial y &= \partial Y / \partial x; \\ \partial^2 z / (\partial x \partial y) &= \partial^2 z / (\partial y \partial x). \end{aligned} \right\} \quad (2.57)$$

Из уравнений (2.57) при $z \neq \text{const}$ также следует, что

$$(\partial z / \partial y)_x (\partial y / \partial x)_z (\partial x / \partial z)_y = -1. \quad (2.58)$$

Отсюда устанавливается связь между производными, например, основных параметров состояния p , v и T :

$$(\partial p / \partial T)_v (\partial T / \partial v)_p (\partial v / \partial p)_T = -1. \quad (2.59)$$

Кроме того, из тождественных уравнений той или иной термодинамической функции при одних и тех же независимых переменных, например

$$dz = A dx + B dy$$

и

$$dz = C dx + D dy,$$

на основании свойств полных дифференциалов имеем

$$A = C \quad \text{и} \quad B = D.$$

Приведенные зависимости позволяют находить в дифференциальном виде значения различных термодинамических величин.

Уравнения Максвелла. Из объединенного уравнения термодинамики (1.33) запишем

$$du = T ds - p dv.$$

Выражая внутреннюю энергию как функцию любых двух параметров из четырех (p , v , T и s), которые условно обозначим через x и y , можно записать:

$$\left. \begin{aligned} (\partial u / \partial x)_y &= T (\partial s / \partial x)_y - p (\partial v / \partial x)_y; \\ (\partial u / \partial x)_x &= T (\partial s / \partial y)_x - p (\partial v / \partial y)_x. \end{aligned} \right\} \quad (2.60)$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по y , а второе по x и приравнявая эти вторые производные между собой, получим

$$\begin{aligned} &(\partial T / \partial y)_x (\partial s / \partial x)_y - (\partial p / \partial y)_x (\partial v / \partial x)_y = \\ &= (\partial T / \partial x)_y (\partial s / \partial y)_x - (\partial p / \partial x)_y (\partial v / \partial y)_x. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Подставляя в (2.61) вместо x и y дополнительные параметры, получают ряд важных соотношений. Так, если вместо x и y подставить p и s , то

$$\begin{aligned}
 &(\partial T/\partial s)_p (\partial s/\partial p)_s - (\partial p/\partial s)_p (\partial v/\partial p)_s = \\
 &= (\partial T/\partial p)_s (\partial s/\partial s)_p - (\partial p/\partial p)_s (\partial v/\partial s)_p. \quad (2.62)
 \end{aligned}$$

Учитывая, что $(\partial s/\partial p)_s = 0$, $(\partial p/\partial s)_p = 0$, $(\partial s/\partial s)_p = 1$ и $(\partial p/\partial p)_s = 1$, находим

$$(\partial v/\partial s)_p = (\partial T/\partial p)_s. \quad (2.63)$$

Подставляя затем в (2.61) вместо x и y соответственно v и s , p и T , v и T , получим:

$$(\partial v/\partial T)_s = -(\partial s/\partial p)_v; \quad (2.64)$$

$$(\partial v/\partial T)_p = -(\partial s/\partial p)_T; \quad (2.65)$$

$$(\partial v/\partial s)_T = (\partial T/\partial p)_v. \quad (2.66)$$

Дифференциальные уравнения (2.63) — (2.66) называются *уравнениями Максвелла*.

Дифференциальные уравнения первого закона термодинамики. В качестве исходного запишем основное уравнение первого закона:

$$dq = du + p dv,$$

в котором du представляет собой полный дифференциал и может быть выражено через частные производные любой пары параметров.

Так, при выборе в качестве независимых параметров p и v можно записать:

$$\left. \begin{aligned} du &= (\partial u/\partial p)_v dp + (\partial u/\partial v)_p dv; \\ dq &= (\partial u/\partial p)_v dp + [(\partial u/\partial v)_p + p] dv. \end{aligned} \right\} \quad (2.67)$$

При независимых переменных v и T аналогично получаем:

$$\left. \begin{aligned} dq &= (\partial u/\partial T)_v dT + [(\partial u/\partial v)_T + p] dv; \\ dq &= c_v dT + [(\partial u/\partial v)_T + p] dv. \end{aligned} \right\} \quad (2.68)$$

Преобразуем теперь уравнения первого закона для потока:

$$dq = di - v dp.$$

Представляя энтальпию i как функцию p и T , имеем

$$di = (\partial i/\partial p)_T dp + (\partial i/\partial T)_p dT.$$

При этом уравнение первого закона термодинамики запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} dq &= (\partial i / \partial T)_p dT + [(\partial i / \partial p)_T - v] dp; \\ dq &= c_p dT + [(\partial i / \partial p)_T - v] dp. \end{aligned} \right\} \quad (2.69)$$

На основании (2.68) и (2.69) можно записать объединенное уравнение термодинамики:

$$\begin{aligned} T ds &= c_p dT + [(\partial u / \partial v)_T + p] dv = \\ &= c_p dT + [(\partial i / \partial p)_T - v] dp. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Частные производные внутренней энергии и энтальпии. Из объединенного уравнения (1.33) термодинамики дифференциалы внутренней энергии и энтальпии

$$\left. \begin{aligned} du &= T ds - p dv; \\ di &= T ds + v dp. \end{aligned} \right\} \quad (2.71)$$

Соответственно частные производные:

$$\left. \begin{aligned} (\partial u / \partial v)_T &= T (\partial s / \partial v)_T - p; \\ (\partial i / \partial p)_T &= T (\partial s / \partial p)_T + v. \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

Заменим частные производные энтропии другими производными из уравнений Максвелла, тогда

$$\left. \begin{aligned} (\partial u / \partial v)_T &= T (\partial p / \partial T)_v - p; \\ (\partial i / \partial p)_T &= -T (\partial v / \partial T)_p + v. \end{aligned} \right\} \quad (2.73)$$

Аналогичным путем получим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial u / \partial p)_T &= -T (\partial v / \partial T)_p - p (\partial v / \partial p)_T; \\ (\partial i / \partial v)_T &= T (\partial p / \partial T)_v + v (\partial p / \partial v)_T. \end{aligned} \right\} \quad (2.74)$$

Полученные дифференциальные уравнения имеют важное значение в экспериментальной термодинамике [12]. Так, из уравнения (2.73) можно получить расчетные формулы для определения энтальпии вещества при заданных давлении p и температуре T .

Запишем общее дифференциальное уравнение энтальпии как функции p и T :

$$di = (\partial i / \partial T)_p dT + (\partial i / \partial p)_T dp,$$

а так как $(\partial i / \partial T)_p = c_p$, то с учетом (2.43)

$$di = c_p dT - [T (\partial v / \partial T)_p - v] dp. \quad (2.75)$$

Интегрируя уравнение (2.75) от состояния p_0, T , при котором можно считать $i_0 = \int_0^{T_0} c_p dT$, до состояния p, T , получим

$$i(p, T) = i(p_0, T) + \int_{p_0}^p [v - T(\partial v / \partial T)_p] dp. \quad (2.76)$$

Не приводя здесь многочисленных формул других дифференциальных уравнений в частных производных, наиболее подробно разработанных А. С. Ястржембским [4], отметим лишь два уравнения первого закона термодинамики, которые получаются при рассмотрении (2.68) и (2.69) совместно с (2.73):

$$\left. \begin{aligned} dq &= c_v dT + T(\partial p / \partial T)_v dv; \\ dq &= c_p dT - T(\partial v / \partial T)_p dp. \end{aligned} \right\} \quad (2.77)$$

Дифференциальные уравнения энтропии. Эти уравнения выводятся из равенства $ds = dq/T$, в которое подставляют значение dq из уравнений (2.77). Поскольку в этих уравнениях участвует не количество подведенного тепла $dq_{\text{под}}$, а величина dq (включающая и теплоту трения), равная произведению Tds как в обратимых, так и в необратимых процессах, то все выведенные ранее дифференциальные уравнения оказываются справедливыми для любых реальных процессов. Так, из (2.77) после подстановки получим:

$$\left. \begin{aligned} ds &= (c_v/T) dT + (\partial p / \partial T)_v dv; \\ ds &= (c_p/T) dT - (\partial v / \partial T)_p dp. \end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

Сравним теперь эти уравнения с тождественными им уравнениями полных дифференциалов энтропии:

$$\left. \begin{aligned} ds &= (\partial s / \partial T)_v dT + (\partial s / \partial v)_T dv; \\ ds &= (\partial s / \partial T)_p dT + (\partial s / \partial p)_T dp. \end{aligned} \right\} \quad (2.79)$$

Приравнявая соответствующие коэффициенты подобных равенств (2.78) и (2.79), найдем:

$$\left. \begin{aligned} (\partial s / \partial T)_v &= c_v/T \quad \text{и} \quad (\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v; \\ (\partial s / \partial T)_p &= c_p/T \quad \text{и} \quad (\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p. \end{aligned} \right\} \quad (2.80)$$

Ряд важных дифференциальных уравнений энтропии можно получить непосредственно из объединенного урав-

нения термодинамики (1.33). Так, поскольку $Tds = du + p dv$, то

$$\left. \begin{aligned} (ds/\partial u)_v &= 1/T; \\ (\partial s/\partial v)_u &= p/T. \end{aligned} \right\} \quad (2.81)$$

Соответственно из равенства $Tds = di - v dp$ получим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial s/\partial i)_p &= 1/T; \\ (\partial s/\partial p)_i &= -v/T. \end{aligned} \right\} \quad (2.82)$$

Из уравнений (2.48) после соответствующих преобразований

$$ds = (c_v/T)(\partial T/\partial p)_v dp + (c_p/T)(\partial T/\partial v)_p dv. \quad (2.83)$$

Некоторые зависимости теплоемкостей реальных газов. Приведенные ранее дифференциальные уравнения термодинамики дают возможность выразить значения удельных теплоемкостей c_p и c_v через частные производные параметров состояния газов. Так, из формул (2.80) частных производных энтропии:

$$\left. \begin{aligned} c_v &= T(\partial s/\partial T)_v = (\partial u/\partial T)_v; \\ c_p &= T(\partial s/\partial T)_p = (\partial i/\partial T)_p. \end{aligned} \right\} \quad (2.84)$$

Исходя из того, что $i = u + pv$,

$$(\partial i/\partial T)_p = (\partial u/\partial T)_p + p(\partial v/\partial T)_p,$$

где производная $(\partial u/\partial T)_p$ может быть заменена производной $(\partial u/\partial T)_v$ из общего соотношения (2.56):

$$(\partial u/\partial T)_p = (\partial u/\partial T)_v + (\partial u/\partial v)_T (\partial v/\partial T)_p. \quad (2.85)$$

Рассмотрев совместно (2.83) — (2.85), найдем

$$c_p - c_v = T(\partial p/\partial T)_v (\partial v/\partial T)_p, \quad (2.86)$$

или с учетом (2.58)

$$c_p - c_v = -T(\partial p/\partial v)_T (\partial v/\partial T)_p^2. \quad (2.87)$$

Для идеального газа, подчиняющегося уравнению $pv = RT$, имеем

$$(\partial p/\partial T)_v = R/v, \quad (\partial v/\partial T)_p = R/p.$$

Подставляя эти значения частных производных в (2.87), получим известную из курса физики формулу

Майера, справедливую для идеального газа,

$$c_p - c_v = R. \quad (2.88)$$

Можно доказать, что для реальных газов, а также газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, существует неравенство

$$c_p - c_v > R.$$

Как видно из (2.87), для реальных газов эта разность теплоемкостей зависит от температуры и давления, т. е.

$$c_p - c_v = f(T, p).$$

Приведенные дифференциальные уравнения дают возможность также установить зависимость самих теплоемкостей от таких параметров состояния, как удельный объем v и давление p . Так, из уравнений (2.80) энтропии, учитывая, что ds является полным дифференциалом, запишем

$$(\partial/\partial p)(c_p/T)_T = (\partial/\partial T)[-(\partial v/\partial T)_p]_p,$$

а также

$$(\partial/\partial v)(c_v/T)_T = (\partial/\partial T)[(\partial p/\partial T)_v]_v,$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} (\partial c_p/\partial p)_T &= -T(\partial^2 v/\partial T^2)_p, \\ (\partial c_v/\partial v)_T &= T(\partial^2 p/\partial T^2)_v. \end{aligned} \right\} \quad (2.89)$$

Эти формулы показывают, например, что теплоемкость идеального газа, вторые производные параметров которого равны нулю, не зависит ни от давления, ни от объема (а значит, и от температуры). Зависимость теплоемкостей реального газа от p и v определяется характером уравнения состояния данного газа.

Полученные формулы позволяют вычислить теплоемкость реального газа, в частности, при высоких давлениях. Например, из формулы (2.89) находим

$$c_p = c_{p0} - T \int_0^p (\partial^2 v/\partial T^2)_p dp, \quad (2.90)$$

где c_{p0} относится к очень низким давлениям, при которых зависимостью от давления можно пренебречь.

Второй член правой части уравнения представляет собой поправку Δc_p на давление газа, определяемую уравнением состояния рассматриваемого газа.

Представляет практический интерес еще одна зависимость, которую можно получить из уравнений (2.84), преобразуя их с помощью уравнений Максвелла:

$$\left. \begin{aligned} c_p &= T(\partial p / \partial T)_s (\partial v / \partial T)_p; \\ c_v &= -T(\partial p / \partial T)_v (\partial v / \partial T)_s, \end{aligned} \right\} \quad (2.91)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} (\partial p / \partial v)_s &= (c_p / c_v) (\partial p / \partial v)_T; \\ k = c_p / c_v &= (\partial p / \partial v)_s (\partial v / \partial p)_T. \end{aligned} \right\} \quad (2.92)$$

Из (2.92) следует, что отношение c_p / c_v для реальных газов также зависит от давления и объема, а значит, и от его температуры.

Дифференциальные уравнения эксергии. Эксергия, изменение которой равно максимальной работе, также является термодинамическим потенциалом. Эксергия e_x , представляющая собой функцию состояния системы рабочее тело — окружающая среда, в случае постоянства параметров окружающей среды является функцией состояния самого рабочего тела. При этом другие параметры тела выражаются в форме ее частных производных. Эксергия в этом случае представляет собой характеристическую функцию.

Наибольший практический интерес представляет собой эксергия рабочего тела, находящегося в непрерывном потоке, как это имеет место во всех теплоэнергетических установках. В этом случае эксергия

$$e_x = (i - T_0 s) - (i_0 - T_0 s_0),$$

откуда

$$de_x = di - T_0 ds. \quad (2.93)$$

Из дифференциальных уравнений термодинамики (2.75) и (2.84):

$$\begin{aligned} di &= c_p dT - [T(\partial v / \partial T)_p - v] dp; \\ ds &= (c_v / T)(\partial T / \partial p)_v dp + (c_p / T)(\partial T / \partial v)_p dv. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (2.93), после некоторых преобразований получим

$$de_x = (1 - T_0 / T) [c_p (\partial T / \partial v)_p dv + c_v (\partial T / \partial p)_v dp] + v dp. \quad (2.94)$$

Используя зависимость (2.87) между теплоемкостями

$$c_v = c_p - T(\partial p / \partial T)_v (\partial v / \partial T)_p,$$

найдем

$$de_x = (1 - T_0/T)[c_p dT - T(\partial v / \partial T)_p dp] + v dp. \quad (2.95)$$

Общее дифференциальное уравнение эксергии $e_x = f(p, T)$

$$de_x = (\partial e_x / \partial p)_T dp + (\partial e_x / \partial T)_p dT.$$

Сравнивая коэффициенты при dT и dp этого равенства и уравнения (2.95), находим:

$$(\partial e_x / \partial p)_T = v - (T - T_0)(\partial v / \partial T)_p, \quad (2.96)$$

$$(\partial e_x / \partial T)_p = (1 - T_0/T) c_p.$$

Соответственно для процесса $v = \text{const}$ [8]

$$(\partial e_x / \partial T)_v = c_p (1 - T_0/kT), \quad (2.97)$$

где

$$k = c_p / c_v.$$

Свойства эксергии как характеристической функции можно показать на следующих зависимостях. Найдем приращение эксергии в адиабатных процессах ($s = \text{const}$) из уравнений (2.94) и (2.71) для потока. При этом

$$de_x = T ds + v dp - T_0 ds,$$

откуда

$$(\partial e_x / \partial p)_s = v. \quad (2.98)$$

Аналогично для неподвижного тела

$$(\partial e_x / \partial v)_s = p_0 - p. \quad (2.99)$$

Приращение эксергии тела, вызванное изменением температуры T_0 окружающей среды, найдем из (2.93):

$$de_x = di - T_0 ds - s dT_0,$$

откуда

$$(\partial e_x / \partial T_0)_i = -s. \quad (2.100)$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ И ПАРОВ

§ 3.1. СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В технической термодинамике *идеальным* называют гипотетический газ, который во всех областях возможных состояний строго подчиняется уравнению Клапейрона — Менделеева

$$pV = GRT. \quad (3.1)$$

Наиболее близко к свойствам таких идеальных газов подходит одноатомный разреженный газ, в котором молекулярными силами и объемом частиц можно пренебречь. Частицы идеального газа совершают беспорядочное тепловое движение. Столкновения между ними являются абсолютно упругими ударами. Внутренняя энергия идеальных газов зависит только от их температуры.

Идеальные газы строго подчиняются законам Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, а также Авогадро и Дальтона.

Согласно объединенному закону Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, для любых состояний газа

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2. \quad (3.2)$$

На основании закона Авогадро в одинаковых объемах разных газов при одинаковых температуре и давлении заключается одинаковое число молекул. Отсюда следует

92 вывод, что если взять массы разных газов в количестве

килограммов, равному для каждого газа его молекулярному весу μ , то их объемы будут одинаковы. Такое количество газа называют *килограмм-молем* (кмоль), или сокращенно *молем*. Объемы молей разных газов при одинаковых температуре и давлении равны между собой.

Для нормальных условий ($p=760$ мм рт. ст. $=101,3$ кПа, $t=0^\circ\text{C}$) объем 1 кмоль идеального газа $V_\mu=22,4$ м³/кмоль. Указанные зависимости позволяют определить численное значение газовой постоянной для идеальных газов.

Записывая уравнение Клапейрона для 1 кмоль газа в виде

$$pV_\mu = R_\mu T$$

и подставляя сюда значение p , T и V_μ для нормальных условий (т. е. при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0°C), находим

$$R_\mu = 101\,300 \cdot 22,4 / 273 = 8314 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K}),$$

или для 1 кг газа

$$R = R_\mu / \mu = 8314 / \mu \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K}). \quad (3.3)$$

Внутренняя тепловая энергия и энтальпия идеального газа. Согласно кинетической теории газов, в общем случае внутреннюю энергию газа, состоящего из N одинаковых молекул, можно представить в виде суммы кинетической энергии U_k движения молекул и потенциальной энергии $U_{\text{п}}$ взаимодействия молекул между собой:

$$U = U_k + U_{\text{п}}.$$

В свою очередь кинетическая энергия U_k идеального газа может быть представлена в виде суммы:

кинетической энергии поступательного движения молекул

$$U_{k,\text{п}} = \sum_1^N (m_j/2) (\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2)_j, \quad (3.4)$$

где ω_x , ω_y , ω_z — компоненты скорости; m — масса молекулы;

кинетической энергии вращения молекул

$$U_{k,\text{вр}} = \sum_1^N J \omega^2 / 2, \quad (3.5)$$

Здесь I — момент инерции; ω — угловая скорость вращения молекулы.

Средняя кинетическая энергия поступательного и вращательного движения N молекул согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы пропорциональна температуре и соответственно равна $(3/2)kTN$ и $(\delta_{вр}/2)kTN$, где k — постоянная Больцмана. Потенциальная энергия взаимодействия между молекулами в идеальном газе отсутствует. Таким образом, внутренняя энергия идеального газа

$$U = [(3 + \delta_{вр})/2] kNT. \quad (3.6)$$

Произведение kN есть величина постоянная для данного газа, и для 1 кмоль газа равна универсальной газовой постоянной R_μ .

Внутренняя энергия 1 кмоль идеального газа

$$U_\mu = [(3 + \delta_{вр})/2] R_\mu T. \quad (3.7)$$

Энтальпия 1 кмоль идеального газа равна сумме внутренней энергии и произведения pV_μ :

$$I_\mu = U_\mu + pV_\mu. \quad (3.8)$$

Так как

$$pV_\mu = R_\mu T,$$

то

$$I_\mu = U_\mu + R_\mu T, \quad (3.9)$$

или с учетом (3.7)

$$I_\mu = [(5 + \delta_{вр})/2] R_\mu T. \quad (3.10)$$

Из формул (3.6) и (3.10) видно, что внутренняя энергия и энтальпия идеального газа являются функциями только температуры. Следовательно, для такого газа:

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial V)_T &= 0; \quad (\partial I / \partial V)_T = 0; \\ (\partial U / \partial p)_T &= 0 \quad \text{и} \quad (\partial I / \partial p)_T = 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Теплоемкости идеального газа. Приведенные аналитические выражения внутренней энергии и энтальпии идеального газа позволяют определить значения его теплоемкостей. Как было показано,

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \quad \text{и} \quad C_p = (\partial I / \partial T)_p$$

Подставляя сюда значения внутренней энергии из (3.7) и энтальпии из (3.10), найдем молярные теплоемкости идеального газа:

$$\left. \begin{aligned} \mu c_v = C_{v\mu} &= [(3 + \delta_{\text{вр}})/2] R_{\mu}, \\ \mu c_p = C_{p\mu} &= [(5 + \delta_{\text{вр}})/2] R_{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Разность между молярными теплоемкостями выражается формулой

$$C_{p\mu} - C_{v\mu} = R_{\mu},$$

или для 1 кг идеального газа

$$c_p - c_v = R. \quad (3.13)$$

По формулам (3.12) легко подсчитать значения молярных теплоемкостей одно- и двухатомных газов, выраженные в ккал/(кмоль·К). Подставляя сюда $R = 2 \text{ ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ и $\delta_{\text{вр}}$, равное соответственно 0 и 2, имеем:

для одноатомных газов $\mu c_v = 3$, $\mu c_p = 5$ и $k = c_p/c_v = 1,67$; для двухатомных газов $\mu c_v = 5$, $\mu c_p = 7$ и $k = 1,4$.

В физической термодинамике теплоемкость многоатомных идеальных газов считается, подобно реальным разреженным газам, зависимой от температуры. Для этого в формулах (3.7), (3.8) и (3.12) учитывается энергия колебательного движения.

Теплоемкость же одноатомных газов, находящихся в идеально-газовом состоянии, принимают всегда постоянной, а энергию колебательного движения — равной нулю.

Чтобы упростить термодинамический анализ и выявить основные свойства идеальных циклов, в технической термодинамике теплоемкости многоатомных идеальных газов принимают также постоянными и строго соответствующими формулам (3.12).

При расчете реальных процессов теплоемкости рассчитывают по формулам для реальных газов и считают зависящими не только от температуры, но и от давления.

Смесь идеальных газов. Поскольку молекулы идеальных газов химически не реагируют друг с другом и между ними отсутствуют силы притяжения и отталкивания, эти газы ведут себя в смеси так, как будто каждый из них находится в занимаемом смесью объеме один. Это значит, что каждый газ, входящий в смесь, занимает весь

предоставленный для смеси объем и находится под своим так называемым *парциальным* давлением. Общее давление смеси газов в таком случае оказывается равным сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь (закон Дальтона):

$$\left. \begin{aligned} p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_z &= p_{\text{см}}; \\ p_{\text{см}} &= \sum_{j=1}^z p_j. \end{aligned} \right\} \quad (3.14)$$

Температура каждого газа в установившемся состоянии равна температуре смеси:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_{\text{см}}. \quad (3.15)$$

Каждый газ, входящий в состав смеси, как и смесь в целом, подчиняется уравнению Клапейрона, т. е.

$$p_j V_j = G_j R_j T_j \quad \text{и} \quad p_{\text{см}} V_{\text{см}} = G_{\text{см}} R_{\text{см}} T_{\text{см}}; \quad (3.16)$$

но так как $V_1 = V_2 = V_3 = \dots = V_{\text{см}}$, то с учетом (3.15)

$$\left. \begin{aligned} p_j V_{\text{см}} &= G_j R_j T_{\text{см}}; \\ p_j / (G_j R_j) &= p_{\text{см}} / (G_{\text{см}} R_{\text{см}}) = T_{\text{см}} / V_{\text{см}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Масса смеси газов всегда равна сумме масс всех газов, входящих в смесь:

$$G_{\text{см}} = G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_z. \quad (3.18)$$

Отношение массы данного газа к массе всей смеси называют *массовой концентрацией*, или *относительной массой*, этого газа:

$$g_j = G_j / G_{\text{см}}. \quad (3.19)$$

С учетом (3.18)

$$g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_z = 1,$$

или

$$\sum_{j=1}^z g_j = 1. \quad (3.20)$$

Молярной концентрацией j -го газа называют отношение числа молей M_j данного газа к общему числу молей $M_{\text{см}}$ всей смеси газов:

$$r_j = M_j / M_{\text{см}}, \quad (3.21)$$

где

$$M_{\text{см}} = M_1 + M_2 + M_3 + \dots = \sum_{j=1}^z M_j.$$

Определим из уравнения Клапейрона для j -го газа его приведенный объем при параметрах смеси $p_{\text{см}}, T_{\text{см}}$:

$$V_j = M_j R_{\mu} T_{\text{см}} / p_{\text{см}},$$

а также

$$V_{\text{см}} = M_{\text{см}} R_{\mu} T_{\text{см}} / p_{\text{см}}.$$

Поделим первое уравнение на второе:

$$V_j / V_{\text{см}} = M_j / M_{\text{см}} = r. \quad (3.22)$$

На этом основании величину r называют *относительным объемом газа*.

Из (3.21) видно, что

$$r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_z = 1,$$

или

$$\sum_{j=1}^z r_j = 1. \quad (3.23)$$

Взаимосвязь между g_j и r_j

$$g_j = G_j / G_{\text{см}} = \mu_j M_j / (\mu_{\text{см}} M_{\text{см}}) = r_j (\mu_j / \mu_{\text{см}}). \quad (3.24)$$

Подставляя это значение g_j в уравнение (3.20), найдем выражение для расчета $\mu_{\text{см}}$, называемого *кажущимся молекулярным весом смеси*:

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{j=1}^z \mu_j r_j. \quad (3.25)$$

Расчет парциального давления. Значение парциального давления найдется из уравнения (3.17) с учетом (3.21):

$$p_j / p_{\text{см}} = G_j R_j / (G_{\text{см}} R_{\text{см}}) = M_j / M_{\text{см}} = r_j,$$

отсюда

$$p_j = p_{\text{см}} r_j. \quad (3.26)$$

Газовая постоянная смеси газов. Из уравнения (3.17) можно определить также значение **97**

газовой постоянной $R_{см}$ данной смеси газов. Помня, что $\sum p_i = p_{см}$, получим

$$\sum G_j R_j = G_{см} R_{см}.$$

Деля обе части этого уравнения на $G_{см}$, с учетом (3.19) находим

$$R_{см} = \sum_{j=1}^z g_j R_j. \quad (3.27)$$

Газовую постоянную смеси газов можно рассчитать также по уравнению (3.3):

$$R_{см} = R_u / \mu_{см}.$$

Плотность смеси $\rho_{см}$. Эту плотность, равную отношению массы смеси газов к ее объему, можно выразить через плотности ρ_j составляющих газов при параметрах смеси и приведенные объемы газов, входящих в состав смеси:

$$\rho_{см} = \sum G_j / V_{см} = \sum \rho_j V'_j / V_{см},$$

или с учетом (3.22)

$$\rho_{см} = \sum r_j \rho_j. \quad (3.28)$$

Подобно этому, удельный объем смеси

$$v_{см} = \sum g_j v_j, \quad (3.29)$$

где v_j — удельный объем j -го газа при давлении $R_{см}$ и температуре $T_{см}$.

Внутренняя энергия и энтальпия смеси идеальных газов. Как величины аддитивные они представляют собой суммы соответственно внутренних энергий и энтальпий всех газов, входящих в состав смеси, т. е.

$$U_{см} = \sum U_j \quad \text{и} \quad I_{см} = \sum I_j,$$

Соответственно удельные значения внутренней энергии и энтальпии смеси газов, отнесенных к 1 кг смеси:

$$\left. \begin{aligned} u_{см} &= \sum g_j u_j, \\ i_{см} &= \sum g_j i_j, \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

где u_j и i_j — удельная внутренняя энергия и энтальпия газов, входящих в смесь, определяемые при температуре смеси.

Теплоемкости смеси идеальных газов $c_{pсм}$ и $c_{vсм}$. Их находят из уравнений, аналогичных (3.30):

$$\left. \begin{aligned} c_{vсм} &= \sum g_j c_{vj}, \\ c_{pсм} &= \sum g_j c_{pj}. \end{aligned} \right\} \quad (3.31)$$

Энтропия смеси газов. Как величина аддитивная она всегда равна сумме энтропий всех газов, входящих в данную смесь:

$$S_{см} = \sum S_j.$$

Выражая энтропию каждого газа через его массу G_j и удельное значение энтропии s_j , получим:

$$\left. \begin{aligned} S_{см} &= \sum G_j s_j, \\ S_{см} &= \sum g_j S_j, \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

где каждое значение энтропии j -го газа определяется при его парциальном давлении и температуре смеси.

Выразим энтропию S_j какого-либо газа, входящего в смесь, через энтропию 1 кмоль этого газа S_{pj} и число молей M_j согласно (3.21):

$$S_j = \sum M_j S_{pj} = M_{см} \sum r_j S_{pj}.$$

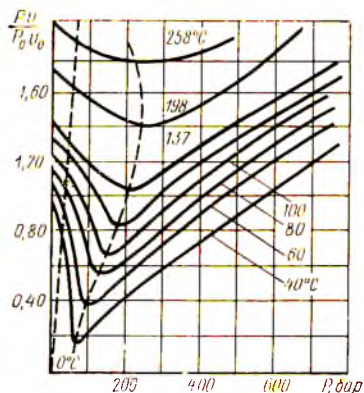
Выражая теперь энтропию одного моля j -го газа через его параметры p_j и T согласно (1.30) и учитывая, что $p_j = r_j p_{см}$, получим

$$S_j = (C_{pj} \ln T - R_{pj} \ln p_{см} + S_0) r_j M_{см} - M_{см} R_{pj} r_j \ln r_j. \quad (3.33)$$

Соответственно этому энтропия смеси газов

$$\begin{aligned} S_{см} &= M_{см} \sum (C_{pj} \ln T - R_{pj} \ln p_{см} + S_0) r_j - \\ &\quad - M_{см} R_{pj} \sum r_j \ln r_j. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Последний член этого уравнения, поскольку $r_j < 1$, всегда будет увеличивать $S_{см}$. Он представляет собой приращение энтропии, вызванное смешением различных газов.



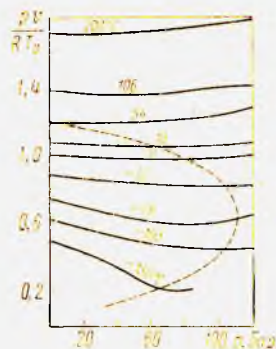
3.1

§ 3.2. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Реальные газы, даже в самом разреженном состоянии и при высоких температурах, отличаются по своим свойствам от идеальных прежде всего тем, что их молекулы имеют конечные размеры, взаимно воздействуют друг на друга и обладают колебательной энергией. Поскольку силы взаимного притяжения молекул обратно пропорциональны расстоянию между ними, относительное влияние этих сил оказывается тем меньше, чем больший удельный объем занимает газ. По указанным причинам отклонение уравнений реальных газов от уравнения Клапейрона оказывается тем сильнее, чем больше плотность газа.

Для идеальных газов, подчиняющихся уравнению Клапейрона, отношение $p\nu/RT = z$, называемое коэффициентом сжимаемости, всегда равно единице. Этот же коэффициент для реальных газов является величиной переменной, принимающей различное значение (как больше, так и меньше единицы) в зависимости от давления и температуры, а также физических особенностей газа. Наиболее сильной оказывается зависимость z от давления p при постоянной температуре.

На рис. 3.1 по данным [1] представлен график зависимости $p\nu/(p_0\nu_0) = f(p)$ для углекислоты CO_2 , а на рис. 3.2 — зависимости $p\nu/(RT_0) = f(p)$ для воздуха. Здесь



3.2

$T_0 = 273,15$ К, а p_0, v_0 — давление и удельный объем, подсчитанные при T_0 . Поскольку $p_0 v_0$ и RT_0 — величины постоянные, то соответствующие линии для идеального газа должны представлять собой прямые, параллельные оси абсцисс.

Из графиков видно, что для CO_2 и воздуха кривые pv для заданных температур T проходят через точки минимумов. Температуру газа, при которой точка минимума соответствующей кривой располагается на оси ординат (т. е. при $p=0$), называют *температурой Бойля* и обозначают через T_b . Для многих газов $T_b \approx 2,75 T_n$.

Как видно из рис. 3.2, при температуре газа, равной или близкой температуре Бойля, реальный газ с достаточной точностью подчиняется законам идеального газа. При других состояниях степень отличия свойств реальных газов от идеального определяют с помощью ряда коэффициентов.

Для идеальных газов из уравнения состояния $pv = RT$ имеем

$$dv/v + dp/p = dT/T, \quad (3.35)$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} (1/v)(\partial v/\partial T)_p &= 1/T; \\ (1/p)(\partial p/\partial T)_v &= 1/T; \\ (1/v)(\partial v/\partial p)_T &= -1/p. \end{aligned} \right\} \quad (3.36)$$

Для реальных газов левые части уравнений (3.36) представляют собой коэффициенты, характеризующие состояние газа:

изобарный коэффициент объемного расширения

$$\alpha = (\partial v / \partial T)_p (1/v_0) = (v - v_0) / (v_0 t), \quad (3.37)$$

где $t = T - T_0$;

изохорный коэффициент

$$\beta = (\partial p / \partial t)_v (1/p_0) = (p - p_0) / (t p_0); \quad (3.38)$$

изотермный коэффициент объемного расширения

$$\varepsilon = -(\partial v / \partial p)_t (1/v_0) = -(v - v_0) / [(p - p_0) v_0]. \quad (3.39)$$

Величину, обратную ε , называют *модулем объемной упругости*

$$c = v_0 (\partial p / \partial v)_t. \quad (3.40)$$

Приведенные коэффициенты α , β и ε оказываются зависимыми друг от друга. Эта зависимость может быть найдена, например, с помощью дифференциального уравнения

$$dv = (\partial v / \partial T)_p dT + (\partial v / \partial p)_t dp,$$

откуда

$$dv/dT = (\partial v / \partial T)_p + (\partial v / \partial p)_t (dp/dT).$$

При $v = \text{const}$ имеем $dv/dT = 0$, а производная dp/dT превращается в частную производную $(\partial p / \partial T)_v$, тогда

$$(\partial v / \partial T)_p + (\partial v / \partial p)_t (\partial p / \partial T)_v = 0,$$

откуда

$$(\partial v / \partial p)_t (\partial p / \partial T)_v (\partial T / \partial v)_p = -1. \quad (3.41)$$

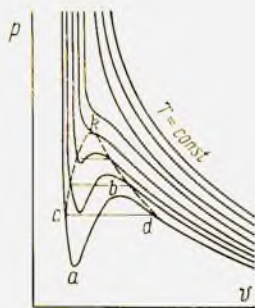
Подставляя теперь в (3.41) значения всех частных производных из (3.37) — (3.39), получим для всех газов, в том числе идеальных и реальных,

$$(\varepsilon \beta / \alpha) p_0 = 1. \quad (3.42)$$

Как видно из (3.36), для идеальных газов

$$\alpha = \beta = 1/273.$$

Уравнение состояния реальных газов. Согласно кинетической теории газов, уравнение состояния реального газа в общем виде может быть выражено зависимостью



Майера — Боголюбова

$$pv = RT \left[1 - \sum_{v=1}^{\infty} [v/(v+1)] (B_v/v^v) \right], \quad (3.43)$$

где B_v и показатель степени v называют *вириальными коэффициентами*, выражающими потенциальную энергию взаимодействия молекул данного газа в зависимости от температуры и объема.

При небольших плотностях газа, когда члены, содержащие v во второй и более высоких степенях, пренебрежимо малы, ограничиваются учетом только $v=1$, тогда

$$B_v = -2b + 2a/RT$$

и уравнение (3.43) принимает вид уравнения Ван-дер-Ваальса (которому в 1973 г. исполнилось 100 лет):

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT.$$

Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно удельного объема v , то для каждого значения p и T имеется три корня: v_1 , v_2 и v_3 . При относительно низких температурах и давлениях все три корня действительные, а при высоких — один действительный и два мнимых. В критической точке состояния все три корня равны друг другу:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_k.$$

На рис. 3.3 приведена p — v -диаграмма ван-дер-ваальсовского газа. Сплошными линиями нанесены изотермы

($T = \text{const}$). Как видно из рисунка, при высоких температурах эти кривые близки к равнобоким гиперболом, соответствующим равенству $pv = \text{const}$, справедливому для изотерм идеального газа. При низких температурах в докритической области давлений и температур ($p < p_k$, $T < T_k$) изотермы ван-дер-ваальсовского газа имеют два перегиба, что соответствует трем значениям v при одних и тех же p и T . Как было установлено экспериментально, указанные перегибы находятся в области двухфазного состояния реального газа (жидкость плюс пар), границы которой нанесены штрихом. Точка k соответствует критической точке. Для реальных газов в области двухфазного состояния изотермы совпадают с изобарами и соответствующий участок изотермы (на рис. 3.3) в действительности проходит по прямой cd , а не по кривой $cabd$. Вместе с тем при очень медленном спокойном нагревании жидкостей или охлаждении паров намечается их тенденция следовать ван-дер-ваальсовским кривым на небольших участках. Так, опыты показывают, что участок ca соответствует состоянию *перегретой жидкости*, т. е. жидкости, имеющей более высокую температуру, чем температура ее кипения при данном давлении.

Это состояние жидкости оказывается неустойчивым и может достигаться как временное для очень чистых жидкостей при абсолютно спокойном нагревании, когда очаги кипения отсутствуют. Достаточно такую перегретую жидкость встряхнуть, как она немедленно закипает, а ее температура становится равной температуре насыщения при данном давлении.

Участок bd соответствует другому неустойчивому состоянию реальных веществ, называемому *переохлажденным паром*. Такое временное его состояние достигается при очень спокойном охлаждении чистого перегретого пара, когда отсутствуют очаги конденсации. Участки изотерм между точками a и b реально не достигаются.

Из рис. 3.3 видно, что волнообразные участки изотерм с ростом температуры все время уменьшаются и в критической точке совершенно исчезают. В этой точке

$$(\partial p / \partial v)_T = 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0. \quad (3.44)$$

Параметры критической точки — критическое давление p_k , критический объем v_k и критическая температура T_k — можно найти из уравнения Ван-дер-Ваальса, дважды его продифференцировав по объему v при $T = \text{const}$, в

результате:

$$\left. \begin{aligned} p_k &= (1/27)(a/b^2); \quad v_k = 3b; \quad T_k = (8/27)(a/bR); \\ b &= (1/8)(RT_k/p_k); \quad a = (27/64)(R^2 T_k^2 / p_k). \end{aligned} \right\} \quad (3.45)$$

Полученные уравнения имеют важное значение для расчета констант a и b по экспериментальным значениям p_k и T_k , что дает возможность получить приближенные уравнения состояния для ряда реальных газов.

Критические параметры p_k , v_k , T_k имеют важное практическое значение как характеристики молекулярных свойств веществ. Значения критических параметров некоторых веществ приведены в табл. 3.1. Насколько далеко состояние в критической точке от идеального газа, показывают приведенные там же значения отношения $RT_k/(p_k v_k)$.

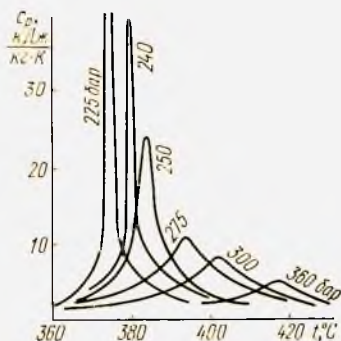
Таблица 3.1

Вещество	T_k , К	p_k , МПа	$z_k = 1/v_k$ кД м ³	$RT_k/(p_k v_k)$
Азот N ₂	126,0	3,28	311	3,43
Кислород O ₂	154,3	4,87	430	3,27
Углекислота CO ₂	304,3	7,14	460	3,49—3,57
Вода H ₂ O	647,3	22,10	323	4,36
Ртуть Hg	1773	17,64	—	—
Метан CH ₄	190,7	44,9	162	3,45
Гелий He	5,2	0,22	69,3	3,28

Физический смысл констант a и b уравнения Ван-дер-Ваальса определяется следующим: константа a характеризует величину сил притяжения молекул; константа b — уменьшение объема, занимаемого газом, вызванное конечными размерами молекул. Согласно кинетической теории газов, константа b равна учетверенному собственному объему всех молекул данного газа и представляет собой «сферу непроницаемости».

Константы a и b удовлетворяют правилу аддитивности. В результате этого, если молекулы данного газа состоят из атомов различных веществ, его суммарные константы можно рассчитать по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{a_\Sigma} &= \sum \sqrt{a_j}; \\ b_\Sigma &= \sum b_j, \end{aligned} \right\} \quad (3.46)$$

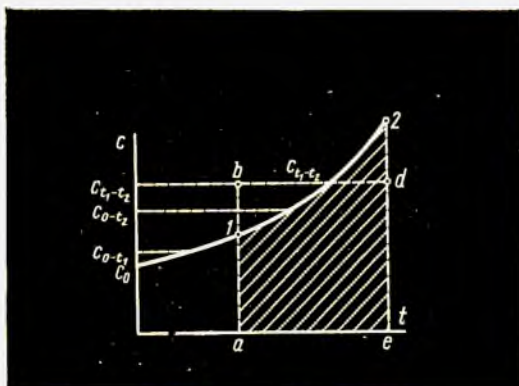


где a_j , b_j — соответствующие константы составляющих веществ.

В заключение напомним, что для реальных газов уравнение Ван-дер-Ваальса дает удовлетворительный результат только в области, далекой от состояния насыщения. По этой причине для теплотехнических расчетов оно почти не применяется.

Теплоемкости реальных газов. В отличие от идеальных они в сильной степени зависят не только от температуры, но и от давления. На рис. 3.4 приведены значения c_p для H_2O в зависимости от температуры и давления. Как видно из рисунка, изобары теплоемкостей при сверхкритических давлениях проходят через максимум. Чем больше отличается действительное давление от критического, тем меньше значение максимума теплоемкостей. В критической точке теплоемкость обращается в бесконечность. Максимумы теплоемкостей, как показывают данные экспериментов, соответствуют удельному объему вещества, примерно равному критическому v_h . В области двухфазного состояния $c_p = \infty$. Теплоемкость реальных газов c_p при постоянном объеме в области двухфазных состояний в бесконечность не переходит.

Для газов, имеющих малое давление (значительно ниже критического) и высокую, превышающую T_h температуру, зависимость теплоемкости от давления оказывается пренебрежимо малой. При этих состояниях газа можно считать теплоемкость функцией только температу-



ры и пользоваться приближенной формулой

$$c = c_0 + a_1 t + a_2 t^2, \quad (3.47)$$

где c — истинная теплоемкость; a_1 , a_2 — постоянные коэффициенты; c_0 — значение теплоемкости, определенное при 0°C .

Для воздуха и продуктов сгорания часто ограничиваются первыми двумя членами уравнения (3.47).

Для практических расчетов количества тепла q часто требуется знать не истинное значение теплоемкости при данной ее температуре t , а среднее — в интервале температур t_1 и t_2 . Согласно определению, истинная теплоемкость $c = dq/dt$, откуда

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c dt. \quad (3.48)$$

По этой формуле, подставляя в нее зависимость (3.47), а затем интегрируя от t_1 до t_2 , можно определить q . Однако такой путь не всегда удобен. Более простым является расчет тепла q через средние теплоемкости c_m в указанном диапазоне температур:

$$q = c_m (t_2 - t_1). \quad (3.49)$$

Величина c_m графически (рис. 3.5) представляет собой среднюю высоту площади $12ea$, равной количеству тепла q , и соответствует высоте равновеликого этой площади прямоугольника $abde$. Здесь линия 12 — кривая

зависимости истинной теплоемкости от температуры; отрезок ae — приращение температуры $(t_2 - t_1)$.

Поскольку составить таблицы значений c_m для всех возможных диапазонов температур практически невозможно, то обычно их рассчитывают по величинам средних теплоемкостей c_{0-t} от 0°C до различных температур. При этом q определяют как разность произведений этих теплоемкостей на температуры t_2 и t_1 , т. е.

$$q = c_{0-t_2} t_2 - c_{0-t_1} t_1, \quad (3.50)$$

отсюда

$$c_m = (c_{0-t_2} t_2 - c_{0-t_1} t_1) / (t_2 - t_1). \quad (3.51)$$

Как видно из рис. 3.5, величина $c_m = c_{t_1-t_2}$ оказывается больше не только c_{0-t_1} , но и c_{0-t_2} , и, конечно, больше, чем среднее арифметическое значение этих теплоемкостей.

Термодинамическое подобие. В уравнение Ван-дер-Ваальса входят две индивидуальные константы a и b , характеризующие природу данного вещества. Можно доказать, что если в уравнения состояний различных веществ входит не больше двух индивидуальных констант, то для этой группы веществ можно составить единое уравнение состояния в виде универсальной функции от приведенных параметров $\pi = f(\varphi, \tau)$, где

$$\pi = p/p_k, \quad \tau = T/T_k, \quad \varphi = v/v_k. \quad (3.52)$$

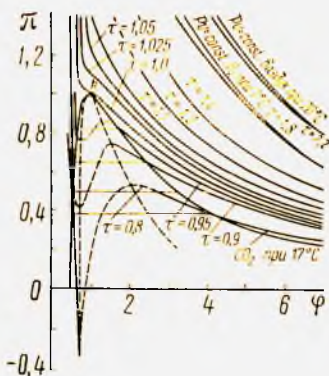
Величины π , τ и φ называют соответственно *приведенным давлением*, *приведенной температурой* и *приведенным объемом*.

Так, для группы веществ, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, приведенное уравнение состояния принимает вид

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (3.53)$$

Величина отношения $RT_k/(p_k v_k)$, называемого *критическим коэффициентом*, для всех этих веществ оказывается одинаковой и равной 2,67.

Состояния двух или нескольких веществ, в которых они имеют одинаковые приведенные параметры π , τ , φ , называют *соответственными состояниями*. Например, критическое состояние всех веществ является соответственным, поскольку для каждого из них значения π , τ , φ будут одинаковыми и равными единице.



Если несколько веществ удовлетворяют одному и тому же приведенному состоянию и имеют одинаковые два из трех приведенных параметров, то и третий приведенный параметр будет у них также одинаков. Это утверждение называют *законом соответственных состояний*.

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния, называют *термодинамически подобными*. Для таких веществ также являются одинаковыми величины:

$$\mu_{c_p}/R_\mu, \mu_{c_v}/R_\mu, (S_\mu - S_{\mu_0})/R_\mu, (U_\mu - U_{\mu_0})/(TR_\mu), \\ (I_\mu - I_{\mu_0})/(TR_\mu),$$

а также

$$(F_\mu - F_{\mu_0})/(TR_\mu) \text{ и } (\Phi_\mu - \Phi_{\mu_0})/(TR_\mu).$$

Все эти величины оказываются функциями приведенных параметров состояния и отношений молярных теплоемкостей $\mu_{c_{p0}}$ и $\mu_{c_{v0}}$ при $t=0$ к величине R_μ .

Пользуясь приведенным уравнением (3.53) состояния, можно построить диаграмму состояний в π — ϕ -координатах с изотермами, соответствующими различным приведенным температурам τ . Для примера на рис. 3.6 показана приведенная диаграмма ван-дер-ваальсовских газов.

Соответствующая приведенная диаграмма состояний может быть построена и для других термодинамически подобных веществ. Для таких веществ подобие сохраняется и в двухфазных состояниях. Вследствие этого при одинаковых приведенных температурах τ будут одинаковыми и приведенные давления и приведенные объемы насыщенного пара.

Из закона соответственных состояний вытекает, что для термодинамически подобных веществ величины теплосемкостей, теплоты парообразования, вязкости, теплопроводности и т. д. являются также подобными. Они определяются с помощью универсальных функций приведенных параметров, π , τ , ϕ и величины $\mu_{ср}/R_u$. Вид этих функций определяют экспериментальным путем.

Все это дает возможность по известным свойствам одного вещества определить свойства других, термодинамически ему подобных, без их подробных экспериментальных исследований.

Смесь реальных газов. В отличие от смеси идеальных газов, кроме внутренней энергии смеси, энтальпия и другие ее характеристические функции не равны сумме значений этих функций для газов, составляющих смесь и находящихся в отдельных сосудах.

Для смесей реальных газов также нарушается и закон Дальтона. Вместе с тем при малых плотностях реальных газов, когда они по своим свойствам приближаются к ван-дер-ваальсовскому газу, можно пользоваться приближенными формулами, внешне сходными с соответствующими формулами для смесей идеального газа:

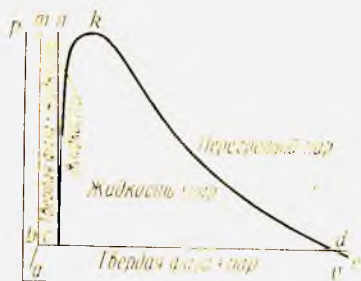
$$p_{см} = \sum r_j p_j; \quad (3.54)$$

где в отличие от идеальных газов величина p_j , определяется как функция от условного удельного объема каждого газа, входящего в смесь,

$$v_j = V_{см}/(r_j M_{см}) \quad (3.55)$$

и температуры $T_{см}$ смеси.

Условный удельный объем v_j представляет собой тот удельный объем, который имел бы j -й газ, если бы он находился в объеме смеси в количестве числа молей, равном числу молей смеси $M_{см}$, при ее температуре. Величина p_j представляет собой также условную величину, рав-



ную тому действительному давлению, которое имел бы данный (j -й газ), если он в количестве молей, равном $M_{см}$, занимал бы объем смеси $V_{см}$ при температуре смеси $T_{см}$. Аналогично определяется и величина энтропии смеси реальных газов. При этом начало отсчета для всех компонентов смеси должно быть одинаковым. Особо отметим, что если пользоваться для расчетов давления смеси реальных газов формулами идеальных газов, то это может привести к значительным ошибкам. Например, по данным [1], расчет давления смеси, состоящей из $1/4$ кмоль азота и $3/4$ кмоль водорода, при $t=0^\circ\text{C}$ и $V=49,54$ л дает: по формулам идеальных газов $p=46,0$ МПа, по изложенной методике $69,0$ МПа, при действительном значении давления, определенном экспериментальным путем, $p=68,6$ МПа.

§ 3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Как уже указывалось во введении, реальное вещество в зависимости от его давления и температуры может находиться в различных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При определенных условиях одновременно существуют, находясь между собой в равновесии, твердая и жидкая, жидкая и паровая, твердая и паровая фазы, а в тройной точке — одновременно твердая, жидкая и паровая фазы. Линии раздела между указанными состояниями в $p-v$ - и $T-s$ -диаграммах показаны на рис. 3.7 и 3.8. Здесь kc и kd — левая и правая пограничные кривые



двухфазной области *Жидкость + пар* (k — критическая точка), ba и de — левая и правая пограничные кривые двухфазной области *Твердая фаза + пар* (линия сублимации); tb и nc — левая и правая пограничные кривые двухфазной области *Твердая фаза + жидкость* (линия плавления); bcd — состояния, соответствующие тройной точке.

Условия равновесия фаз. Равновесное состояние между фазами определяется вторым законом термодинамики, согласно которому условием равновесия системы, находящейся при постоянных давлении и температуре, является минимум изобарного потенциала системы, т. е. $d\Phi = 0$ и $d^2\Phi > 0$.

Исходя из ранее установленных зависимостей

$$\Phi = U - TS + pV; (\partial U / \partial S)_V = T; (\partial U / \partial V)_S = -p$$

при $d\Phi = 0$ для каждой фазы, получим

$$(T' - T'')dS + (p' - p'')dV = 0,$$

отсюда, учитывая, что dS и dV есть независимые величины,

$$p' = p'' \text{ и } T' = T'', \quad (3.56)$$

т. е. давление и температура каждой из фаз, находящихся в равновесии, должны быть одинаковыми.

Кроме того, в рассматриваемом случае двухфазной системы

$$\Phi = G'\varphi' + G''\varphi'',$$

где G' и G'' — массы соответствующих фаз; φ' и φ'' — их удельные химические потенциалы.

При равновесии фаз

$$\varphi' dG' + \varphi'' dG'' = 0,$$

но так как

$$G' + G'' = \text{const},$$

то

$$dG' = -dG'' = dG, (\varphi' - \varphi'') dG = 0.$$

Учитывая, что $dG \neq 0$, получим

$$\varphi' = \varphi''.$$

Следовательно, условиями равновесия фаз в двухфазной системе будет не только равенство давлений и температур обеих фаз, но и равенство их химических (удельных) потенциалов:

$$\varphi' = \varphi''. \quad (3.57)$$

Так как удельный изобарный потенциал $\varphi = i - Ts$ представляет собой функцию температуры и давления, то равенство этих потенциалов приводит к выводу, что две фазы могут находиться в равновесии одна с другой не при любых p и t , а только при определенных их значениях, когда один из этих параметров вполне определяет значение другого, что и подтверждается экспериментальными данными.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Зависимость между параметрами насыщенного пара определим из равенства (3.57), выражая каждый потенциал как функцию давления и температуры. Продифференцировав это равенство, имеем

$$(\partial \varphi' / \partial p)_T (dp/dT) + (\partial \varphi' / \partial T)_p = (\partial \varphi'' / \partial p)_T (dp/dT) + (\partial \varphi'' / \partial T)_p.$$

Подставляя сюда согласно (1.50) значения частных производных

$$(\partial \varphi / \partial p)_T = v \text{ и } (\partial \varphi / \partial T)_p = -s,$$

окончательно получим

$$dp/dT = (s'' - s') / (v'' - v'), \quad (3.58)$$

где одним штрихом обозначаются параметры жидкой фазы, а двумя штрихами — паровой. Соответственно s' и v' — энтропия и удельный объем жидкости, находящейся в равновесии с этим паром и имеющей ту же температу-

ру; s'' и v'' — энтропия и удельный объем сухого насыщенного пара.

Поскольку процесс парообразования происходит при постоянной температуре T_n , то

$$s'' - s' = r/T_n,$$

где r — теплота парообразования, равная разности энтальпии i'' сухого насыщенного пара и энтальпии i' жидкости, нагретой до кипения, соответственно

$$dp/dT_n = r/[T_n(v'' - v')]. \quad (3.59)$$

Полученную формулу называют *уравнением Клапейрона — Клаузиуса*. Оно справедливо также для процесса перехода из твердого состояния в жидкое (плавления) и для процесса сублимации, т. е. перехода из твердого состояния непосредственно в парообразное. Так, для области плавления

$$dp_{пл}/dT_{пл} = r_{пл}/[T_{пл}(v_{ж} - v_{пл})], \quad (3.60)$$

где $T_{пл}$ — абсолютная температура плавления, соответствующая давлению $p_{пл}$; $r_{пл}$ — теплота плавления; $v_{ж}$ и $v_{пл}$ — удельные объемы жидкой и твердой фаз при $p_{пл}$ и $T_{пл}$.

Соответственно для двухфазного твердого и газообразного состояний

$$dp_c/dT_c = r_c/[T_c(v_t - v_r)], \quad (3.61)$$

где T_c — абсолютная температура сублимации, соответствующая давлению p_c ; r_c — теплота сублимации; v_t и v_r — удельные объемы твердой и газообразной фаз при p_c и T_c .

В процессах кипения и сублимации, когда жидкая или твердая фаза переходит в газообразную, а теплота r (или r_c) является величиной существенно положительной, всегда $dp/dT > 0$, т. е. для таких состояний увеличение давления всегда приводит к повышению температур кипения и сублимации.

При равновесии твердой и жидкой фаз производная dp/dT на кривой равновесия может быть как положительной, так и отрицательной. Знак этой производной всегда зависит от знака разности объемов ($v_{ж} - v_t$).

Таблицы термодинамических свойств пара. Полученные экспериментальным путем, а также рассчитанные с

помощью первого и второго законов термодинамики значения термических параметров и калорических величин u , i , s , c_p , c_v сводятся в таблицы, которыми пользуются при различных инженерных расчетах. По табличным данным также строят диаграммы состояний веществ ($T-s$, $i-s$, $p-i$, $T-i$, $p-u$, ...), позволяющие во многих случаях обходиться без использования весьма сложных уравнений состояния.

Для составления таблиц термодинамических свойств реальных газов и паров кроме уравнения состояния используют дифференциальные уравнения термодинамики, связывающие между собой калорические величины с параметрами состояния. В частности, получили применение следующие уравнения:

$$(\partial i / \partial s)_p = T; (\partial i / \partial p)_T = -T(\partial v / \partial T)_p + v;$$

$$(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v;$$

$$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p; T(\partial s / \partial T)_p = c_p; T(\partial s / \partial T)_v = c_v;$$

$$c_p - c_v = T(\partial p / \partial T)_v(\partial v / \partial T)_p; (\partial c_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 v / \partial T^2)_p.$$

Взаимосвязь между термическими и калорическими параметрами находят также путем измерения эффекта Джоуля — Томсона (при дросселировании газов или паров) и использования зависимости

$$(\partial T / \partial p)_i = (1/c_p)[T(\partial v / \partial T)_p - v]. \quad (3.62)$$

Калорические параметры сухого насыщенного пара и жидкости. Рассматривая процесс вдоль правой пограничной кривой при условиях $dq = Tds$ и $c'' = dq/dT$, получим теплоемкость пара в этом процессе:

$$c'' = T(\partial s / \partial T)_{gr}. \quad (3.63)$$

Аналогично, теплоемкость жидкости, нагретой до состояния кипения, т. е. вдоль левой пограничной кривой,

$$c' = T(\partial s / \partial T)_{ж}. \quad (3.64)$$

Зная величины теплоемкостей c' и c'' , можно получить общие выражения для энтропии, внутренней энергии и энтальпии сухого насыщенного пара, а также нагретой до кипения жидкости.

Так, из уравнения (3.64) можно найти приращение энтропии вдоль пограничной кривой, представляющее со-

бой полный дифференциал, поскольку в данной области $s = f(T_n)$

$$ds' = (c'/T_n) dT_n,$$

откуда

$$s' = \int_{T_0}^{T_n} c' dT/T + s_0. \quad (3.65)$$

При давлениях и температурах значительно ниже критических, например, для воды при $p < 4,0$ МПа, можно принять $c' = c_p'$ и к тому же считать ее постоянной величиной, тогда

$$s' = c_p' \ln(T_n/T_0) + s_0'. \quad (3.66)$$

А так как

$$s'' - s' = r/T_n,$$

то

$$s'' = c_p' \ln(T_n/T_0) + r/T_n + s_0'. \quad (3.67)$$

Уравнениями (3.66) и (3.67) можно пользоваться как приближенными для вычисления энтропии кипящей жидкости s' и сухого насыщенного пара s'' .

Энтальпию воды, нагретой до кипения, можно найти следующим образом. Согласно объединенному уравнению термодинамики

$$Tds = di - vdp,$$

откуда с учетом (3.65)

$$i = \int_{T_0}^{T_n} c' dT + \int_{T_0}^{T_n} v' dp + i_0. \quad (3.68)$$

Так как энтальпия сухого насыщенного пара больше i' на величину теплоты парообразования r , то

$$i'' = i' + r. \quad (3.69)$$

Значения внутренних энергий:

$$\left. \begin{aligned} u' &= i' - p_n v'; \\ u'' &= i'' - p_n v''. \end{aligned} \right\} \quad (3.70)$$

При выполнении условий, принятых для (3.66), когда $c_p' = \text{const}$, формула (3.68) принимает вид

$$i' = c_p'(T_n - T_0) + i_0'. \quad (3.71)$$

Точные значения рассмотренных калорических параметров определяются по экспериментальным данным.

Параметры влажного пара. Относительное весовое содержание сухого насыщенного пара во влажном паре называют *степенью сухости*:

$$x = G_{\text{п}} / (G_{\text{п}} + G_{\text{ж}}).$$

Относительное содержание жидкой фазы во влажном паре называют *степенью влажности*:

$$(1 - x) = G_{\text{ж}} / (G_{\text{п}} + G_{\text{ж}}).$$

Здесь $G_{\text{ж}}$ — масса жидкой фазы; $G_{\text{п}}$ — масса парообразной фазы (сухого пара).

Удельный объем влажного пара вследствие аддитивности объема

$$v_x = (1 - x)v' + xv'' \quad (3.72)$$

Аналогично,

$$\left. \begin{aligned} i_x &= (1 - x)i' + xi'' = i' + rx; \\ u_x &= i_x - p_{\text{п}}v_x; \\ s_x &= (1 - x)s' + xs'' = s' + rx/T_{\text{п}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.73)$$

Поскольку давление и температура насыщения жестко связаны друг с другом, то все указанные параметры являются функцией давления и степени сухости x . Все частные производные от давления по температуре производной равны $dp_{\text{п}}/dT_{\text{п}}$, определяемой по уравнению Клапейрона — Клаузиуса:

$$(\partial p / \partial T)_v = (\partial p / \partial T)_i = (\partial p / \partial T)_s = \dots = dp_{\text{п}} / dT_{\text{п}}. \quad (3.74)$$

Теплоемкость влажного пара при постоянном объеме, равная производной $(du/dT)_v$ согласно свойству аддитивности внутренней энергии,

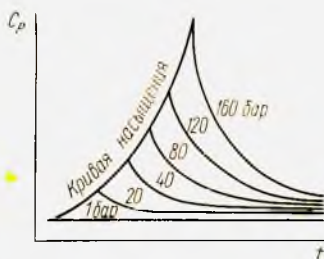
$$c_v = (1 - x)c'_v + xc''_v, \quad (3.75)$$

где c'_v и c''_v — теплоемкости при $v = \text{const}$ жидкости, нагретой до кипения, и сухого насыщенного пара.

Теплоемкость c_p насыщенных паров (поскольку при $p_{\text{п}} = \text{const}$ всегда $T_{\text{п}} = \text{const}$) оказывается равной бесконечности. Показатель адиабаты насыщенного пара

$$k = 1 / (1 - 2RT/r). \quad (3.76)$$

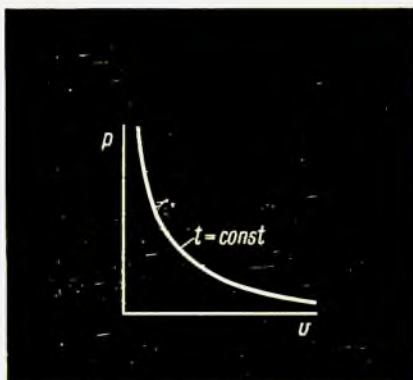
Параметры перегретого пара. Перегретый пар имеет при давлении p температуру T , большую соответствующей тому же давлению температуры насыщения $T_{\text{п}}$. Раз-



ность $T - T_{\text{п}}$ называют *степенью перегрева пара*. Теплоемкость перегретого пара, как и всех реальных газов, близких к состоянию насыщения, является величиной переменной, зависящей от давления и температуры.

На рис. 3.9 приведена зависимость c_p перегретого водяного пара от температуры и давления. Как видно из рисунка, чем ближе состояние пара к насыщению и чем выше давление, тем больше его теплоемкость. С повышением температуры пара его теплоемкость при высоких давлениях уменьшается, а при очень низких — возрастает. Это объясняется ассоциацией молекул — чем выше давление и чем ближе пар к состоянию насыщения, тем больше ассоциированных двойных и тройных молекул.

Перегретый водяной пар подчиняется уравнениям состояния реальных газов. При очень низких давлениях и высоких температурах перегретого пара для приближенных расчетов можно пользоваться уравнением Клапейрона или Ван-дер-Ваальса. Однако в наиболее широко применяемой области перегретого пара, т. е. при давлениях в несколько десятков МПа и температурах в несколько сотен градусов, пользование указанными уравнениями приводит к значительным погрешностям. Наиболее точным для этой области является уравнение Вукаловича и Новикова, выведенное ими аналитически на основе учета физических свойств реальных газов и ассоциации их молекул [1]. В таком представлении пар является как бы смесью газов состоящей из одиночных, двой-



ных, тройных и сложных комплексов молекул. При этом процесс ассоциации рассматривают как химическую реакцию с определенным тепловым эффектом. Так, например, с учетом только двойных молекул уравнение Вукаловича и Новикова имеет вид

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT(1 - c/T^{(3+2m)/2}). \quad (3.77)$$

Здесь c — постоянная величина; m — константа, определяющая свойства двойной молекулы.

Из дифференциальных уравнений термодинамики теплоемкость пара как реального газа

$$c_p = c_v + T(\partial p / \partial T)_v (\partial v / \partial T)_p. \quad (3.78)$$

Для критической точки, когда $(\partial p / \partial v)_T = 0$, а $(\partial p / \partial T)_v$ имеет конечное значение, производная $(\partial v / \partial T)_p$ становится равной бесконечности. При этом $c_p = \infty$, хотя c_v имеет конечное значение.

В надкритической области при переходе от жидкости к газообразному состоянию изобары и изохоры проходят через максимум.

Зависимость удельного объема перегретого водяного пара от давления показана на рис. 3.10. Зависимость v от температуры при $p = \text{const}$ почти линейная, и она тем круче, чем ниже давление.

Энтальпия перегретого пара

$$i_u = i'' + \Delta i_u,$$



где Δi_n — приращение энтальпии от перегрева;

$$\Delta i_n = \int_{T_n}^T c_p dT = c_{pm}(t - t_n),$$

тогда

$$i_n = i'' + c_{pm}(t - t_n). \quad (3.79)$$

Зависимость энтальпии перегретого водяного пара i_n от давления и температуры в i — p -координатах показана на рис. 3.11, а ее зависимость от температуры — на рис. 3.12, причем $p_1 < p_2 < p_3 \dots$.

Энтропия перегретого пара

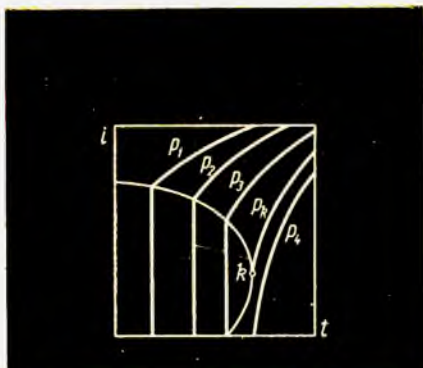
$$s_n = s'' + \int_{T_n}^T c_p dT/T = s'' + c_{pm} \ln(T/T_n). \quad (3.80)$$

Зависимость между p , v и T для перегретого пара можно также приближенно определить по формуле Вукаловича и Новикова:

$$p + (63,2/v^2)(v - 0,0009) = RT [1 - 485000/(3,468vT)]. \quad (3.81)$$

Здесь приняты размерности давления кгс/м² и удельного объема v — м³/кг.

T — s -диаграмма водяного пара. Диаграммы температура — энтропия строят для различных веществ, являющихся рабочими телами в теплоэнергетических установках. На диаграмму наносят критическую точку k , левую



3.12

и правую пограничные кривые, а также линии, соединяющие точки одинаковых давлений, температур и степеней сухости. Таким образом, получается ряд кривых: изобары ($p = \text{const}$), изотермы ($T = \text{const}$), изохоры ($v = \text{const}$) и кривые постоянной степени сухости ($x = \text{const}$). В некоторых диаграммах наносят также кривые $i = \text{const}$.

На рис. 3.13 показана схема $T-s$ -диаграммы для водяного пара. В области насыщения соответствующие изобары и изотермы совпадают и представляют собой горизонтальные прямые (отрезки bc). В области перегретого пара изобары идут вправо вверх, а изотермы остаются горизонтальными прямыми линиями. Все линии постоянной сухости идут от критической точки вниз расходящимся пучком. Левая и правая пограничные кривые являются также линиями постоянной сухости: левая $x=0$, правая $x=1$.

Левая пограничная кривая заканчивается в тройной точке.

Параметры тройной точки:

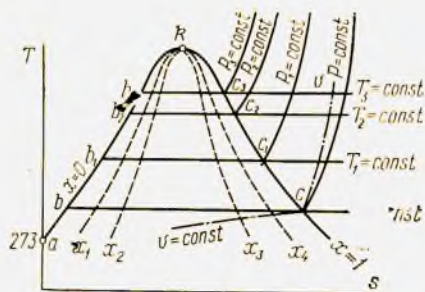
$$p = 634,8 \text{ Па}, \quad t = 0,01^\circ \text{ С}.$$

Параметры критической точки:

$$p_k = 23,0 \text{ МПа}, \quad t_k = 374,15^\circ \text{ С}.$$

Чем выше давление пара, тем выше проходит его изобара. Согласно обозначениям на рис. 3.13, $p_3 > p_2 > p_1$.

Расположение изобар в области жидкости показано в увеличенном масштабе на рис. 3.14. Изобары воды, явля-



3.13

ющейся аномальной жидкостью, пересекаются с левой пограничной кривой при температурах от 0 до 3,98° С (например, при 0,1 МПа — 3,98° С, при 10,0 МПа — 2,2° С). Линии постоянных удельных объемов проходят несколько круче изобар как в области насыщения, так и в области перегрева. Как и изобары, изохоры претерпевают излом в точке пересечения с правой пограничной кривой, но левую пограничную кривую не пересекают. Чем больше удельный объем, тем ниже располагается изохора.

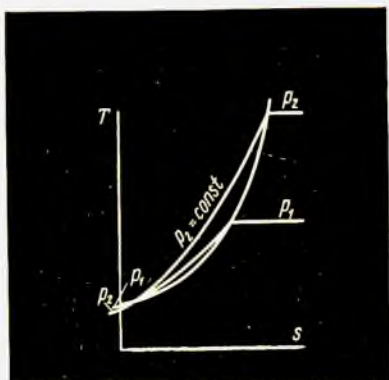
Энтальпию пара в любой точке его состояния измеряют площадью между изобарой и осью абсцисс (рис. 3.15). Здесь кривая *edbc1* представляет собой изобару при $p < p_h$. Площадь *0,5ed* изображает условно энтальпию i_0 воды при заданном давлении и $t=0$. Чем выше давление, тем больше эта площадь. При $p=6,0$ кПа линия *5e* совпадает с осью ординат на участке *Oa* и $i_0=0$. Заштрихованная площадь *Odb4* представляет собой тепло подогрева жидкости, равное $i' - i_0$.

Следовательно, энтальпия воды, нагретой до кипения, будет равна общей площади *5edbc4*. Площадь *4bc3* — теплота парообразования $r = i'' - i'$. Теплота перегрева $\Delta i_{\text{п}} = \text{пл}3c12$.

Энтальпия i_1 перегретого пара, следовательно, равна сумме всех указанных площадей, т. е. $\text{пл}5edbc12$.

Изображение теплоты процесса (а также изменения энтальпии) в виде площадей является преимуществом

122 *T-s*-диаграммы перед другими, что обеспечило ее широ-



кое применение для исследований различных процессов и циклов.

i — s -диаграмма. Диаграмму энтальпия — энтропия широко применяют в практических расчетах паровых теплоэнергетических установок, а также при исследованиях процессов и циклов водяного пара.

Удобство i — s -диаграммы заключается в том, что изменение энтальпии рабочего тела в адиабатном процессе, определяющее его работу, находится в виде вертикальных отрезков. Обратимые адибаты, так же как и в i — s -диаграмме, изображаются прямыми линиями ($s = \text{const}$).

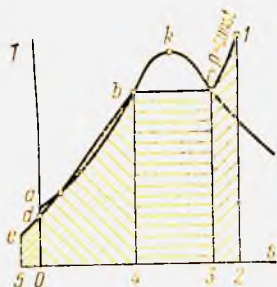
На рис. 3.16 показана схема i — s -диаграммы водяного пара, на которой изображены те же процессы, что и в T — s -диаграмме на рис. 3.13. Здесь так же точка k — критическая точка; линия Ok — нижняя (левая) пограничная кривая; линия kc — верхняя (правая) пограничная кривая. Точки b, b_1, b_2 — точки пересечения изобар с нижней пограничной кривой; точки c, c_1, c_2 — точки пересечения изобар с правой пограничной кривой.

Расходящийся пучок кривых (от точки k вниз) — линии постоянной степени сухости — $x = \text{const}$. Здесь также нижняя пограничная кривая $x = 0$, а верхняя $x = 1$.

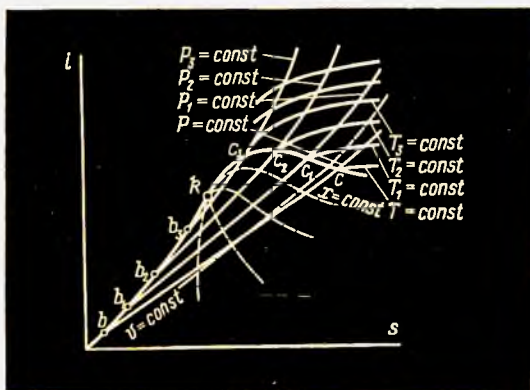
Изохора $v = \text{const}$, так же как и в T — s -диаграмме, идет несколько круче близлежащих изобар.

В области насыщения изобары и изотермы совпадают и представляют собой наклонные прямые. Тангенс угла наклона этих прямых равен величине абсолютной темпе-

3.15



3.16



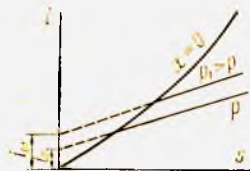
ратуры насыщения (при данном давлении):

$$(\partial i / \partial s)_{p_n} = T_n = \text{const},$$

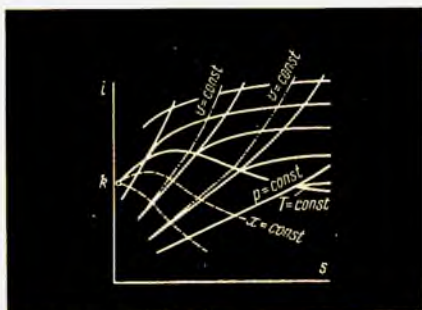
чем выше p_n , а следовательно и T_n , тем круче изобара.

В области перегрева при $p = \text{const}$ и увеличении s температура T растет, поэтому и тангенс угла наклона изобар $(\partial i / \partial s)_p = T$ также растет. В этой области изобары близки к логарифмическим кривым, а линии $T = \text{const}$ представляют собой кривые, выпуклые вверх (в отличие от идеального газа, для которого изотермы являются прямыми линиями). Чем ближе состояние пара к критической точке, тем круче изотермы. При очень низких дав-

3.17



3.18



лениях, вдали от критической точки, изотермы водяного пара постепенно приближаются к прямым, так как пар по своим свойствам подходит к идеальному газу.

В области жидкости все изобары проходят близко к нижней пограничной кривой, отсекая на оси ординат отрезки, равные энтальпии воды при температуре 0°C и соответствующем давлении.

На рис. 3.17 в увеличенном масштабе показаны эти отрезки для двух давлений p и p_1 , где $p_1 > p$.

Поскольку левая часть $i-s$ -диаграммы из-за пересечения кривых под острыми углами и малых значений энтальпии очень неудобна для пользования, ее обычно отбрасывают. На рис. 3.18 показана схема такой обрезанной диаграммы.

В ряде технических установок применяют смесь воздуха с водяным паром. Эту смесь называют *влажным воздухом*. Если пар, входящий в состав смеси, находится в перегретом состоянии (т. е. когда его температура выше температуры конденсации при данном парциальном давлении пара), то такую смесь называют *ненасыщенным влажным воздухом*. Смесь, состоящую из воздуха и насыщенного водяного пара, называют *насыщенным влажным воздухом*.

Смесь влажного пара с воздухом, т. е. когда имеются частицы сконденсированного пара, находящиеся во взвешенном состоянии и выпадающие в виде росы, называют *пересыщенным влажным воздухом*. Очевидно, в последних случаях температура воздуха в точности будет равна температуре конденсации находящегося в нем пара. Эту температуру называют *температурой точки росы* t_p .

Парциальное давление пара в этих случаях поддерживается в точности равным давлению насыщения p_n , соответствующему температуре t_p . Если же почему-либо парциальное давление окажется большим, то излишняя часть пара сконденсируется и выпадет в виде капель (росы). Таким образом, влажный воздух может быть в пересыщенном состоянии только короткий период, пока происходит выпадение влаги. Затем он станет насыщенным. Поэтому пересыщенный влажный воздух в дальнейшем не рассматривается.

Если же парциальное давление p_n пара в воздухе меньше давления p_n насыщения, то пар находится в перегретом состоянии. Следовательно, соотношение между p_n и p_n может являться показателем состояния влажного воздуха. Количество водяного пара в смеси в граммах, приходящееся на 1 кг сухого воздуха, называют *влажностным содержанием* (d , г/кг).

Молярным влажностным содержанием z называют отношение числа молей водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к числу молей сухого воздуха:

$$\left. \begin{aligned} z &= (d/1000)(\mu_v/\mu_n); \\ z &= 0,00161d. \end{aligned} \right\} \quad (3.82)$$

Массу водяного пара, отнесенную к 1 м³ влажного воздуха, называют *абсолютной влажностью*. Очевидно, абсолютная влажность равна плотности ρ_n водяного пара (занимающего тот же объем, что и смесь), определяе-

мой парциальным давлением пара и температурой смеси.

Относительной влажностью φ называют отношение плотности $\rho_{\text{п}}$ (т. е. абсолютной влажности) к максимально возможной плотности $\rho_{\text{п max}}$ при данных температуре и давлении смеси:

$$\varphi = \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{п max}}. \quad (3.83)$$

Если считать водяной пар и воздух идеальными газами, то

$$\varphi = p_{\text{п}} / p_{\text{п}}, \quad (3.84)$$

т. е. относительная влажность приблизительно равна отношению действительного парциального давления пара к давлению его насыщения при данной температуре смеси. Следовательно, при $\varphi < 1$ влажный воздух ненасыщенный, а при $\varphi = 1$ — насыщенный.

Формулу (3.84) широко используют для определения относительной влажности воздуха. При этом максимальное давление $p_{\text{п}}$ насыщения определяют с помощью таблиц термодинамических свойств водяного пара по действительной температуре влажного воздуха.

Действительное парциальное давление водяного пара находят с помощью специального прибора, называемого *гигрометром*, путем определения температуры точки росы. Гигрометр имеет посеребренную металлическую пластинку-зеркальце, которую можно искусственно охлаждать. Температуру пластинки и, следовательно, влажного воздуха, соприкасающегося с ней, измеряют термометром гигрометра. Запотевание пластинки (выпадение росы) свидетельствует о том, что воздух около пластинки стал насыщенным. Показания термометра в этот момент соответствуют температуре точки росы t_p , т. е. температуре насыщения при данном парциальном давлении $p_{\text{п}}$. Более точное определение относительной влажности производится с помощью психрометра по показаниям двух термометров: обычного «сухого» и «мокрого», шарик которого обернут влажной тканью. При обтекании влажным воздухом ткани, смоченной водой, происходит испарение влаги с ее поверхности и понижение температуры всего слоя воды, обволакивающего шарик термометра. В результате этого мокрый термометр показывает более низкую температуру, чем сухой. Зная показания сухого и мокрого термометров, определяют относительную влажность φ с помощью психрометрических диаграмм или таблиц.

Температура мокрого термометра обычно очень близка к температуре t адиабатного насыщения воздуха. Под этой температурой понимают конечную температуру ограниченного количества воздуха, соприкасающегося с водой, если испарение воды происходит только за счет тепла воздуха.

Параметры влажного воздуха. Основными показателями, характеризующими состояние влажного воздуха, являются влагосодержание d , относительная влажность φ , энтальпия i (относимая обычно к 1 кг сухого воздуха) и плотность ρ .

Все расчеты с влажным воздухом производят с помощью уравнения Клапейрона, которому с достаточным приближением подчиняется ненасыщенный влажный воздух.

Пусть имеется V м³ влажного воздуха с общим барометрическим давлением B и температурой T . Парциальное давление пара обозначим через p_n , а парциальное давление сухого воздуха — через p_v , тогда

$$p_n + p_v = B.$$

Запишем уравнение Клапейрона отдельно для пара и сухого воздуха:

$$p_n V = G_n R_n T \text{ и } p_v V = G_v R_v T,$$

где

$$V_n = V_v = V.$$

Разделив первое уравнение на второе и учитывая, что отношение массы пара G_n к массе сухого воздуха G_v представляет собой влагосодержание d , найдем

$$p_n/p_v = d (R_n/R_v).$$

Учитывая, что $p_v = B - p_n$ и подставляя сюда значение газовых постоянных сухого воздуха и водяного пара, окончательно получим

$$d = 0,622 [p_n / (B - p_n)]. \quad (3.85)$$

Плотность влажного воздуха представляет собой сумму плотностей пара и сухого воздуха, т. е.

$$\rho = \rho_n + \rho_v,$$

где ρ_n — плотность водяного пара при температуре, равной температуре влажного воздуха T , и давлении p_n ; ρ_v — плотность сухого воздуха при давлении p_v и температуре T .

Учитывая, что $d = \rho_n / \rho_v$, получаем

$$q = (q_n/d)(1 + d). \quad (3.86)$$

Энтальпию влажного воздуха (кДж/кг сух. возд.) определяют как сумму энтальпии 1 кг сухого воздуха и энтальпии d кг водяного пара, т. е.

$$i = i_v + di_n, \quad (3.87)$$

где i_n — энтальпия 1 кг водяного пара при давлении и температуре T смеси; i_v — энтальпия 1 кг сухого воздуха при температуре T смеси.

Таким образом, энтальпия i влажного воздуха, отнесенная к 1 кг сухого воздуха, представляет собой энтальпию $(1 + d)$ кг влажного воздуха.

Энтальпию сухого воздуха определяют через его среднюю теплоемкость:

$$i_v = c_{p_v} t \approx 1,01t;$$

энтальпия водяного пара

$$i_n = 2500 + 2t,$$

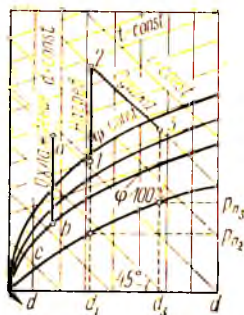
при этом энтальпия влажного воздуха (кДж/кг сух. возд.)

$$i \cong t + d(2500 + 2t). \quad (3.88)$$

Газовую постоянную влажного воздуха определяют из уравнения Клапейрона по известным p и T . Выразим R в виде функции относительной влажности φ , давления p_n насыщения пара и барометрического давления B , тогда

$$R = 287/[1 - 0,377\varphi(p_n/B)]. \quad (3.89)$$

i — d -диаграмма влажного воздуха. Для расчетов, связанных с изменением состояния влажного воздуха, применяют i — d -диаграмму, предложенную проф. Л. К. Рамзиным в 1918 г. По оси ординат диаграммы откладывают энтальпию i влажного воздуха, отнесенную к 1 кг сухого воздуха (рис. 3.19), а по оси абсцисс — влагосодержание d в граммах на 1 кг сухого воздуха. Для лучшего использования площади диаграммы координатные оси расположены под углом 135° друг к другу. Вследствие этого линии $i = \text{const}$ проходят под углом 45° к горизонтали. Линии $d = \text{const}$ представляют собой вертикальные прямые. Эти линии также изображают процессы нагревания (снизу вверх — линия 12) и охлаждения (сверху вниз — линия ab) влажного воздуха, энтальпия



которого меняется, а влагосодержание остается неизменным. Расход тепла (кДж/кг сух. возд.) на нагревание определяют по разности энтальпий:

$$q_{1,2} = i_1 - i_2. \quad (3.90)$$

Следует при этом иметь в виду, что если при охлаждении достигается кривая $\varphi = 100\%$ (см. процесс abc на рис. 4.7), то дальнейшее охлаждение идет по линии $\varphi = 100\% = \text{const}$ и влагосодержание воздуха начинает уменьшаться за счет выпадения влаги (росы). $i-d$ -Диаграмму строят для давления влажного воздуха $B = 745$ мм рт. ст., и предназначена она главным образом для расчетов процессов сушки.

Процесс сушки какого-либо вещества представляет собой адиабатный процесс: испарение влаги происходит за счет охлаждения продуваемого воздуха. А так как испарившаяся влага поступает в этот же воздух, то в результате его энтальпия остается неизменной, а влагосодержание возрастает (см. процесс 23). Разность между влагосодержаниями в точках 2 и 3 является тем количеством воды, которое испарено в процессе сушки. На диаграмме нанесены кривые постоянной относительной влажности $\varphi = \text{const}$, а также кривая, позволяющая определять парциальное давление водяного пара p_n в зависимости от влагосодержания.

§ 3.5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА

В последнее время привлекает все большее внимание п находит практическое применение такое состояние ве-

щества, которое принципиально отличается от известных трех агрегатных состояний и называется плазмой.

Плазма — это газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных частиц — электронов и ионов. Другими словами, плазма — это ионизированный или проводящий газ. В плазме электроны оторваны от своих атомов в результате сообщения им очень больших скоростей.

Обычный газ может быть переведен в состояние плазмы путем его ионизации. Такой перевод возможен несколькими способами, в частности: нагреванием газа до температуры в несколько тысяч и даже миллионов градусов (термическая ионизация); облучением газа высокоэнергетическими рентгеновскими или γ -излучениями; ионизацией электрическим разрядом.

Плазменное состояние различных веществ встречается и в природе, например молнии, северное сияние, ионосфера. Плазма — нормальная форма существования вещества при температурах более 10 тыс. градусов. Более 80% вещества звезд, Солнца, межпланетного пространства также является плазмой.

Наибольший интерес для теплотехники представляет низкотемпературная плазма, температура которой не превышает нескольких тысяч градусов, ее применяют в лампах дневного света, электровакуумных приборах и т. д.

Такие свойства низкотемпературной плазмы, как способность генерировать электрический ток при своем движении в магнитном поле, открывают большие перспективы для ее применения в энергетике.

В настоящее время уже создано несколько экспериментальных установок, так называемых магнитно-гидродинамических генераторов (МГДГ), в которых с помощью низкотемпературной плазмы, имеющей температуру около 2500—2800 К, осуществляется превращение тепловой энергии в электрическую. В СССР построен и действует МГДГ мощностью 25 МВт.

Высокотемпературная плазма, имеющая температуру в несколько миллионов градусов, очевидно, найдет применение в водородных энергетических реакторах.

Характеристикой плазмы служит коэффициент ионизации

$$\alpha_n = n/N, \quad (3.91)$$

где n — число заряженных частиц; N — общее число ионов и атомов.

В низкотемпературной плазме в определенном количестве сохраняются и молекулы. Поэтому другим дополнительным показателем состояния плазмы является степень диссоциации α_d , равная отношению массы разложившихся на атомы (т. е. диссоциированных) молекул к общей массе вещества.

Механизм термической ионизации рассмотрим на примере двухатомного газа, моделью которого может служить спортивная гантель. При температуре, близкой к абсолютному нулю, имеются три поступательные степени свободы. При температуре около 10 К возникает вращательная степень свободы, но молекулярные связи остаются жесткими. При температуре около 10 000 К в результате более сильных и частых молекулярных столкновений возникает колебательная степень свободы. С дальнейшим ростом температуры сила столкновения молекул увеличивается и в какой-то момент становится достаточной для разрыва молекулярных связей и отрыва отдельных атомов. Происходит диссоциация газа. Так, например, воздух начинает диссоциировать при температурах выше 2000 К. При температурах около 4000 К электроны, находящиеся на внешних орбитах, приходят в возбужденное состояние и в случае дальнейшего повышения температуры покидают свои орбиты. Происходит ионизация воздуха. Ионизация воздуха атмосферного давления становится значительной при температурах порядка 10 000 К и выше. Повышение давления уменьшает как ионизацию, так и диссоциацию воздуха.

Для превращения нейтрального атома в ион всегда необходимо затратить определенную энергию. Величина энергии ионизации какого-либо вещества зависит от его химических свойств, т. е. положения, занимаемого этим веществом в таблице Менделеева.

Слабее всего связаны электроны в атомах одновалентных щелочных металлов, а прочнее — в атомах инертных газов. Так, например, энергия ионизации калия почти в три раза меньше, чем кислорода или азота. Этим объясняется то обстоятельство, что для увеличения степени ионизации продуктов сгорания, поступающих в канал МГДГ, туда добавляют пары калия. Добавляя в продукты сгорания или воздух легко ионизируемые щелочные металлы (чаще всего соли натрия, калия или

цезия), можно получить электропроводящий газ (плазму) уже при температурах 2500–2800 К.

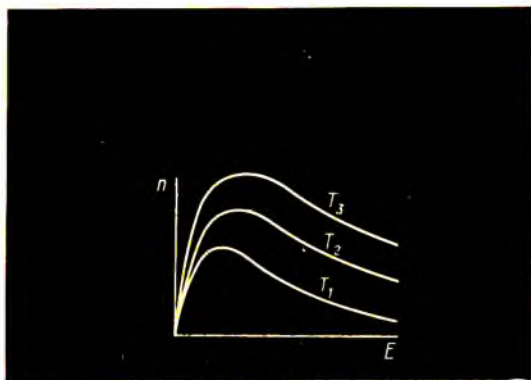
Экспериментальное исследование термодинамических свойств плазмы путем непосредственных измерений в связи с очень высокой ее температурой представляет большие трудности. Вместе с тем при разложении излучения плазмы в спектр можно приблизительно определить такие параметры, как температура и степень ионизации α_{II} .

Химический состав плазмы определяют по спектру молекул данного вещества, оставшихся недиссоциированными. Для потока высокотемпературной плазмы в магнитном поле понятие температуры является уже неопределенным. Это объясняется тем, что в плазме различно заряженные частицы движутся с разными энергиями. При этом скорости движения частиц вдоль и поперек магнитного поля могут быть распределены по разным законам. В данном случае имеют место как бы две температуры: одна — «продольная», отвечающая движению вдоль поля, и вторая — «поперечная». Каждая из этих температур соответствует своему давлению в том же направлении. Очевидно, эти давления оказываются также различными. Таким образом, разряженная плазма, помещенная в магнитное поле, обнаруживает анизотропию температуры и давления. С повышением плотности анизотропия параметров сглаживается благодаря более интенсивному обмену энергиями между различными степенями свободы.

Более устойчивой является неодинаковость температур электронной и ионной частей газов. При этом каждая из этих частей газов находится в состоянии своего термического равновесия. В таких случаях плазму можно рассматривать как смесь двух различных газов.

Термическое равновесие ионизированного газа не означает равномерного распределения энергии между движущимися частицами. Это распределение энергии для низкотемпературной плазмы приблизительно подчиняется закону Максвелла и показано на рис. 3.20. Здесь по оси ординат отложена доля общего количества частиц, обладающая данной энергией, а по оси абсцисс — величина энергии при различных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$).

Свойства плазмы, отличающейся от обычного газообразного состояния вещества, в общем виде характеризуются



ются кроме трех обычных параметров состояния (p , V , T или u , i , s) еще степенью ионизации $\alpha_{\text{и}}$ и степенью диссоциации $\alpha_{\text{д}}$.

Указанные параметры состояния плазмы определяют ее электрическую проводимость, что является решающим для создания теплоэнергетических установок с МГДГ.

Как и для любого газа, зависимость между параметрами состояния определяется уравнением состояния, которое в общем случае может быть записано, например, в виде функции

$$p = f(v, T, \alpha_{\text{и}}, \alpha_{\text{д}}).$$

Для диссоциированного и ионизированного двухатомного идеального газа уравнение состояния принимает вид

$$p = (1 + \alpha_{\text{д}} + 2\alpha_{\text{и}}) \rho RT, \quad (3.92)$$

где ρ — плотность газа.

При не очень больших плотностях одноатомного газа

$$p \approx (1 + \alpha_{\text{и}}) \rho RT. \quad (3.93)$$

Величину $\alpha_{\text{и}}$ можно определить с помощью уравнения Саха:

$$\frac{\alpha_{\text{и}}^2}{1 + \alpha_{\text{и}}^2} = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} \frac{z_+ z_-}{z_A \rho} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right). \quad (3.94)$$

134 Здесь m_e — масса электрона; h — постоянная Планка;

k — постоянная Больцмана; z_i , z_e , z_A — соответственно статистические веса ионов, электронов и нейтронов.

Уравнение Саха справедливо только для равновесной смеси атомов, ионов и электронов.

Приближенная оценка проводимости плазмы

$$\sigma = (C/\sqrt{p}) \exp(-D/T), \quad (3.95)$$

где C и D — постоянные коэффициенты, значение которых зависит от рода газа; p и T — давление и температура, функциями которых являются степень диссоциации и степень ионизации, а следовательно, и проводимость.

Приведенные уравнения не обладают высокой точностью, однако позволяют установить характер зависимостей, имеющих большое значение для определения термодинамических свойств низкотемпературной плазмы.

Внутренняя энергия плазмы складывается из кинетической энергии хаотического движения ее частиц (как энергия идеального газа) $U_{\text{ид}}$, энергии электростатического воздействия противоположно заряженных частиц $U_{\text{э}}$ и энергии излучения $U_{\text{из}}$:

$$U = U_{\text{ид}} + U_{\text{э}} + U_{\text{из}}. \quad (3.96)$$

Здесь $U_{\text{ид}} = c_v T + U_0$ представляет собой внутреннюю энергию идеального газа.

Величину $U_{\text{э}}$ определяют по закону Кулона с учетом преобладания сил притяжения:

$$U_{\text{э}} = -(e^2/r) N,$$

где e — заряд частиц; N — число частиц одного вида в объеме; r — дебаевский радиус; для однозарядной изотермной плазмы $r = \sqrt{kTV/(8\pi Ne^2)}$.

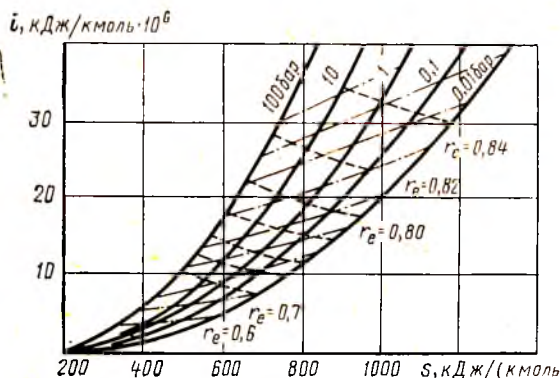
Энергия излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры и объему и в соответствии с законом Стефана — Больцмана

$$U_{\text{из}} = V\sigma T^4,$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴).

Подставляя значение всех составляющих в уравнение (3.96), получим

$$U = U_{\text{ид}} - Ne^2 \sqrt{8\pi Ne^2/(kTV)} + \sigma T^4 V. \quad (3.97) \quad 135$$



3.21

Соответственно энтальпия плазмы

$$I = U + pV,$$

или с учетом (3.97)

$$I = I_{\text{ил}} - (4/3) \sqrt{8\pi N e^2 / (kTV)} + (4/3) \sigma T^4 V. \quad (3.98)$$

Аналогичным путем можно найти [11]

$$S = C_{v_{\text{ил}}} \ln T + R \ln V - (1/3) N e^2 \sqrt{8\pi N e^2 / (kT^3 V)} + (4/3) \sigma T^3. \quad (3.99)$$

Для двух-, трех- и более компонентной плазмы термодинамические параметры определяются как параметры смеси газов.

Теплоемкости плазмы находят через производные внутренней энергии и энтальпии по известным формулам

$$C_p = (\partial I / \partial T)_p \approx (\Delta I / \Delta T)_p,$$

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \approx (\Delta U / \Delta T)_v.$$

По значениям параметров, определенным экспериментальным или расчетным путем, строят i — S -диаграм-

му плазмы, с помощью которой и производятся практические расчеты. Для примера на рис. 3.21 приведена $i-s$ -диаграмма для аргонной плазмы до температуры 100 000 К.

Из диаграммы видно, что отклонения от свойств идеального газа становятся заметными уже при $T > 800$ К. Чем выше температура, тем круче идут изотермы, являющиеся для идеального газа горизонтальными прямыми.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГАЗОВ И ПАРОВ

§ 4.1. ПОЛИТРОПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Изменения состояний газа, вызываемые подводом или отводом тепла, а также совершением работы и происходящие при постоянстве теплоемкости, называют *политропными процессами*. Общее уравнение для любых возможных термодинамических процессов, подчиняющихся указанному условию, может быть получено из уравнения первого закона термодинамики для идеального газа:

$$dq = c_v dT + p dv.$$

Заменяя dq через произведение теплоемкости c рассматриваемого процесса и приращение температуры dT , получим

$$c dT = c_v dT + p dv,$$

или

$$(c_v - c) dT + p dv = 0. \quad (4.1)$$

Из уравнения Клапейрона находим

$$dT = d(pv)/R = (p dv + v dp)/R. \quad (4.2)$$

Решая совместно (4.1) и (4.2) и принимая во внимание, что $c_p = c_v + R$, получим

$$[(c_p - c)/(c_v - c)](dv/v) + (dp/p) = 0.$$

Обозначим

$$(c_p - c)/(c_v - c) = n, \quad (4.3)$$

тогда расчетное уравнение примет вид

$$n(dv/v) + dp/p = 0, \quad (4.4)$$

откуда после интегрирования получим уравнение политропного процесса

$$pv^n = \text{const.} \quad (4.5)$$

Постоянную для данного процесса величину n называют *показателем политропного процесса*.

Из формулы (4.5) и уравнения Клапейрона $pv = RT$ находим:

$$Tv^{n-1} = \text{const.};$$

$$T^n p^{1-n} = \text{const.}$$

Пользуясь полученными зависимостями, можно записать

$$T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{n-1} = (p_2/p_1)^{(n-1)/n}. \quad (4.6)$$

Выражение для теплоемкости газа в политропном процессе найдется из (4.3):

$$c = c_v [(n - k)/(n - 1)] = c_v - R/(n - 1), \quad (4.7)$$

где

$$k = c_p/c_v.$$

Приращение внутренней энергии и энтальпии в политропных процессах идеальных газов:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1); \quad (4.8)$$

$$\Delta i = i_2 - i_1 = c_p(T_2 - T_1). \quad (4.9)$$

Теплота политропного процесса, как имеющего постоянную теплоемкость,

$$q = c(T_2 - T_1),$$

а с учетом (4.7) и (4.8)

$$q = c_v(T_2 - T_1) - [R/(n - 1)](T_2 - T_1)$$

или

$$q = \Delta u - [R/(n - 1)](T_2 - T_1). \quad (4.10) \quad 139$$

Изменение энтропии газа в политропном процессе

$$\Delta s = c \int_1^2 dT/T = c \ln(T_2/T_1). \quad (4.11)$$

Удельная работа изменения объема согласно (1.7)

$$l = \int_1^2 p dv.$$

Сравним выражение (4.10) с уравнением первого закона термодинамики в форме $q = \Delta u + l$, тогда

$$l = -[R/(n-1)](T_2 - T_1). \quad (4.12)$$

Вынося за скобки T_1 и заменяя RT_1 на $p_1 v_1$, получим

$$l = [(p_1 v_1)/(n-1)](1 - T_2/T_1),$$

или с учетом (4.6)

$$l = [(p_1 v_1)/(n-1)] [1 - (p_2/p_1)^{(n-1)/n}]. \quad (4.13)$$

Удельная техническая работа, т. е. работа 1 кг газа в непрерывном потоке, равная $dl_{\text{tex}} = -v dp$, связана с работой расширения зависимостью

$$l_{\text{tex}} = l + p_1 v_1 - p_2 v_2,$$

а так как для идеального газа $p v = RT$, то

$$l_{\text{tex}} = l - R(T_2 - T_1).$$

Подставляя сюда значение l из (4.12), запишем

$$l_{\text{tex}} = [n/(n-1)] R(T_1 - T_2)$$

или

$$l_{\text{tex}} = n l. \quad (4.14)$$

Заменяя теперь величину l ее значением из (4.13), окончательно получим

$$l_{\text{tex}} = [n/(n-1)] p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{(n-1)/n}]. \quad (4.15)$$

Приведенные зависимости для политропных процессов идеального газа позволяют установить следующие их свойства:

140 $\Delta u / \Delta T = \text{const}; \Delta i / \Delta T = \text{const}; l / \Delta T = \text{const}; l_{\text{tex}} / \Delta T = \text{const}.$

Следовательно, в политропных процессах идеального газа приращения внутренней энергии и энтальпии, а также величина работы, приходящаяся на один градус изменения температуры, в течение процесса сохраняются одинаковыми.

Рассмотрим теперь частные случаи политропных процессов, когда один из параметров состояния идеального газа остается в течение процесса постоянным.

Изохорный процесс $v = \text{const}$. Теплоемкость процесса $c = c_v = \text{const}$.

Показатель процесса согласно (4.3)

$$n = (c_p - c_v) / (c_v - c_v) = \infty.$$

Теплота процесса

$$q_v = c_v (T_2 - T_1). \quad (4.16)$$

Изменение внутренней энергии

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1) = q_v.$$

Изменение энтропии газа согласно (4.11)

$$\Delta s_v = c_v \ln (T_2 / T_1). \quad (4.17)$$

Удельная работа изменения объема

$$dl = p dv = 0, \quad l = 0.$$

Техническая работа с учетом зависимости (4.14)

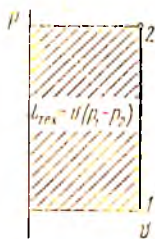
$$l_{\text{тех}} = p_1 v_1 - p_2 v_2 = v (p_1 - p_2). \quad (4.18)$$

Воспользоваться уравнением (4.6) для определения зависимости между параметрами состояния для изохорных процессов при $n = \infty$ оказывается невозможным. Эту зависимость найдем непосредственно из уравнения состояния идеального газа $p v = RT$, откуда при $v = \text{const}$

$$p_2 / p_1 = T_2 / T_1. \quad (4.19)$$

Изохорный процесс в $p-v$ -координатах показан на рис. 4.1.

Поскольку теплоемкость процесса c_v — величина положительная, то при подводе тепла ($dq > 0$) и температура газа и его давление будут повышаться: $dT_v > 0$ и $dp_v > 0$. Также будет возрастать и энтропия газа ($ds > 0$).



Изохорный процесс идеального газа в $T-s$ -координатах показан на рис. 4.2. Как следует из (4.17), изохоры в $T-s$ -координатах представляют собой логарифмические кривые. Чем меньше величина удельного объема v , тем левее пойдет изохора, т. е. тем меньшее значение энтропии будет при заданной температуре T . Вместе с тем поскольку величина приращения энтропии в заданном интервале температур от значения v не зависит, то изохоры идеального газа в $T-s$ -координатах для разных v представляют собой эквидистантные кривые. Это значит, что расстояния по горизонтали между точками одинаковой температуры различных изохор остаются одинаковыми. Например, отрезки $1''-1'$ и $2''-2'$ на рис. 4.2 будут одинаковыми.

Поскольку для идеального газа $i = c_p t$, то $i-s$ -диаграмма будет во всем подобна $T-s$ -диаграмме.

Изобарный процесс $p = \text{const}$. Теплоемкость процесса $c = c_p$.

Показатель процесса согласно (4.3) $n = 0$.

Теплота процесса

$$q_p = c_p (T_2 - T_1).$$

Изменение внутренней энергии газа

$$\Delta u = c_v (T_2 - T_1).$$

Изменение энтальпии газа

$$\Delta i = c_p (T_2 - T_1) = q_p.$$



Изменение энтропии газа согласно (4.11)

$$\Delta s_p = c_p \ln(T_2/T_1). \quad (4.20)$$

Удельная работа изменения объема согласно (4.12)

$$l = p(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1). \quad (4.21)$$

Удельная техническая работа в соответствии с (4.14)

$$l_{\text{tex}} = nl = 0.$$

Это же следует из основной формулы технической работы

$$dl_{\text{tex}} = -v dp = 0.$$

Зависимость между параметрами состояния в изобарном процессе найдется по уравнению Клапейрона:

$$v_1/v_2 = T_1/T_2. \quad (4.22)$$

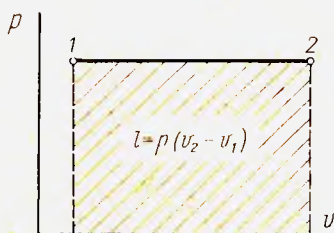
Это же следует из левой части зависимости (4.6).

Изображение изобарного процесса газа в $p-v$ - и $T-s$ -координатах показано на рис. 4.3 и 4.4.

При подводе тепла в процессе ($dq > 0$) удельный объем и температура увеличиваются ($dv > 0$ и $dT > 0$). Энтропия газа также растет ($\Delta s > 0$).

Изобары, подобно изохорам, как это видно из (4.20), являются логарифмическими кривыми. А так как $c_p > c_v$, то $\Delta s_p > \Delta s_v$ и изобары оказываются более пологими, чем изохоры.

Чем выше давление, тем меньшее значение энтропии s при той же температуре, т. е. изобары более высокого 143



давления идут слева от изобар меньшего давления (рис. 4.4).

Изотермный процесс $T = \text{const}$, $t = \text{const}$. Согласно уравнению состояния идеального газа, $pv = RT$. При $T = \text{const}$ имеем $pv = \text{const}$, тогда

$$p_2/p_1 = v_1/v_2. \quad (4.23)$$

Показатель процесса, равный показателю степени при v в уравнении (4.23), будет $n = 1$.

Теплоемкость процесса согласно (4.7) $c_t = \infty$.

Физически это объясняется тем, что, сколько бы тепла в таком процессе ни подводилось, температура газа не повысится.

Изменение внутренней энергии и энтальпии согласно (4.8) и (4.9)

$$\Delta u_t = \Delta i_t = 0,$$

т. е. в изотермном процессе идеального газа его внутренняя энергия и энтальпия не меняются.

Теплоту изотермного процесса по формуле (4.10) подсчитывать нельзя, так как получается математическая неопределенность. В связи с этим воспользуемся уравнением первого закона термодинамики

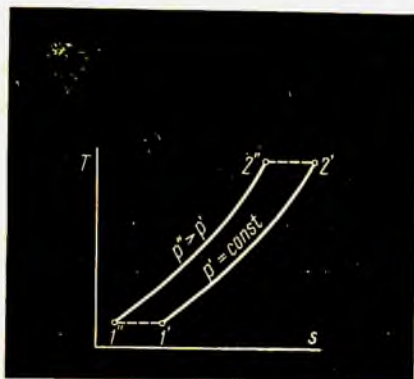
$$dq = du + dl = di + dl_{\text{tex}},$$

а так как $du = di = 0$, то

$$dq_t = dl = dl_{\text{tex}} = pdv = -vd p,$$

или

$$q_t = l = l_{\text{tex}}. \quad (4.24)$$



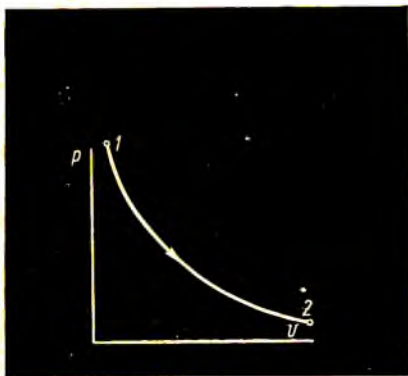
Следовательно, в изотермном процессе идеального газа $q=l$. Работа расширения l и техническая работа в потоке для такого процесса идеального газа равны между собой.

Из уравнения (4.24) некоторые авторы учебников по термодинамике делают ошибочный вывод о том, что в изотермном процессе идеального газа «все тепло превращается в работу». Как следует из второго закона термодинамики, это не соответствует действительности, поскольку в таком процессе уменьшается работоспособность самого тела (в результате роста энтропии, при неизменной энергии газа). Уравнение (4.24) надо понимать так, что изотермный процесс идеального газа представляет собой тот частный случай, при котором величина работы численно равна подведенному теплу.

В общем же случае политропных процессов работа может быть как больше, так и меньше q . Работа в этих процессах всегда совершается за счет расхода внутренней энергии рабочего тела, которая пополняется подводимым теплом. Это пополнение может быть и больше и меньше фактического расхода энергии на совершение работы.

Изменение энтропии газа в изотермном процессе

$$\Delta s = \int_1^2 dq/T,$$



а так как $T = \text{const}$, то

$$\Delta s = s_2 - s_1 = q/T. \quad (4.25)$$

Удельная работа изменения объема $l = \int_1^2 p dv$. Умножая и деля подынтегральное выражение на удельный объем v и учитывая, что для всего процесса $pv = \text{const}$, получим

$$l = pv \int_1^2 dv/v = pv \ln(v_2/v_1),$$

а так как $l = l_{\text{tex}} = - \int_1^2 v dp$, то

$$\begin{aligned} l = l_{\text{tex}} &= pv \ln(v_2/v_1) = pv \ln(p_1/p_2) = \\ &= RT \ln(v_2/v_1) = RT \ln(p_1/p_2). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Изотермные процессы идеального газа в $p-v$ - и $T-s$ -координатах показаны на рис. 4.5 и 4.6. В $p-v$ -диаграмме изотерма представляет собой равнобокую гиперболу, а в $T-s$ -диаграмме — горизонтальную прямую. В обеих диаграммах при подводе тепла процесс идет слева направо. В $p-v$ -координатах изотерма более высокой температуры проходит справа от изотермы более низкой температуры.

Адиабатный процесс. Адиабатным называют процесс изменения состояния тела (или системы) без подвода



или отвода тепла. Для обратимых процессов, происходящих без трения: $dq=0$; $q=0$; $ds=0$; $s=\text{const}$. Поэтому обратимые адиабатные процессы называют *изоэнтропными*. Поскольку в таких процессах изменение температуры не равно нулю, а $dq=c dt$, то теплоемкость адиабатного процесса $c_s=0$.

Показатель процесса согласно (4.3)

$$n_s = c_p/c_v = k,$$

тогда уравнение адиабатного процесса

$$p v^k = \text{const}, \quad (4.27)$$

откуда, подобно (4.6),

$$T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{k-1} = (p_2/p_1)^{(k-1)/k}. \quad (4.28)$$

Изменение внутренней энергии и энтальпии выразится уравнениями (4.8) и (4.9):

$$\Delta u = c_v(T_2 - T_1);$$

$$\Delta i = c_p(T_2 - T_1).$$

Удельная работа изменения объема адиабатного процесса согласно (4.13)

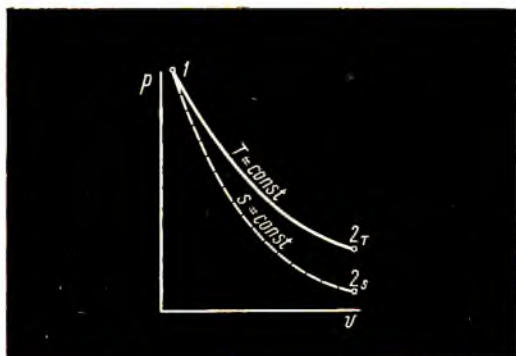
$$l = [(p_1 v_1)/(k-1)] [1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k}]. \quad (4.29)$$

Из уравнения первого закона термодинамики ($q = \Delta u + l$) при $q=0$

$$l = -\Delta u = c_v(T_1 - T_2). \quad (4.30)$$

Удельная техническая работа адиабатного процесса в потоке идеального газа согласно (4.15)

$$l_{\text{тех}} = [k/(k-1)] p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k}]. \quad (4.31) \quad 147$$



Аналогично из уравнения первого закона термодинамики ($q = \Delta i + l_{\text{tex}}$)

$$l_{\text{tex}} = -\Delta i = c_p(T_1 - T_2). \quad (4.32)$$

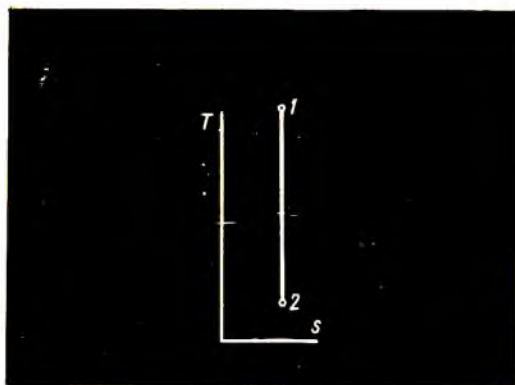
Как видно, работа в потоке оказывается всегда значительно больше работы расширения. Из (4.14)

$$l_{\text{tex}} = kl. \quad (4.33)$$

Характер прохождения адиабатного процесса в $p-v$ - и $T-s$ -координатах показан на рис. 4.7 и 4.8. Для сравнения на рис. 4.7 штриховой линией показано прохождение изотермы, выходящей из той же точки, что и адиабата. Отсюда видно, что в $p-v$ -диаграмме адиабата представляет собой неравнобокую гиперболу, проходящую более круто, чем изотерма. Обратимая адиабата в $T-s$ -диаграмме изображается вертикальной прямой, верхние точки которой соответствуют большему давлению, а нижние — меньшему; необратимая адиабата — наклонной кривой, идущей всегда с ростом энтропии как при сжатии, так и при расширении.

§ 4.2. ПРОЦЕССЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА С ТРЕНИЕМ

При наличии трения часть работы, совершенной в процессе, расходуется на преодоление сопротивлений трения. Эта часть работы, называемая *работой трения*



$l_{\text{тр}}$, эквивалентна выделяемой теплоте трения $q_{\text{тр}}$, т. е.

$$l_{\text{тр}} = q_{\text{тр}} \text{ и } dl_{\text{тр}} = dq_{\text{тр}}.$$

Теплота трения пополняет внутреннюю энергию, аналогично подводимому извне теплу. Для этого случая уравнения первого закона термодинамики:

$$dq + dq_{\text{тр}} = Tds = du + pdv = di - vdp;$$

$$dq = du + dl = di + dl_{\text{тех}},$$

отсюда действительная работа:

$$\left. \begin{aligned} dl &= pdv - dl_{\text{тр}}; \quad l = \int_1^2 pdv - l_{\text{тр}}; \\ dl_{\text{тех}} &= -vdp - dl_{\text{тр}}; \quad l_{\text{тех}} = - \int_1^2 vdp - l_{\text{тр}}, \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

а также

$$l = q - \Delta u \text{ и } l_{\text{тех}} = q - \Delta i.$$

Здесь величины pdv и $-vdp$ представляют собой всю работу процесса (включающую работу трения), которую осуществляет газ в рассматриваемом процессе с подводом тепла dq . Очевидно, что и сами величины pdv и $-vdp$ при наличии трения будут не такими, как в обратимых процессах, в которых $dq_{\text{тр}}$ отсутствует, но будут

такими же, как в обратимых процессах с подводом тепла $dq_{\text{под}}$, равного сумме $(dq + dq_{\text{тр}})$.

Отношение $dl_{\text{тр}}/(pdv)$ для неподвижных тел, как и для случая потока, представляет собой затрачиваемую на трение долю всей работы. Эту долю обозначим буквой ξ . Разность $1 - \xi = \eta_{\text{п}}$ назовем *коэффициентом полезного действия процесса с трением*. При этом уравнения первого закона термодинамики для процессов с трением примут вид:

$$\left. \begin{aligned} dq &= du + \eta_{\text{п}} pdv; \\ dq &= di - \eta'_{\text{п}} v dp. \end{aligned} \right\} \quad (4.35)$$

В общем случае в течение процесса величина $\eta_{\text{п}}$ может изменяться. Однако для упрощения практических расчетов ее можно считать постоянной и равной:

$$\eta_{\text{п}} = l/(l + l_{\text{тр}}); \quad \eta'_{\text{п}} = l_{\text{tex}}/(l_{\text{tex}} + l_{\text{тр}}). \quad (4.36)$$

Для технических расчетов представляет наибольший интерес исследование процессов с относительно малым подводом или отводом тепла q , т. е. при малых отношениях

$$dq/(pdv) = v \text{ или } dq/(-v dp) = v'.$$

Аналогично можно считать

$$v = q/(l + l_{\text{тр}}) \text{ и } v' = q/(l_{\text{tex}} + l_{\text{тр}}). \quad (4.37)$$

При этом из уравнений (4.35) получим:

$$du/(pdv) = v - \eta_{\text{п}}; \quad (4.38)$$

$$di/(-v dp) = v' - \eta'_{\text{п}}. \quad (4.39)$$

Поскольку формулы для к. п. д. $\eta_{\text{п}}$ и $\eta'_{\text{п}}$ имеют различные выражения, рассмотрим отдельно процессы неподвижного тела и тела в потоке.

Процесс расширения с трением. Уравнение процесса найдем из формулы (4.38), используя справедливые для идеального газа зависимости

$$du = c_v dT \text{ и } c_v = R/(k - 1),$$

при этом

$$[1/(k - 1)] [RdT/(pdv)] = v - \eta_{\text{п}}.$$

Учитывая, что для идеального газа $R/p = v/T$, найдем

$$dT/T = (k-1)(v - \eta_n)(dv/v),$$

отсюда для процессов с трением

$$T_2/T_1 = (v_1/v_2)^{(k-1)(\eta_n - v)}. \quad (4.40)$$

Считая такой процесс политропным, найдем для него показатель n . Сравним (4.40) и (4.6), откуда

$$n - 1 = (k - 1)(\eta_n - v),$$

или

$$n = (k - 1)(\eta_n - v) + 1. \quad (4.41)$$

При этом зависимость между температурой и давлением

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(n-1)/n}. \quad (4.42)$$

Приведенная теплоемкость процесса согласно (4.3) и с учетом (4.41)

$$c = c_v [1 - 1/(\eta_n - v)]. \quad (4.43)$$

Приращение энтропии в процессе найдем из уравнения

$$Tds = dq + dq_{тр},$$

но поскольку

$$dq + dq_{тр} = (v + 1 - \eta_n) pdv,$$

то

$$ds = (v + 1 - \eta_n)(pdv/T).$$

Так как для идеального газа $p/T = R/v$, то

$$ds = (v + 1 - \eta_n) R(dv/v),$$

или

$$s_2 - s_1 = (v + 1 - \eta_n) R \ln(v_2/v_1). \quad (4.44)$$

Полезная удельная работа изменения объема

$$l = \eta_n \int_1^2 pdv$$

найдется из совместного решения (4.35) и (4.37):

$$dq = du + \eta_n pdv = vpdv,$$

откуда

$$l = [\eta_{II}/(\eta_{II} - v)](u_1 - u_2). \quad (4.45)$$

Справедливость полученных формул можно проверить, например, с помощью обратимого адиабатного процесса, для которого $v=0$ и $\eta_{II}=1$. При этом из формул (4.43), (4.45) получим $c=0$; $\Delta s=0$; $l=u_1-u_2$, а формула (4.42) превратится в (4.28).

Процесс с трением в потоке. Уравнение процесса найдем из (4.39) с учетом зависимостей $di=c_p dT$ и $c_p = [k/(k-1)]R$, при этом

$$[k/(k-1)][RdT/(vdp)] = \eta'_{II} - v',$$

а так как $R/v = p/T$, то

$$[(k-1)/k](\eta'_{II} - v')(dp/p) = dT/T$$

и

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}(\eta'_{II} - v')}. \quad (4.46)$$

Сравнивая (4.46) с (4.6), получим значение приведенного показателя политропы:

$$n = 1/[1 - [(k-1)/k](\eta'_{II} - v')]. \quad (4.47)$$

Соответственно этому значению n согласно (4.3) величина приведенной теплоемкости

$$c = c_p [1 - 1/(\eta'_{II} - v')]. \quad (4.48)$$

Приращение энтропии газа в процессе найдем из уравнения

$$Tds = dq + dq_{tr} = -(v' + 1 - \eta'_{II})vdp,$$

откуда

$$\Delta s = s_2 - s_1 = R(1 - \eta'_{II} - v') \ln(p_1/p_2). \quad (4.49)$$

Полезную удельную техническую работу l_{tex} найдем из уравнения первого закона термодинамики

$$dq = di - \eta'_{II}vdp = -v'vdp,$$

откуда

$$-vdp = -di/(\eta'_{II} - v')$$

и

$$l_{tex} = [\eta'_{II}/(\eta'_{II} - v')](i_1 - i_2). \quad (4.50)$$

Подставляя в полученные формулы (4.48), (4.50) значения $v'=0$ и $\eta_{\text{п}}'=1$ для обратимого адиабатного процесса, получим $s=0$; $\Delta s=0$; $l_{\text{tex}}=i_1-i_2$, а формула (4.46) превратится в (4.28).

Различные выражения формул, определяющих значение прироста энтропии ($s_2-s_1=\Delta s$) и уравнений процесса для случая «неподвижного» газа и газа в непрерывном потоке, объясняются исключительно отличием η_1 от $\eta'_{\text{п}}$. Указанные величины можно считать как по формулам для неподвижного газа, так и по формулам для потока. При правильном определении $\eta_{\text{п}}$ и $\eta'_{\text{п}}$ значения s , Δs , а также зависимости между параметрами получаются абсолютно одинаковыми.

§ 4.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

Особенностью реальных газов и паров является наличие двухфазных состояний, при которых невозможно пользоваться уравнением Клапейрона даже для грубо приближенных расчетов. Если же реальный газ имеет относительно высокую температуру и низкое давление, то для приближенных расчетов используют уравнения идеального газа, приведенные в § 3.2.

Для газов, близких к состоянию насыщения, а также для насыщенных и перегретых паров указанные уравнения непригодны. Одной из причин этого является сильная зависимость теплоемкостей от давления и удельного объема, т. е. $c_v=f(v, T)$ и $c_p=f(p, T)$. Кроме того, для таких газов и паров $du \neq c_v dT$ и $di \neq c_p dT$.

Однако исходные уравнения первого закона термодинамики, записанные ранее в общем виде, остаются абсолютно справедливыми как для обратимых, так и для необратимых процессов любых реальных газов и паров. Напомним эти уравнения:

$$dq = du + dl = di + dl_{\text{tex}};$$

$$Tds = du + pdv = di - vd p;$$

$$dl = pdv - dl_{\text{тп}};$$

$$dl_{\text{tex}} = -vd p - dl_{\text{тп}};$$

$$ds = (dq + dq_{\text{тп}})/T.$$

Для реальных газов, поскольку $u = f(v, T)$ и $i = f(p, T)$, можно записать:

$$du = (\partial u / \partial v)_T dv + (\partial u / \partial T)_v dT;$$

$$di = (\partial i / \partial p)_T dp + (\partial i / \partial T)_p dT.$$

При этом объединенное уравнение термодинамики примет вид

$$T ds = (\partial u / \partial T)_v dT + [p + (\partial u / \partial v)_T] dv;$$

$$T ds = (\partial i / \partial T)_p dT - [v - (\partial i / \partial p)_T] dp.$$

Учитывая, что

$$(\partial u / \partial T)_v = c_v \text{ и } (\partial i / \partial T)_p = c_p,$$

окончательно имеем

$$T ds = c_v dT + [p + (\partial u / \partial v)_T] dv = c_p dT - [v - (\partial i / \partial p)_T] dp. \quad (4.51)$$

Полученное уравнение, как видно, отличается от подобного уравнения идеального газа наличием производных $(\partial u / \partial v)_T$ и $(\partial i / \partial p)_T$, которые для идеального газа равны нулю.

В зависимости от физических свойств реальных газов эти производные принимают те или иные значения, которыми и определяются величины погрешности в расчетах при замене уравнения (4.51) подобным уравнением идеального газа.

Изохорный процесс $v = \text{const}$. Обратимый процесс. Полная обратимость изохорного процесса при переменных давлении и температуре может быть обеспечена множеством источников тепла различной температуры или одним определенным источником тепла переменной температуры. Температура такого источника должна изменяться точно так же, как и температура тела, и в любой точке процесса быть равной ей.

Уравнение процесса в общем виде $p = f(T, v = \text{const})$. Работа расширения $\delta l = p dv$ в изохорном процессе равна нулю, так как $dv = 0$.

Удельная техническая работа

$$l_{\text{tex}} = v(p_1 - p_2). \quad (4.52)$$

Количество тепла, подведенного к телу, согласно (1.14)

$$q_v = \int_1^2 c_v dT = u_2 - u_1.$$

Так как $u = i - pv$, то также

$$q_v = i_2 - i_1 - v(p_2 - p_1).$$

Изменение энтропии согласно (4.51)

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 (c_v/T) dT. \quad (4.53)$$

При отсутствии аналитической зависимости $c_v = f(T)$ приращение энтропии определяется по значениям T_1, v_1 , и T_2, v_2 с помощью термодинамических таблиц или диаграмм:

$$\Delta s = s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1).$$

Необратимый процесс. Техническая работа процесса

$$l_{\text{tex}} = v(p_1 - p_2) - l_{\text{тр}}. \quad (4.54)$$

Приращение энтропии

$$\Delta s = \int_1^2 (dq + dq_{\text{тр}})/T$$

находится с помощью таблиц по действительным значениям T_1, v_1 и $T_2, v_2 = v_1$.

Теплота процесса согласно (1.25)

$$q + l_{\text{тр}} = u_2 - u_1. \quad (4.55)$$

Графический расчет процесса с помощью $i-s$ -диаграммы. Рассмотрим изохорный процесс 12 водяного пара в системе координат $i-s$ (рис. 4.9). Начальная точка 1 процесса находится по известному давлению p_1 и степени сухости x_1 , конечная же точка 2 — пересечением изохоры v_1 , проходящей через точку 1, и изобары p_2 или изотермы t_2 . Из диаграммы видно, что в начале рассматриваемого процесса совершается подсушка пара, а затем его перегрев. Теплота процесса найдет-



ся из уравнения

$$q + l_{\text{тр}} = \Delta u = i_2 - i_1 - v(p_2 - p_1),$$

где все эти параметры определяются непосредственно из диаграммы.

Общее приращение энтропии и других параметров пара в этом процессе находится также непосредственно из $i-s$ -диаграммы.

Изобарный процесс $p = \text{const}$. Обратимый процесс. Давление в процессе постоянно, а температура и объем тела меняются. Для обеспечения полной обратимости процесса температура горячего источника тепла должна соответственно меняться. Потери на трение отсутствуют.

Уравнение процесса в общем виде $v = f(T, p = \text{const})$.

При наличии двухфазного состояния температура вещества, как зависящая только от давления, остается постоянной.

Удельная работа изменения объема $l = \int_1^2 p dv$ при $p = \text{const}$

$$l = p(v_2 - v_1). \quad (4.56)$$

Удельная техническая (полезная внешняя) работа

$$l_{\text{тех}} = - \int_1^2 v dp = 0.$$

Из (1.22) теплота процесса

$$q_p = i_2 - i_1. \quad (4.57)$$

Поскольку теплоемкость процесса равна c_p , то изменение энтропии

$$s_2 - s_1 = \Delta s_p = \int_1^2 (c_p/T) dT. \quad (4.58)$$

Ее также можно найти с помощью термодинамических таблиц или диаграмм. Для двухфазного состояния

$$\Delta s_p = s(T_2, p) - s(T_1, p), \quad \Delta s_p = \Delta i_p / T.$$

Необратимый процесс. Согласно (1.8) и (1.10), полезная работа расширения

$$l = \int_1^2 p dv - l_{\text{тр}} = p(v_2 - v_1) - l_{\text{тр}}; \quad (4.59)$$

техническая (внешняя полезная) работа

$$l_{\text{тех}} = - \int_1^2 v dp - l_{\text{тр}} = - l_{\text{тр}}. \quad (4.60)$$

Отсюда следует, что для осуществления изобарного процесса в потоке при наличии трения следует затрачивать работу (равную работе трения) на дополнительное поджатие газа, давление которого в результате преодоления сил трения стремится снизиться.

Приращение энтропии в необратимом, как и в обратимом процессе, найдется по ее действительным значениям в начале и в конце реального процесса, соответствующим фактическим значениям температур и давлению газа или пара:

$$\Delta s_p = s(T_2, p) - s(T_1, p).$$

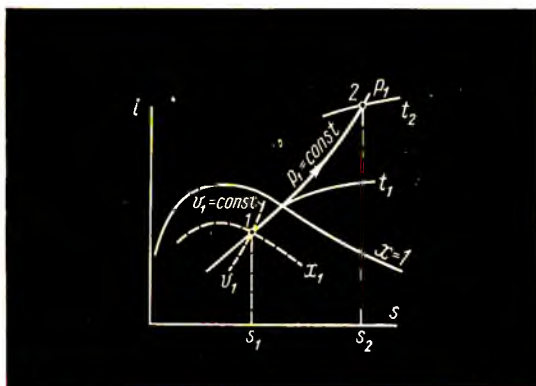
Теплота процесса согласно первому закону термодинамики

$$q = i_2 - i_1 + l_{\text{тех}},$$

или с учетом (4.60)

$$q + l_{\text{тр}} = i_2 - i_1. \quad (4.61)$$

Графический расчет процесса. Изобарный процесс, так же как и изохорный, очень просто может



быть рассчитан с помощью i — s -диаграммы. Рассмотрим такой процесс для водяного пара (рис. 4.10). Точка 1 определяется по величине давления p_1 и степени сухости x_1 (или удельному объему v_1). Точка 2 находится в пересечении изобары p_1 и конечной температуры t_2 .

Теплоту процесса находим по формуле (4.61).

Общее приращение энтропии $\Delta s = s_2 - s_1$. Здесь все значения параметров i_2 , i_1 , s_2 и s_1 находят непосредственно из диаграммы.

Работу трения рассчитывают по формулам гидромеханики.

Изотермный процесс $T = \text{const}$. Обратимый процесс. Такой процесс можно осуществить при наличии источника тепла постоянной температуры, от которого должно непрерывно подводиться тепло рабочему телу (или отводиться от него) при бесконечно малой разности температур. Потери на трение должны отсутствовать. Давление и объем в общем случае меняются. Уравнение процесса

$$p = f(v, t = \text{const}).$$

Для двухфазного состояния при $t = \text{const}$ также $p = \text{const}$. При этом меняются только удельный объем v и калорические параметры состояния (i , u и s).

Удельная работа изменения объема

$$l = \int_1^2 p dv.$$

При двухфазном состоянии, в котором $p = f(t) = \text{const}$

$$l = p(v_2 - v_1).$$

Удельная техническая работа в общем случае

$$l_{\text{тех}} = - \int_1^2 v dp.$$

Для двухфазной системы при $t = \text{const}$ и $dp = 0$

$$l_{\text{тех}} = 0.$$

Количество тепла, полученное 1 кг тела при изотермном процессе,

$$q = \int_1^2 (\partial u / \partial v)_t dv + l, \quad (4.62)$$

т. е. для реальных газов в изотермном процессе $q \neq l$.

Однако для всех газов и паров при $t = \text{const}$ справедлива зависимость

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (4.63)$$

Изменение энтропии:

$$\left. \begin{aligned} s_2 - s_1 &= (1/T) \int_1^2 (\partial u / \partial v)_t dv + (1/T) \int_1^2 p dv; \\ s_2 - s_1 &= (1/T) \int_1^2 (\partial i / \partial p)_t dp - (1/T) \int_1^2 v dp. \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

Для двухфазного состояния вещества

$$\left. \begin{aligned} q &= i_2 - i_1; \\ s_2 - s_1 &= (i_2 - i_1)/T. \end{aligned} \right\} \quad (4.65)$$

Процесс с трением. Удельная полезная работа изменения объема при постоянной температуре

$$l = \int_1^2 p dv - l_{\text{тр.}}$$

Для двухфазного состояния при $p = f(T) = \text{const}$

$$l = p(v_2 - v_1) - l_{\text{тр.}}$$

Удельная техническая работа

$$l_{\text{тех}} = - \int_1^2 v dp - l_{\text{тр}};$$

для двухфазного состояния при $dp=0$

$$l_{\text{тех}} = -l_{\text{тр}}.$$

Теплоту процесса определяют по формуле (4.62) или (4.63). Значения энтропий s_2 и s_1 находят из таблиц термодинамических свойств вещества по известным p_1 , T и p_2 , T .

В том случае, если известны q и $q_{\text{тр}}$, приращение энтропии

$$s_2 - s_1 = (q + q_{\text{тр}})/T. \quad (4.66)$$

Для двухфазного состояния, когда $\Delta p=0$,

$$T ds = di$$

и оказывается справедливой зависимость (4.65)

$$s_2 - s_1 = (i_2 - i_1)/T.$$

Это подтверждает сказанное в гл. 2 о свойствах энтропии положение, что приращение энтропии для любого необратимого процесса всегда в точности равно ее приращению в заменяемых обратимых процессах, приводящих к тому же конечному состоянию вещества.

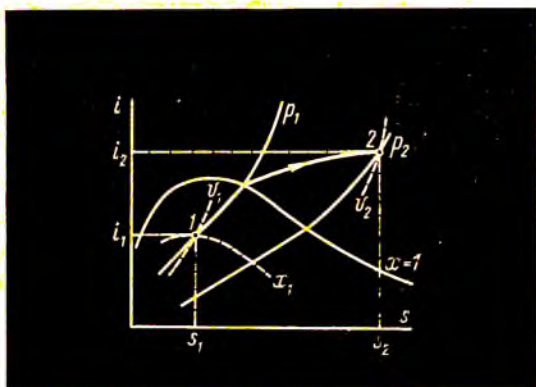
Графический расчет процесса $T=\text{const}$. Допустим, что начальное состояние пара определяется давлением p_1 и степенью сухости x_1 (рис. 4.11). Графиком изотермного процесса будет кривая 12, совпадающая в области насыщения с изобарой p_1 . Конечную точку 2 находят по пересечению изотермы с изобарой p_2 или изохорой v_2 . Зная положение точек 1 и 2, по диаграмме находят все необходимые параметры, в том числе i_2 , s_2 , i_1 , s_1 . Из рисунка видно, что в области перегрева изотермный процесс вызывает понижение давления при одновременном росте объема.

Теплоту процесса рассчитывают по величине приращения энтропии:

$$q + l_{\text{тр}} = T(s_2 - s_1).$$

Работа в потоке

$$l_{\text{тех}} = q - \Delta i.$$



4.11

Адиабатный процесс $dq=0$, $q=0$. Обратимый процесс. Тепло не подводится и не отводится. Потери на трение отсутствуют: $dq_{\text{тр}}=0$. При этом $ds=0$, $s=\text{const}$. Энтропия тела в обратимом адиабатном процессе не меняется.

В соответствии с первым законом термодинамики

$$\left. \begin{aligned} l &= u_1 - u_2; \\ l_{\text{тех}} &= i_1 - i_2. \end{aligned} \right\} \quad (4.67)$$

Из дифференциальных уравнений термодинамики находим

$$(\partial T / \partial v)_s = -(c_p / c_v - 1) / (\partial v / \partial T)_p. \quad (4.68)$$

Так как для всех веществ $c_p / c_v > 1$ и $(\partial v / \partial T)_p > 0$, то из уравнения (4.68) получаем $(\partial T / \partial v)_s < 0$, т. е. при адиабатном расширении температура тела всегда понижается, а при сжатии — растет.

Соотношение (4.68) можно интегрировать, если известны уравнения состояния и зависимости для теплоемкостей.

Для реальных газов уравнения получаются очень сложными, к тому же $k \neq (c_p / c_v)$. Показателем адиабаты для реальных газов называют величину

$$k = -(v/p)(\partial p / \partial v)_s. \quad (4.69) \quad 161$$

Необратимый процесс $dq_{\text{тр}} > 0$. Приращение энтропии тела:

$$ds = (dq_{\text{тр}}/T) > 0;$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 > 0.$$

Значения энтропий s_2 и s_1 для реальных газов и паров находят с помощью термодинамических таблиц или диаграмм по действительным состояниям тела в начале и в конце процесса:

$$\Delta s = s(p_2, T_2) - s(p_1, T_1).$$

Удельная работа изменения объема и удельная техническая работа для необратимых адиабатных процессов определяется первым законом термодинамики при $q = 0$:

$$\left. \begin{aligned} l &= u_1 - u_2 = \int_1^2 p dv - l_{\text{тр}}; \\ l_{\text{тех}} &= i_1 - i_2 = - \int_1^2 v dp - l_{\text{тр}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.70)$$

Хотя величина, например, технической работы адиабатного расширения и для обратимого и для необратимого процессов равна разности энтальпий $i_1 - i_2$, абсолютная величина работы в этих двух случаях будет различной. Это объясняется тем, что при этом же конечном давлении p_2 энтальпия i_2 при наличии трения оказывается всегда большей, чем для обратимого процесса. Будет большим и удельный объем v_2 , что увеличивает значение величины $-\int_1^2 v dp$ при наличии трения. Исходя из этого,

$$l_{\text{тех}} > l_{\text{тех.обр}} - l_{\text{тр}}, \quad (4.71)$$

где $l_{\text{тех}}$ — действительная полезная техническая работа адиабатного процесса с трением; $l_{\text{тех.обр}}$ — техническая работа обратимого адиабатного процесса при том же падении давления.

Неравенство (4.71) показывает, что работа трения, возвращаемая телу в виде теплоты трения, частично компенсируется увеличением его эксергии и ростом общей работы тела. Поэтому действительные потери работы расширения всегда оказываются меньше, чем фактическая



затрата работы на трение:

$$\Delta l_{\text{пот}} < l_{\text{тр}}. \quad (4.72)$$

При необратимом адиабатном сжатии, когда знак технической работы меняется на отрицательный, а знак работы трения остается также отрицательным, неравенство (4.71) принимает вид

$$-l_{\text{тех}} > -l_{\text{тех,обр}} - l_{\text{тр}},$$

или по абсолютной величине затрачиваемой работы на сжатие

$$l_{\text{сж}} > l_{\text{сж,обр}} + l_{\text{тр}}. \quad (4.73)$$

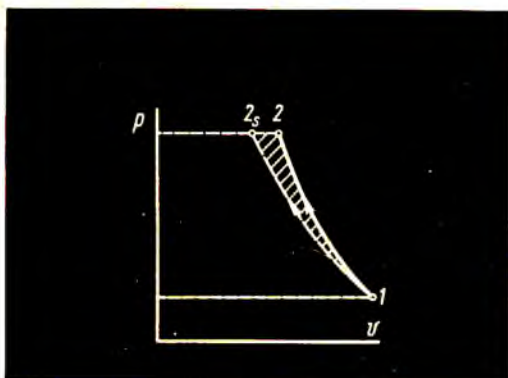
Из неравенства (4.73) следует, что фактически затрачиваемая дополнительная работа на адиабатное сжатие, вызванная наличием трения, всегда оказывается больше действительной работы трения, т. е.

$$\Delta l_{\text{сж}} > l_{\text{тр}}. \quad (4.74)$$

Это явление имеет очень важное практическое значение, вынуждающее инженеров особо тщательно конструировать и изготавливать компрессорные установки, где трение в проточной части вызывает значительно большие потери, чем в турбинах.

Величина потери работы и теплоты трения наиболее наглядно изображается в T — s -диаграмме (рис. 4.12 и 4.13).

Рассмотрим в T — s -координатах (рис. 4.12) адиабатный процесс расширения 1 кг газа в потоке от состояния



граммы, составит только заштрихованную площадь под кривой реального процесса 12 , т. е. пл. $12ba$. Отсюда видно, что $\Delta l_{сж} > l_{тр}$ на величину пл. 122_s , которая представляет собой увеличение суммарной работы сжатия, вызванное подводом тепла трения и ростом удельного объема газа.

Указанные приросты работы сжатия и объема наглядно видны из $p-v$ -диаграммы (рис. 4.14), где величина $\Delta l_{сж}$ представлена заштрихованной площадью $12_s 2$.

Графический расчет адиабатного процесса с помощью $i-s$ -диаграммы приведен в следующем параграфе.

§ 4.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ РАБОЧИХ ТЕЛ В РЕАЛЬНЫХ АДИАБАТНЫХ ПРОЦЕССАХ

При исследовании реальных процессов в теплоэнергетических установках пользование таблицами и диаграммами состояний водяного пара (и паров других веществ) не обеспечивает достаточной точности нахождения оптимума, затрудняет применение электронно-вычислительных машин. Применение же приближенных уравнений состояния может вызвать большие ошибки при расчете экстремальных значений исследуемых функций. Вместе с тем для возможности аналитической оптимизации процессов в реальных установках при весьма сложных взаимосвязях требуется аналитическое выражение последних.

В ряде случаев оказывается достаточным выразить такие зависимости в форме дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих реальные процессы газов и паров любых веществ.

Особый интерес представляет получение взаимосвязей между параметрами в адиабатных процессах при условии, когда начальное состояние меняется по изобаре или изотерме. Необходимые соотношения могут быть получены при помощи приведенных в гл. 2 дифференциальных уравнений термодинамики, а также ряда термических коэффициентов:

1. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса для двухфазных сред

$$dp/dT = r/[T(v'' - v')], \quad (4.75)$$

где r — теплота парообразования при температуре T ; v'' и v' — удельные объемы сухого насыщенного пара и жидкости, нагретой до кипения.

2. Зависимость между энтальпией и удельным объемом согласно (1.48) при изоэнтропном расширении или сжатии

$$(\partial i_2 / \partial p_2)_s = v_{2s} = (\partial i_2 / \partial T_2)_s (\partial T_2 / \partial p_2)_s. \quad (4.76)$$

3. Соотношение для конечной степени сухости x_{2s} в изоэнтропном процессе

$$(\partial x_2 / \partial T_2)_s = c_x / r_2, \quad (4.77)$$

где c_x — удельная теплоемкость влажного пара при постоянной степени сухости x .

4. Частная производная энтальпии при $T = \text{const}$

$$(\partial i / \partial p)_T = v - T(\partial v / \partial T)_p. \quad (4.78)$$

5. Частные производные энтальпии при $p = \text{const}$

$$\left. \begin{aligned} (\partial i / \partial T)_p &= c_p; \\ (\partial i / \partial s)_p &= T. \end{aligned} \right\} \quad (4.79)$$

6. Частная производная энтропии при $T = \text{const}$

$$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p. \quad (4.80)$$



4.15

7. Частные производные i , v , x при $s = \text{const}$:

$$\left. \begin{aligned} (\partial i / \partial p)_s &= v; \\ (\partial v / \partial p)_s &= (1/k_s)(\partial v / \partial p)_T; \\ (\partial x / \partial T)_s &= -c_x / r. \end{aligned} \right\} \quad (4.81)$$

8. Частная производная температуры при $i = \text{const}$

$$(\partial T / \partial p)_i = (1/c_p)[T(\partial v / \partial T)_p - v]. \quad (4.82)$$

9. Коэффициенты изобарного и теплового расширения и коэффициент сжимаемости:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= (T/v)(\partial v / \partial T)_p; \\ \alpha_t &= (1/v)(\partial v / \partial T)_p; \\ z &= pv/(RT). \end{aligned} \right\} \quad (4.83)$$

Рассмотрим реальные процессы адиабатного расширения (рис. 4.15) и адиабатного сжатия (рис. 4.16). Степень необратимости таких процессов в действительных условиях паровых и газовых турбин и компрессоров обычно характеризуется внутренним относительным коэффициентом полезного действия η_{0i} :

для процессов расширения

$$\eta_{0iP} = (i_1 - i_2)/(i_1 - i_{2s}) = h_i/h_s, \quad (4.84)$$

где $h_i = i_1 - i_2$ и $h_s = i_1 - i_{2s}$;

для процессов сжатия

$$\eta_{0iCЖ} = (i_{2s} - i_1)/(i_2 - i_1) = h_{сж}/h_{iCЖ}, \quad (4.85)$$

где $h_{сж} = i_{2s} - i_1$ и $h_{iCЖ} = i_2 - i_1 > h_{сж}$.



Работой, которую в действительности совершает в паровой или газовой турбине рабочее тело и которая определяет полезную выработку механической или электрической энергии всей теплоэнергетической установкой, является величина $h_i = i_1 - i_2$, обычно называемая *внутренним теплоперепадом*.

Определим зависимость h_i от действительных условий осуществления работы какого-то тела (пара или газа) в турбинной установке.

Первый случай. Заданными являются давления начального p_1 и конечного p_2 состояний. Начальная температура T_1 варьируется, т. е. $p_1 = \text{const}$, $p_2 = \text{const}$, $T = \text{var}$. В этом случае

$$(\partial h_i / \partial T_1)_{p_1, p_2} = (\partial i_1 / \partial T_1)_{p_1} - (\partial i_2 / \partial T_2)_{p_2}, \quad (4.86)$$

или с учетом (4.79)

$$(\partial h_i / \partial T_1)_{p_1, p_2} = c_{p_1} - (\partial i_2 / \partial T_2)_{p_1, p_2}, \quad (4.87)$$

где начальная энтальпия i_1 есть функция заданного p_1 и выбираемого T_1 , а конечная энтальпия i_2 — функция как начальных параметров p_1 , T_1 и конечного давления p_2 , так и значения внутреннего относительного к.п.д. η_{oi} процесса, также зависящего от параметров процесса.

Выразим энтальпию i_2 через i_{2s} из соотношений между адиабатным h_s и внутренним h_i теплоперепадами:

$$i_2 = i_{2s} + (1 - \eta_{oi})(i_1 - i_{2s}), \quad (4.88)$$

тогда

$$168 \quad (\partial i_2 / \partial T_1)_{p_1, p_2} = \eta_{oi} (\partial i_{2s} / \partial T_1)_{p_1, p_2} - h_s (\partial \eta_{oi} / \partial T_1)_{p_1, p_2}. \quad (4.89)$$

Для изоэнтропного процесса $s_{2s}=s_1$, что позволяет сделать преобразование:

$$\begin{aligned} (\partial i_{2s}/\partial T_1)_{p_1, p_2} &= (\partial i_{2s}/\partial s_{2s})_{p_2} (\partial s_1/\partial i_1)_{p_1} (\partial i_1/\partial T_1)_{p_1} = \\ &= (T_{2s}/T_1) c_{p_1}. \end{aligned} \quad (4.90)$$

Рассматривая совместно (4.87), (4.89) и (4.90), получим зависимость между действительной работой h_i и выбираемой начальной температурой T_1 в реальном процессе с трением и другими потерями:

$$(\partial h_i/\partial T_1)_{p_1, p_2} = (1 - T_{2s}/T_1) c_{p_1} \eta_{oi} + h_s (\partial \eta_{oi}/\partial T_1)_{p_1, p_2}. \quad (4.91)$$

Наибольшую трудность здесь представляет определение производной внутреннего относительного к.п.д. η_{oi} по T_1 . Для рассматриваемых условий $p_1/p_2 = \text{const}$ в турбинных установках можно пользоваться приближенной зависимостью

$$\eta_{oi} = \eta_{oi0} - a/v_1, \quad (4.92)$$

где η_{oi0} — условная величина, рассчитываемая для исходного варианта по действительной его величине η_{oi} ; v_1 — начальный удельный объем пара или газа (при p_1 и T_1); a — постоянный для данной турбины коэффициент.

Второй случай. Начальные параметры рабочего тела заданы. Меняется только конечное давление p_2 , т. е. $p_1 = \text{const}$, $T_1 = \text{const}$, $p_2 = \text{var}$. Поскольку при этом отношение p_2/p_1 является переменным, то и внутренний относительный к.п.д. турбины также меняется: $\eta_{oi} = f(p_2)$. При $i_1 = \text{const}$

$$(\partial h_i/\partial p_2)_{p_1, T_1} = -(\partial i_2/\partial p_2)_{p, T_1},$$

или с учетом (4.98)

$$(\partial h_i/\partial p_2)_{p_1, T_1} = -\eta_{oi} (\partial i_{2s}/\partial p_2)_{s_1} + (i_1 - i_{2s}) (\partial \eta_{oi}/\partial p_2)$$

и, наконец, с учетом (4.76)

$$(\partial h_i/\partial p_2)_{p_1, T_2} = -v_{2s} \eta_{oi} + h_s (\partial \eta_{oi}/\partial p_2). \quad (4.93)$$

Этот случай характерен и для процессов сжатия воздуха, пара и многих газов, поскольку начальное состояние сжимаемого вещества, как правило, является заданным и меняться не может.

При адиабатном сжатии с трением (рис. 4.16)

$$\left. \begin{aligned} h_i &= i_2 - i_1; \\ i_2 &= h_s / \eta_{oi\text{сж}} + i_1. \end{aligned} \right\} \quad (4.94)$$

Соответственно

$$(\partial h_{i\text{сж}} / \partial p_2)_{p_1, t_1} = (\partial i_2 / \partial p_2)_{p_1, t_1},$$

или с учетом (4.94) и (4.80)

$$(\partial h_i / \partial p_2)_{p_1, t_1} = v_{2s} / \eta_{oi\text{сж}} - (h_s / \eta_{oi\text{сж}}^2) (\partial \eta_{oi} / \partial p_2)_{p_1, t_1}. \quad (4.95)$$

Здесь следует только иметь в виду, что формула (4.92) для рассматриваемых процессов в компрессоре и для процессов в турбине при переменном p_2 является несправедливой. Значение производных $(\partial \eta_{oi} / \partial p_2)$, как и c_p , следует брать по экспериментальным данным.

Третий случай. Этот случай характерен для поисков оптимального значения начального давления при $T_1 = \text{const}$, $p_2 = \text{const}$, $p_1 = \text{var}$, $\eta_{oi} = f(p_1)$. Здесь оказываются переменными и начальная i_1 и конечная i_2 энтальпии, тогда

$$(\partial h_i / \partial p_1)_{T_1, p_2} = (\partial i_1 / \partial p_1)_{T_1} - (\partial i_2 / \partial p_1)_{p_2},$$

или с учетом (4.88)

$$\begin{aligned} (\partial h_i / \partial p_1)_{T_1, p_2} &= (\partial i_1 / \partial p_1)_{T_1} - \eta_{oi} (\partial i_{2s} / \partial p_1)_{p_2} + \\ &+ h_s (\partial \eta_{oi} / \partial p_1)_{T_1, p_2}. \end{aligned} \quad (4.96)$$

На основании (4.79) для изменения давления p_1 по изотерме $T_1 = \text{const}$

$$(\partial i_1 / \partial p_1)_{T_1} = v_1 - T_1 (\partial v_1 / \partial T_1)_{p_1}.$$

Введя сюда значение изобарного коэффициента α расширения из (4.83), получим

$$(\partial i_1 / \partial p_1)_{T_1} = -v_1 (\alpha_1 - 1). \quad (4.97)$$

Зависимость между энтальпией i_{2s} и начальным давлением p_1 найдется из следующих соотношений:

$$(\partial i_{2s} / \partial p_1)_{T_1, p_2} = (\partial i_{2s} / \partial s_{2s})_{p_2} (\partial s_1 / \partial p_1)_{T_1}.$$

Учитывая при этом зависимость (4.80) и равенства $(\partial i / \partial s)_p = T$ и (4.83), получим

$$170 \quad (\partial i_{2s} / \partial p_1)_{T_1, p_2} = -T_{2s} (\partial v_1 / \partial T_1)_{p_1} = -(T_{2s} / T_1) v_1 \alpha_1. \quad (4.98)$$

пара. Начальные параметры p_1, T_1, i_1 постоянны, тогда

$$(\partial h_i / \partial T_2)_{p_1 T_1} = -(\partial i_2 / \partial T_2)_{p_1 T_1}, \quad (4.101)$$

$$\begin{aligned} (\partial h_s / \partial T_2)_{p_1 T_1} &= -(\partial i_{2s} / \partial T_2)_{p_1 T_1} = \\ &= -(\partial i_{2s} / \partial p_2)_{p_1 T_1} (dp_2 / dT_2). \end{aligned} \quad (4.102)$$

Учитывая, что $(\partial i_{2s} / \partial p_2)_{p_1 T_1} = v_{2s}$, и используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, находим

$$dp_2 / dT_2 = r_2 / [T_2 (v_2'' - v_2')] = (s_2'' - s_2') (v_2'' - v_2'). \quad (4.103)$$

Преобразуем зависимость (4.102) к виду

$$(\partial h_s / \partial T_2)_{p_1 T_1} = -[(s_2'' - s_2') / (v_2'' - v_2')] v_{2s}. \quad (4.104)$$

Соотношение (4.104) несколько упрощается, если принять для водяного пара

$$v_{2s} / (v_2'' - v_2') = x_{2s},$$

где x_{2s} — степень сухости пара в точке 2_s (в конце изотропного расширения).

С другой стороны,

$$x_{2s} = (s_{2s} - s_2') / (s_2'' - s_2').$$

Тогда зависимость (4.104) примет вид

$$(\partial h_s / \partial T_2)_{p_1 T_1} = -(s_{2s} - s_2'). \quad (4.105)$$

Если теперь напомнить, что $h_i = h_s \eta_{oi}$ и

$$(\partial h_i / \partial T_2)_{p_1 T_1} = (\partial h_s / \partial T_2)_{p_1 T_1} \eta_{oi} + h_s (\partial \eta_{oi} / \partial T_2)_{p_1 T_1},$$

то соотношение (4.101) можно привести к виду

$$(\partial h_i / \partial T_2)_{p_1 T_1} = -(s_{2s} - s_2') \eta_{oi} + h_s' (\partial \eta_{oi} / \partial T_2)_{p_1 T_1}, \quad (4.106)$$

где $\eta_{oi} = f(x_2)$.

Конечная же степень сухости

$$x_2 = x_{2s} + (h_s / r_2) (1 - \eta_{oi}). \quad (4.107)$$

§ 4.5. СМЕШЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

Смесь, состоящая из нескольких газообразных или жидких веществ, в реальных условиях получается их смешением одним из трех способов: в заданном объеме; в по-

токе; наполнением объема, содержащего один газ, потоком другого газа.

С целью упрощения выводов рассмотрим наиболее распространенный случай — адиабатное смешение двух реальных газов. Одновременное смешение трех и более газов может быть рассчитано с помощью расчетных формул для двух газов путем последовательного добавления нового компонента.

Все случаи смешения представляют собой необратимые процессы хотя бы потому, что для разделения смеси на ее составляющие обязательно требуется затрата работы. Как во всяком необратимом процессе, при смешении имеет место приращение энтропии ΔS_c системы и соответствующие потери работоспособности:

$$\Delta E_{пот} = T_0 \Delta S_c.$$

При смешении газов, имеющих различные давления и температуры, возникают дополнительные потери работоспособности от необратимого теплообмена между смешиваемыми газами и от неиспользования разности их давлений. Таким образом, увеличение энтропии при смешении происходит как в результате собственно смешения (диффузии) различных по своей природе газов или жидкостей, так и за счет выравнивания температур и давлений смешиваемых веществ.

Рассмотрим каждый способ смешения.

Смешение в заданном объеме. Пусть до смешения какой-то газ *I* в количестве G_1 кг с давлением p_1 и температурой T_1 занимает объем V_1 (рис. 4.18). Газ *II* в количестве G_2 занимает объем V_2 и обладает параметрами p_2 и T_2 . При снятии разделяющей перегородки каждый газ путем диффузии распространится на весь объем $V_{см}$, равный сумме $V_1 + V_2$.

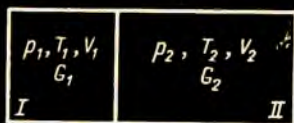
Согласно закону сохранения энергии, полученная смесь газов будет обладать внутренней энергией $U_{см}$, равной сумме внутренних энергий каждого газа:

$$U_{см} = U_1 + U_2,$$

или

$$G_1 u_1 + G_2 u_2 = (G_1 + G_2) u_{см}. \quad (4.108)$$

Никакой полезной работы при смешении не производится и не отдается. Кинетическая энергия в данном слу-



чае до и после смешения равна нулю. Потенциальная энергия также не меняется.

Расчет температуры смеси производится наиболее просто при смешении газов, теплоемкость которых не зависит от давления. Обозначим среднее значение теплоемкости газа *I* в интервале температур от t_1 до $t_{см}$ через c_{v_1} , а газа *II* в интервале температур от t_2 до $t_{см}$ через c_{v_2} . Учитывая, что алгебраическая сумма изменений внутренних энергий смешиваемых газов равна нулю, можно записать

$$G_1 c_{v_1} (t_{см} - t_1) = G_2 c_{v_2} (t_2 - t_{см}),$$

откуда

$$t_{см} = (G_1 c_{v_1} t_1 + G_2 c_{v_2} t_2) / (G_1 c_{v_1} + G_2 c_{v_2});$$

или

$$t_{см} = (g_1 c_{v_1} t_1 + g_2 c_{v_2} t_2) / (g_1 c_{v_1} + g_2 c_{v_2}), \quad (4.109)$$

где g_1 и g_2 — относительные массы смешиваемых газов.

Давление смеси идеальных газов найдется как сумма парциальных давлений газов, входящих в смесь:

$$p_{см} = \sum p'_i = p'_1 + p'_2. \quad (4.110)$$

Здесь парциальные давления p'_1 и p'_2 определяют с помощью уравнения Клапейрона:

$$p'_1 = G_1 [R_1 T_{см} / (V_1 + V_2)];$$

$$p'_2 = G_2 [R_2 T_{см} / (V_1 + V_2)],$$

а так как

$$G_1 R_1 = p_1 V_1 / T_1 \text{ и } G_2 R_2 = p_2 V_2 / T_2,$$

то

$$p_{cm} = p_1 [V_1 / (V_1 + V_2)] (T_{cm} / T_1) + \\ + p_2 [V_2 / (V_1 + V_2)] (T_{cm} / T_2). \quad (4.111)$$

Из (4.111) следует, что если газы перед смешением имеют одинаковые температуры и давления, то и смесь газов будет иметь те же температуру и давление. Давление смеси реальных газов определяют по методике, описанной в гл. 3, с помощью формул (3.52).

Приращение энтропии ΔS_c системы от необратимого смешения находят по разности сумм энтропий газов, входящих в смесь, после смешения и исходных компонентов до смешения:

$$\Delta S_c = S_c - (G_1 s_1 + G_2 s_2). \quad (4.112)$$

Для смеси идеальных газов согласно (3.32) при смешении двух газов

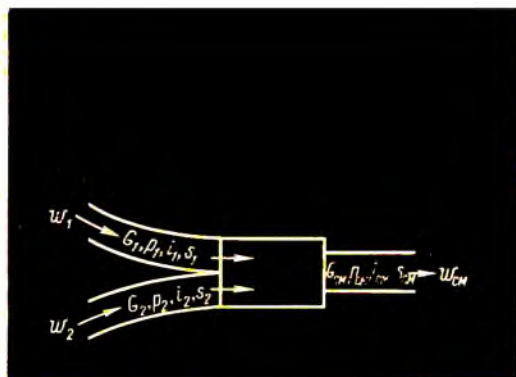
$$\Delta S_c = G_{cm} [(g_1 c_{p1} + g_2 c_{p2}) \ln T_{cm} - (g_1 R_1 + g_2 R_2) \ln p_{cm}] - \\ - [G_1 (c_{p1} \ln T_1 - R \ln p_1) + G_2 (c_{p2} \ln T_2 - R \ln p_2)] - \\ - G_{cm} (R_1 g_1 \ln r_1 + R_2 g_2 \ln r_2). \quad (4.113)$$

Из этого уравнения видно, что если смешиваемые газы до смешения имели те же температуру и давления, что и смесь ($T_1 = T_2 = T_{cm}$ и $p_1 = p_2 = p_{cm}$), то приращение энтропии ΔS_c от смешения останется также положительной величиной:

$$\Delta S_c = G_{cm} \sum_{j=1}^n g_j R_j \ln r_j. \quad (4.114)$$

Вместе с тем в случае смешения двух порций того же самого газа (когда $r_j = 1$) при одинаковых давлениях и температурах приращение энтропии системы $\Delta S_c = 0$.

Смешение в потоке. Схема смешения различных газов в потоке представлена на рис. 4.19. Пусть в единицу времени по первому трубопроводу в камеру смешения поступает G_1 кг первого газа с параметрами p_1 , i_1 , s_1 и скоростью ω_1 , а по второму трубопроводу — G_2 кг второго газа с параметрами p_2 , i_2 , t_2 и скоростью ω_2 . Из камеры сме-



шения в единицу времени вытекает $(G_1 + G_2) = G_{см}$ кг газа с параметрами $p_{см}$, $i_{см}$, $t_{см}$ и скоростью $w_{см}$.

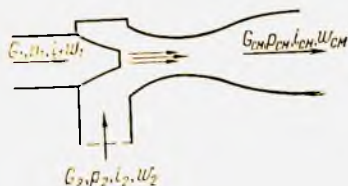
Если полезная внешняя работа равна нулю и теплообмен отсутствует, то уравнение баланса энергии примет вид

$$\left. \begin{aligned} G_1(i_1 + w_1^2/2) + G_2(i_2 + w_2^2/2) &= (G_1 + G_2)(i_{см} + w_{см}^2/2); \\ g_1(i_1 + w_1^2/2) + g_2(i_2 + w_2^2/2) &= i_{см} + w_{см}^2/2. \end{aligned} \right\} (4.115)$$

Во многих случаях смешения в потоках скорости w_1 , w_2 и $w_{см}$ подбирают примерно одинаковыми и к тому же относительно небольшими, что позволяет не учитывать изменение кинетической энергии газов. При этом

$$g_1 i_1 + g_2 i_2 = i_{см}. \quad (4.116)$$

Полученные уравнения (4.115) и (4.116) позволяют при заданном давлении $p_{см}$ определить все прочие параметры смеси. Для этого надо воспользоваться таблицами термодинамических свойств смеси, по которым определяют $T_{см} = f(p_{см}, i_{см})$, $s_{см} = f(p_{см}, i_{см})$ и другие параметры. При этом надо иметь в виду, что в общем случае давление смеси может быть как больше, так и меньше давления каждого газа. Иначе говоря, могут быть такие случаи, когда $p_1 > p_{см} > p_2$; $p_1 > p_{см} < p_2$; $p_1 < p_{см} < p_2$ и т. д. Все зависит от величин скорости на входе и выходе из камеры смешения.



Примером смешения газов различных давлений служит эжектор, схема которого приведена на рис. 4.20. Принцип его работы заключается в том, что газ или пар с параметрами p_1 , i_1 , сначала проходит через сопло, в котором резко возрастает его скорость и падает давление до величины, равной или меньшей давления p_2 газа. Струя первого газа в камере смешения захватывает частицы второго газа и направляется в диффузор, где скорость падает до величины $w_{см}$, а давление смеси возрастает до $p_{см} > p_2$.

Реальные процессы (с трением) в таком эжекторе при смешении одинаковых газов приведены на рис. 4.21 в i — s -диаграмме. Здесь точки 1 и 2 указывают состояние газов до смешения. Точка a — состояние первого газа после истечения в сопле (давление p_a в результате сопротивления в камере смешения выбирают несколько меньшим p_2). Точка b — состояние смеси в камере смешения перед входом в диффузор, а точка d — после диффузора.

Если принять $w_1 = w_2 = w_{см}$, то расчет смешения в этом случае сведется к решению двух уравнений:

уравнения баланса энергии

$$g_1 i_1 + g_2 i_2 = i_{см}, \quad (4.117)$$

уравнения баланса действительной работы

$$g_1 (i_1 - i_a - \Delta h_{др}) = i_a - i_b, \quad (4.118)$$

где $\Delta h_{др}$ — потеря действительного перепада первого газа на его дросселирование в камере смешения, соответствующая разности давлений $p_2 - p_a$.

Действительное значение энтропии смеси (в точке d) находят через значение энтропий в точке b и ее приращение в процессе сжатия (в диффузоре), энтропию смеси в точке b — по величине давления p_2 и энтальпии i_b смеси:



4.21

$$i_b = g_1(i_a + \Delta h_{\text{лр}}) + g_2 i_2. \quad (4.119)$$

Наиболее просто определяют параметры смеси при смешении в потоке идеальных газов.

Принимая c_p независимым от температуры, можно записать

$$i = c_p t + i_0.$$

При этом уравнение (4.117) примет вид

$$g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2 = (g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2}) t_{\text{см}},$$

откуда

$$t_{\text{см}} = \frac{g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2}{g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2}}. \quad (4.120)$$

Как уже было показано, при смешении различных газов

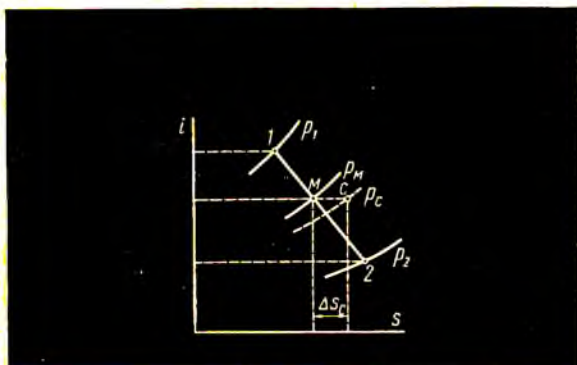
$$s_{\text{см}} > g_1 s_1 + g_2 s_2;$$

$$i_{\text{см}} = g_1 i_1 + g_2 i_2.$$

Из этих двух уравнений находим

$$[(i_{\text{см}} - i_1)/(s_{\text{см}} - s_1)] < [(i_2 - i_1)/(s_2 - s_1)]. \quad (4.121)$$

При обратимом смешении двух одинаковых газов, т. е. когда $s_{\text{см}} = g_1 s_1 + g_2 s_2$, неравенство (4.121) становится равенством



4.22

$$[(i_{cm} - i_1)/(i_2 - i_1)] = [(s_{cm} - s_1)/(s_2 - s_1)],$$

представляющим собой уравнение прямой линии 12 в координатах (рис. 4.22). Здесь точка 1 изображает состояние первого потока, точка 2 — состояние второго потока. Так как

$$g_1 = (i_{cm} - i_2)/(i_1 - i_2) \text{ и } g_2 = (i_1 - i_{cm})/(i_1 - i_2),$$

то

$$g_1/g_2 = (i_{cm} - i_2)/(i_1 - i_{cm}).$$

Следовательно, точка M, определяющая состояние смеси при обратимом смешении, лежит на прямой 12 смешения и делит ее на части, обратно пропорциональные массовым (весовым) долям смешивающихся потоков, т. е.

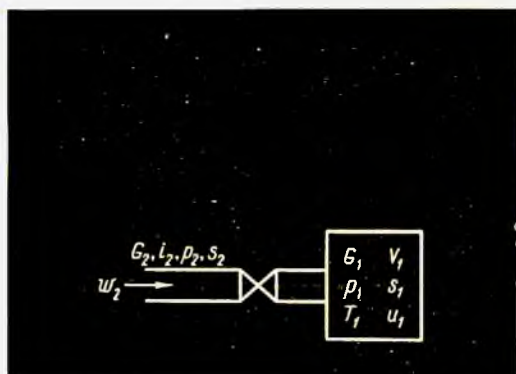
$$\text{отрезок } 1M/\text{отрезок } M2 = g_2/g_1.$$

Этот результат называют *правилом рычага*.

При необратимом смешении одинаковых газов, в том числе имеющих различные температуры, точка состояния смеси (точка c) имеет ту же энтальпию, что и точка M, но $s_{cm} > s_M$. Давление смеси p_{cm} , как это видно из рисунка, окажется меньшим, чем в точке M.

Разность $S_{cm} - S_M = \Delta S_c$ представляет собой приращение энтропии от необратимости смешения. Соответственно потеря работоспособности $\Delta E_{х.пот} = T_0 \Delta S_c$.

Смешение двух газов путем наполнения объема, в котором находится один газ, потоком другого газа. Пусть в



4.23

объеме V_1 (рис. 4.23) имеется G_1 кг какого-либо газа с параметрами p_1, u_1, s_1 . Откроем вентиль и дадим возможность второму газу, имеющему параметры p_2, i_2, s_2 , поступать из сети в этот объем. После подачи G_2 кг второго газа закроем вентиль. Теперь в сосуде окажется $G_1 + G_2$ кг смеси газов с параметрами $p_{см} \leq p_2, T_{см}, s_{см}$. Очевидно, что $p_{см} > p_1$ и $T_{см} \neq T_1$. Поскольку процесс смешения является необратимым (так как, кроме всего прочего, еще имеет место дросселирование второго газа в вентиле), то произойдет приращение энтропии системы, т. е.

$$s_c > g_1 s_1 + g_2 s_2.$$

Уравнение баланса энергии в рассматриваемом случае

$$g_1 u_1 + g_2 (i_2 + w_2^2/2) = u_{см}. \quad (4.122)$$

Это объясняется тем, что полную энергию газа, находящегося в замкнутом сосуде, определяют его внутренней энергией, а в потоке — энтальпией i и кинетической энергией $w^2/2$. Зная $p_{см}, u_{см}$ и $v_{см} = V/(G_1 + G_2)$, с помощью таблиц термодинамических свойств полученной смеси можно определить значение ее температуры $T_{см}$ и энтропии $s_{см}$. Приращение энтропии системы от необратимости смешения, как и во всех прочих случаях,

$$\Delta S_c = G_{см} s_{см} - \sum G_i s_i.$$

а потери работоспособности

$$\Delta E_{\text{х.пот}} = T_0 \Delta S_c.$$

Температура смеси идеальных газов с учетом того, что $u = c_v t$ и $i = c_p t$, в данном случае

$$t_{\text{см}} = [g_1 c_{v1} t_1 + g_2 (c_{p2} t_2 + w_2^2/2)] / (g_1 c_{v1} + g_2 c_{v2}). \quad (4.123)$$

Сравнивая формулу (4.111) с (4.102) и (4.109), можно заметить, что в последнем случае смешения температура смеси окажется более высокой, чем в предыдущих двух случаях. Так, действительно, если смешивать два идеальных газа одинаковой температуры первыми двумя способами, температура смеси будет равной температурам газов до смешения. Если же смешивать газ третьим способом, т. е. путем наполнения имеющегося сосуда газом из трубопровода, температура смеси окажется больше температуры этих газов до смешения.

ИСТЕЧЕНИЕ И ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

§ 5.1. ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ИСТЕЧЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ

Рассмотрим установившийся поток вещества в каком-либо канале (трубе), схема которого изображена на рис. 5.1. В общем случае — канал переменного сечения; по длине канала все параметры состояния вещества и скорость течения меняются. Однако в каждом сечении канала все параметры газа и скорость его течения по времени остаются постоянными (что является условием установившегося потока). Рассматриваемый поток отвечает условиям сплошности течения, т. е. протекающий газ или пар занимает полностью всю площадь поперечного сечения канала и подчиняется уравнению

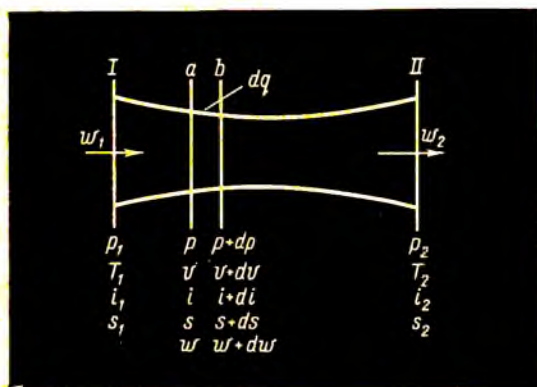
$$Gv = Fw, \quad (5.1)$$

где G — расход газа в рассматриваемом сечении, кг/с; v — удельный объем газа, м³/кг; F — площадь поперечного сечения м²; w — скорость течения, м/с.

Для установившегося потока расход G по длине потока не меняется. При этом уравнение (5.1) в дифференциальной форме примет вид

$$\left. \begin{aligned} Gdv &= Fdw + w dF; \\ dv/v &= dw/w + dF/F. \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

Отсюда следует, что приращение скорости dw/w течения является функцией не только изменения сечения канала, как это имеет место при течении несжимаемых



5.1

жидкостей, но и приращения объема вытекающего газа или пара.

Запишем теперь уравнение первого закона термодинамики для рассматриваемого потока 1 кг вещества, параметры которого в рассматриваемом сечении канала следующие: давление p , удельный объем v , энтальпия i , энтропия s , скорость течения w . При неизменной потенциальной энергии уравнение первого закона термодинамики имеет вид

$$dq_{\text{под}} = di - v dp - dl_{\text{тр}}, \quad (5.3)$$

а также

$$dq_{\text{под}} = di + d(w^2/2) = di + w dw, \quad (5.4)$$

где $dq_{\text{под}}$ — подводимое (или отводимое) тепло на рассматриваемом элементарном участке; $dl_{\text{тр}}$ — работа трения, равная теплоте трения $dq_{\text{тр}}$.

Приравнявая правые части уравнения (5.3) и (5.4), получим зависимость скорости w потока от изменения параметров состояния вещества:

$$w dw = -v dp - dl_{\text{тр}},$$

откуда

$$d w / w = -(v / w^2) dp - dl_{\text{тр}} / w^2. \quad (5.5)$$

Из (5.5) следует, что относительный прирост скорости течения зависит от ее абсолютного значения. Чем больше скорость w течения, тем меньше ее относительный рост при том же падении давления — dp . При низких давлениях, когда удельный объем v оказывается большим, от-

носительный рост скорости увеличивается. Подставляя полученное значение $d\omega/\omega$ из (5.5) в уравнение (5.2), находим

$$dF/F = dv/v + (vdp + dl_{\text{тр}})/\omega^2. \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) показывает, что при противоположных знаках величин dp и dv в зависимости от значения скорости ω отношение dF/F может быть как положительным, так и отрицательным. При $dF/F=0$, т. е. в цилиндрической части канала, скорость должна иметь какое-то определенное значение.

Найдем величину этой скорости для обратимого адиабатного истечения в цилиндрическом канале, т. е. при условии, что $dq_{\text{под}}=0$, $dl_{\text{тр}}=0$, $dF/F=0$ и $s=\text{const}$. При этом формула (5.6) примет вид

$$dv/v + vdp/\omega^2 = 0.$$

С учетом того, что процесс проходит при $s=\text{const}$, это уравнение следует записать в форме

$$(\partial v/\partial p)_s + v^2/\omega^2 = 0,$$

откуда

$$\omega = \sqrt{-v^2(\partial p/\partial v)_s} = a, \quad (5.7)$$

где a — скорость звука в данной среде.

Следовательно, при изоэнтропном истечении в цилиндрическом канале достигается скорость, равная соответствующей скорости звука. Поскольку величина скорости звука, достигаемой в каком-то сечении канала, зависит от параметров газа и по длине канала меняется, ее называют *местной скоростью звука*.

При наличии трения, как это видно из (5.6) (поскольку $dl_{\text{тр}} > 0$), равенство скорости течения местной скорости звука достигается только при $dF/F > 0$. В этом случае в цилиндрической части канала скорость течения будет обязательно меньше скорости звука.

Приведенные выше общие зависимости справедливы как для случая, когда скорость газа возрастает ($d\omega > 0$), так и когда уменьшается ($d\omega < 0$).

В случае $d\omega > 0$ процесс называют *истечением*, а канал, в котором осуществляется этот процесс, — *соплом*. Канал, в котором течет газ с уменьшением его скорости и повышением давления ($d\omega < 0$, $dp > 0$), называют *диффузором*.

При адиабатном истечении в сопле имеет место падение давления ($dp < 0$). Поскольку при уменьшении давления газа или пара его объем всегда растет, то при истечении объем газа возрастает, а при торможении газа в диффузоре — уменьшается. Указанные зависимости могут нарушаться подводом или отводом тепла или работы на пути процессов течения газа.

Так, при наличии подвода тепла, когда состояние газа в процессе течения подчиняется уравнению политропы $p v^n = \text{const}$,

$$n(dv/v) + dp/p = 0,$$

откуда

$$dv/v = -dp/(np).$$

При этом уравнение (5.7) примет вид

$$-dp/(np) + vdw/w^2 = 0,$$

или

$$-[1/(np) - v/w^2] dp = 0.$$

А так как $dp < 0$, то

$$[1/(np) - v/w^2] = 0,$$

откуда

$$w = \sqrt{npv}. \quad (5.8)$$

Из курса физики известно, что для идеального газа скорость звука

$$a = \sqrt{kpv} = \sqrt{kRT}. \quad (5.9)$$

Следовательно, только при $n=k$, т. е. только при обратимом адиабатном течении газа, в цилиндрической трубе достигается скорость звука. При подводе тепла ($dq_{\text{под}} > 0$) всегда $n < k$, а достигаемая скорость w окажется меньше a . Наоборот, при охлаждении газа, когда $dq_{\text{под}} < 0$, $n > k$ и достигаемая в цилиндрической трубе скорость станет больше скорости звука. Сопло с подводом тепла называют *тепловым соплом*. Аналогичное явление имеет место и в диффузоре.

Температура адиабатного торможения. При адиабатном течении газа или пара в канале и отсутствии подвода какой-либо энергии извне для двух произвольных точек процесса

$$i_1 + w_1^2/2 = i_2 + w_2^2/2.$$

Следовательно, для всего потока справедливо

$$i + w^2/2 = \text{const.}$$

Считая, как для идеального газа, $i = c_p t$, получим

$$t + w^2/(2c_p) = \text{const.}$$

При полном торможении газа, когда w упадет до нуля, его температура должна возрасти до значения

$$t_{\text{тор}} = t + w^2/(2c_p). \quad (5.10)$$

Поскольку всегда $w > 0$, то и $t_{\text{тор}} > t$. Достигаемую при этом температуру $t_{\text{тор}}$ называют *температурой адиабатного торможения*.

При расчетах температуры торможения реальных газов следует определять теплоемкость c_p , как среднюю в интервале температур $t_{\text{тор}}$ и t .

Для аэродинамических расчетов летательных аппаратов, находящихся при сверхзвуковых скоростях, т. е. при $w/a = M > 1$, формулу (5.10) преобразуют в функции числа M . При этом допускают справедливость для воздушной среды известных зависимостей идеального газа:

$$c_p = R(k/(k-1)), \quad a = \sqrt{kRT}. \quad (5.11)$$

В этих условиях получают

$$T_{\text{тор}} = T \{1 + [(k-1)/2] M^2\}.$$

Отсюда становится очевидным значительное повышение температуры потока при его торможении, особенно при сверхзвуковых скоростях ($M > 1$). Приведенные зависимости должны учитываться при измерении температуры газа или пара, находящегося в потоке, неподвижным термометром. Ибо всякий неподвижный измерительный прибор, помещенный в поток, всегда покажет температуру, близкую к температуре адиабатного торможения, а не истинную температуру газа (пара).

Расчет скорости потока на выходе из сопла. Приведенные ранее зависимости между параметрами газа или пара, скоростью истечения и характером изменения сечения канала по длине сопла (диффузора) показывают, что в разных условиях величина dF/F должна быть раз-

личной. Несоблюдение этого условия может привести к нарушению потока, потерям скорости и другим нежелательным последствиям.

В тех же случаях, когда форма канала полностью соответствует условиям течения, величина скорости течения может быть определена по уравнению первого закона термодинамики. Так, из уравнения (5.4) имеем

$$d(w^2/2) = -di + dq_{\text{под}};$$

или

$$(w_2^2 - w_1^2)/2 = i_1 - i_2 + q_{\text{под}},$$

откуда для всех реальных газов и паров

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2 + q_{\text{под}}) + w_1^2}. \quad (5.12)$$

Для адиабатного течения при $q_{\text{под}} = 0$ и $w_1 = 0$

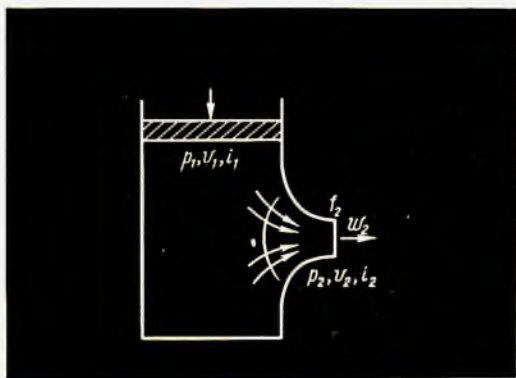
$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)}. \quad (5.13)$$

Уравнения (5.12) и (5.13), основанные на законе сохранения и превращения энергии, являются справедливыми как для обратимых, так и необратимых процессов с трением и без трения.

Вся трудность пользования этими простыми уравнениями заключается в необходимости каким-либо путем определить конечное состояние i_2 газа или пара на выходе из трубы. Сложность заключается в том, что параметры этого состояния (i_2 , p_2) зависят, кроме всего прочего, от профиля канала (т. е. будет ли канал по своей длине суживаться, расширяться или его сечение останется неизменным). Характер этой зависимости проще всего рассмотреть на примере истечения идеального газа.

§ 5.2. ИСТЕЧЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Адиабатное истечение через суживающееся сопло. Рассмотрим процесс установившегося адиабатного истечения идеального газа через суживающееся сопло при условии, что силы трения отсутствуют. Пусть из сосуда достаточно большой емкости (рис. 5.2) вытесняется газ, параметры которого p_1 , v_1 , i_1 поддерживаются постоянными. После истечения из сопла скорость газа достигает значения w_2 , а давление газа становится равным p_2 при давлении окружающей среды p_0 , тогда $p_1 > p_2$ и $p_2 \geq p_0$.



Техническая работа процесса равна только приращению кинетической энергии газа, т. е.

$$\left. \begin{aligned} dl_{\text{тех}} &= d(w^2/2) = -v dp; \\ l_{\text{тех}} &= (w_2^2 - w_1^2)/2. \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

Как было показано в гл. 4, техническая работа адиабатного процесса идеального газа в потоке

$$l_{\text{тех}} = [k/(k-1)] p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k}]. \quad (5.15)$$

Приравнявая между собой уравнения (5.14) и (5.15) при $w_1 = 0$, получим скорость (м/с)

$$w_2 = \sqrt{[2k/(k-1)] p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{(k-1)/k}]}. \quad (5.16)$$

Секундный расход (кг/с) газа определяют из уравнения сплошности течения

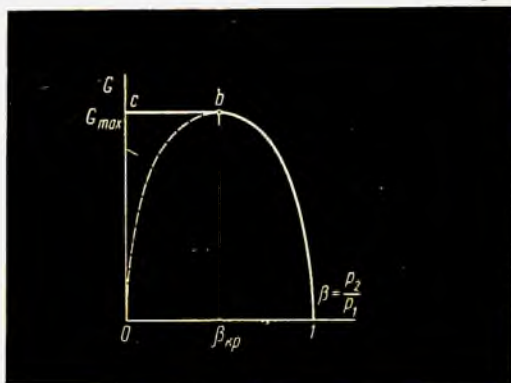
$$G = F_2 w_2 / v_2. \quad (5.17)$$

Удельный объем газа на выходе из сопла найдем с помощью уравнения адиабаты

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k,$$

откуда

$$1/v_2 = (1/v_1) [(p_2/p_1)^{1/k}].$$



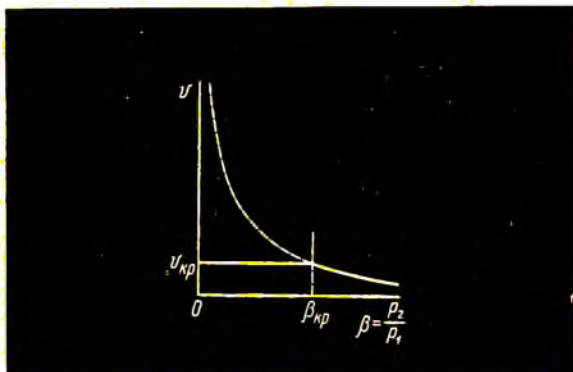
Подставляя в уравнение (5.17) значение скорости w из (5.16) и $1/v_2$ из приведенного выражения, после преобразования получим

$$G = F_2 \sqrt{[2k/(k-1)](p_1/v_1)[(p_2/p_1)^{2/k} - (p_2/p_1)^{(k+1)/k}]}. \quad (5.18)$$

Максимальный расход, критическая скорость. Из уравнения расхода (5.18) следует, что при постоянной величине площади F_2 выходного сечения секундный расход G газа зависит от физических свойств газа, его начальных параметров и давления p_2 на выходе из сопла. При понижении давления p_2 расход G газа и скорость w_2 истечения увеличиваются.

Зависимость расхода G от p_2 по формуле (5.18) показана на рис. 5.3. Как видно из рисунка и анализа уравнения (5.18), расход становится равным нулю дважды: при $p_2 = p_1$, когда $p_2/p_1 = \beta = 1$, и при $p_2 = 0$, когда $\beta = 0$. Между этими граничными значениями β расход G всегда больше нуля, а при каком-то определенном его значении должен принимать максимальную величину. В точке максимума производная расхода G по β превращается в нуль. Так как в уравнении (5.18) переменным является только выражение в квадратных скобках, которое обозначим через $\Omega = (\beta^{2/k} - \beta^{(k+1)/k})$, то, приравнявая производную $d\Omega/d\beta$ к нулю, найдем

$$(2/k)\beta^{2/k-1} - [(k-1)/k]\beta^{1/k} = 0.$$



Отсюда получим критическое отношение давления $\beta_{кр} = p_{2кр}/p_1$, при котором расход достигает максимума:

$$\beta_{кр} = [2/(k+1)]^{k/(k-1)}. \quad (5.19)$$

Подставляя сюда значение k , получим, например, для двухатомного газа $\beta_{кр} = 0,528$.

Давление p_2 , при котором достигается максимальный расход, называют *критическим*:

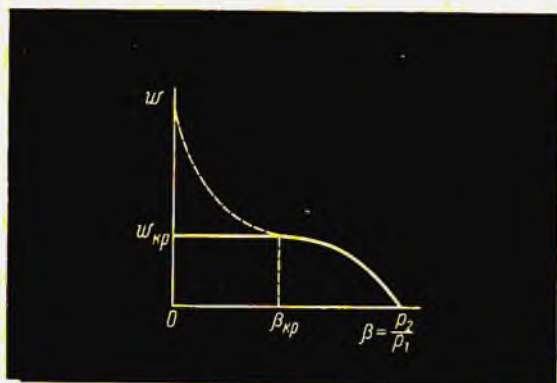
$$p_{кр} = \beta_{кр} p_1. \quad (5.20)$$

Если $p_2 > p_{кр}$, то при этом всегда $p_2 = p_0$. В момент достижения газом критического давления $p_{кр}$ наступает кризис течения, при котором в суживающемся сопле скорость и расход становятся максимальными. Дальнейшее понижение давления p_0 среды не приводит к понижению давления p_2 , которое продолжает оставаться равным $p_{кр}$. Не меняется и расход газа $G = G_{кр}$. В результате этого левая ветвь кривой $1b0$ на рис. 5.3 в действительности пойдет по горизонтали bc , а не по параболе $b0$.

Аналогичное явление происходит с изменением удельного объема (рис. 5.4) и скорости w течения (рис. 5.5).

При достижении в выходном сечении сопла давления, равного критическому, дальнейшее снижение p_0 не приводит к росту скорости w в устье сопла, она остается равной $w_{кр}$.

Значение всех параметров идеального газа при критическом давлении, также называемых критическими, мож-



но определить следующим путем. В уравнении адиабаты

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k} = (v_1/v_2)^{k-1}$$

заменяем p_2 на $p_{кр}$ и T_2 на $T_{кр}$, тогда с учетом (5.19) получим

$$T_{кр} = [2/(k+1)] T_1. \quad (5.21)$$

Соответственно

$$v_{кр} = v_1 [2/(k+1)]^{1/(1-k)}. \quad (5.22)$$

Максимальный расход газа находят из уравнения (5.18) после подстановки в него вместо p_2/p_1 величины $\beta_{кр} = [2/(k+1)]^{k/(k-1)}$:

$$G_{\max} = F_2 \times$$

$$\times \sqrt{[2k/(k-1)](p_1/v_1) [2/(k+1)]^{2/(k-1)} - [2/(k+1)]^{(k+1)/(k-1)}}$$

откуда

$$G_{\max} = F_2 \psi \sqrt{p_1/v_1},$$

где

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt{[2k/(k-1)] \{ [2/(k+1)]^{2/(k-1)} - [2/(k+1)]^{(k+1)/(k-1)} \}} = \\ &= \text{const.} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Значение критической скорости истечения определяют аналогично из уравнения (5.16):

$$\left. \begin{aligned} w_{кр} &= \sqrt{[2k/(k+1)] p_1 v_1}; \\ w_{кр} &= \sqrt{[2k/(k+1)] RT_1}. \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

Нетрудно показать, что критическая скорость истечения газа из цилиндрического сопла в точности равна местной скорости a звука, определяемой формулой (5.9). Для этого в (5.24) подставим значения p_1 и v_1 , выраженные через $p_{кр}$ и $v_{кр}$:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{кр} [(k+1)/k]^{2/(k+1)}, \\ v_1 &= v_{кр} [2/(k+1)]^{1/(k-1)}. \end{aligned}$$

При этом формула (5.24) примет вид

$$w_{кр} = \sqrt{k p_{кр} v_{кр}}. \quad (5.25)$$

Сравнивая полученную формулу с формулой скорости звука в идеальном газе, находим, что $w_{кр}$ равно скорости звука при критических параметрах текущего газа.

Следовательно, максимальная скорость истечения, которая может быть достигнута в цилиндрическом сопле, равна местной скорости звука данного газа. Физически это объясняется тем, что понижение давления любого газа распространяется во все стороны со скоростью, равной местной скорости a звука. В цилиндрическом канале до тех пор, пока скорость течения меньше a , понижение давления вдоль струи газа передается со скоростью $a - w$. При $w = a$ снижение давления по струе передаться не может, и давление в устье остается равным $p_{кр}$ независимо от того, что давление среды, куда вытекает из сопла газ, станет значительно меньшим $p_{кр}$. Дальнейшее снижение давления газа вдоль канала и соответствующее увеличение его скорости могут произойти в том случае, если газ получит возможность расширяться в стороны при увеличении сечения канала. При этом p_2 станет меньше $p_{кр}$, а скорость возрастет: $w > w_{кр}$.

Продольный профиль канала. Зависимость между изменением площади поперечного сечения сопла, скоростью течения и изменением параметров газа в общем виде определяется уравнением (5.6). Применим это уравнение для рассматриваемого случая адиабатного истечения идеального газа. При $dl_{тр} = 0$ уравнение (5.6) примет вид

$$dF/F = dv/v + v dw/w^2. \quad (5.26)$$

Из уравнения адиабаты $pv^k = \text{const}$

$$dv/v = -dp/kp.$$

Подставим значение dv/v в (5.26), тогда

$$dF/F = [(kpv - w^2)/(kw^2)](dp/p).$$

Заменяя здесь произведение kpv , равное согласно (5.9) квадрату скорости звука, получим

$$dF/F = [(a^2 - w^2)/(kw^2)](dp/p). \quad (5.27)$$

Отношение действительной скорости течения газа к скорости звука в данных условиях называют *числом Маха*:

$$M = w/a.$$

При этом уравнение (5.27) принимает вид

$$-kM^2(dF/F) = (M^2 - 1)(dp/p). \quad (5.28)$$

Из (5.4) при отсутствии трения следует, что

$$wdw = -vdp.$$

Кроме того, из (5.9) имеем $a^2 = kpv$.

Беря соотношение этих зависимостей, находим

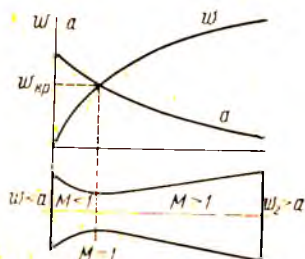
$$dp/p = -kM^2(dw/w). \quad (5.29)$$

Из совместного рассмотрения (5.28) и (5.29) получим

$$dF/F = (M^2 - 1)(dw/w). \quad (5.30)$$

Уравнения (5.27) и (5.30) называют *уравнениями профиля канала*. Они показывают, что при дозвуковых скоростях обратимого течения ($M < 1$) идеальный газ ведет себя подобно жидкости, где увеличение скорости течения ($dw > 0$) вызывает уменьшение сечения канала ($dF < 0$). Если скорость течения больше критической ($M > 1$), то сечение канала при возрастании скорости должно увеличиваться ($dF > 0$). В том месте канала, где достигается критическая скорость ($M = 1$), должно быть $dF = 0$.

Следовательно, в случае нарастания скорости течения от $\omega_1 < \omega_{кр}$ до сверхзвуковой его сечение по длине канала сначала должно уменьшаться от F_1 до $F_{\min}$, а затем расширяться до величины выходного сечения F_2 .



На рис. 5.6 показаны изменение скорости w и местной звуковой скорости a по длине канала, а также формы канала, соответствующей уравнению (5.30). Такой канал называют *соплом Лавала*. В самом узком сечении сопла Лавала, где $dF=0$, достигается равенство действительной скорости w течения и местной скорости a звука (также меняющейся по длине канала).

Полученные уравнения течения справедливы и для диффузора, для которого $dw < 0$ и $dp > 0$. Из уравнения (5.30) для диффузора получим:

$$dF > 0 \text{ при } M < 1;$$

$$dF = 0 \text{ при } M = 1;$$

$$dF < 0 \text{ при } M > 1,$$

т. е. при входе в диффузор газа со скоростью, меньше звуковой, канал должен расширяться. В случае сверхзвуковой входной скорости канал вначале сужается, затем, достигнув $F_{\min}$, расширяется. Следовательно, для сверхзвуковой скорости форма диффузора должна быть подобной соплу Лавала.

Общие условия перехода к сверхзвуковой скорости. Уравнения (5.27) и (5.30) устанавливают условия перехода к сверхзвуковой скорости посредством «геометрического» воздействия на поток. Канал вначале суживается, но, для того чтобы перейти к сверхзвуковой скорости, его нужно расширять. Иначе говоря, для перехода к сверхзвуковой скорости нужно геометрическое воздействие «обратить». Однако геометрическое воздействие не

ющим переход к сверхзвуковой скорости. Подобным же свойством обладают «тепловое», «механическое», «расходное» и другие воздействия, подчиняющиеся принципу обращения воздействия. Этот принцип, сформулированный Л. А. Вулисом, гласит: «Любым внешним воздействием (геометрическим, расходным, тепловым и механическим) можно вызвать ускорение потока. Однако для непрерывного перехода через скорость звука необходимо воздействие обратить (знак его изменить на обратный)».

Математическое выражение принципа воздействия, полученное из уравнений термодинамики и уравнений движения для идеального газа, имеет вид

$$(M^2 - 1)(d\omega/\omega) = dF/F - dl_{\text{под}}/a^2 - [(k-1)/a^2] dq_{\text{под}} - (k/a^2) dl_{\text{тр}}, \quad (5.31)$$

где $dl_{\text{под}}$ — энергия, подведенная в форме работы; $dq_{\text{под}}$ — подводимое тепло; $dl_{\text{тр}}$ — работа трения.

Каждый из членов правой части уравнения представляет собой элементарное воздействие на скорость потока — геометрическое, механическое, тепловое и воздействие трением.

При обратимом адиабатном течении, для которого $dl_{\text{под}}=0$, $dq_{\text{под}}=0$ и $dl_{\text{тр}}=0$, уравнение (5.31) превращается в (5.30).

В случае обратимого движения газа в цилиндрической трубе ($dF=0$, $dl_{\text{под}}=0$, $dl_{\text{тр}}=0$) и тепловом воздействии ($dq_{\text{под}} \neq 0$) уравнение (5.31) примет вид

$$(M^2 - 1)(d\omega/\omega) = [(k-1)/a^2] dq_{\text{под}}, \quad (5.32)$$

откуда для случая истечения из сопла ($d\omega > 0$, $dp < 0$):

$$dq_{\text{под}} > 0 \text{ при } M < 1;$$

$$dq_{\text{под}} = 0 \text{ при } M = 1;$$

$$dq_{\text{под}} < 0 \text{ при } M > 1.$$

Для процесса в диффузоре ($d\omega < 0$, $dp > 0$):

$$dq_{\text{под}} < 0 \text{ при } M < 1;$$

$$dq_{\text{под}} = 0 \text{ при } M = 1;$$

$$dq_{\text{под}} > 0 \text{ при } M > 1.$$

При истечении газа по какому-то каналу газ может обмениваться с окружающими телами технической работой, например, вращая лопадки турбины. В том случае, когда все прочие воздействия равны нулю ($dF=0$, $dq_{\text{под}}=0$, $dl_{\text{тр}}=0$), уравнение (5.31) примет вид

$$(M^2 - 1)(d\omega/\omega) = -dl_{\text{под}}/a^2. \quad (5.33)$$

Отсюда для ускоренного движения ($d\omega > 0$):

$$dl_{\text{под}} > 0 \text{ при } M < 1;$$

$$dl_{\text{под}} = 0 \text{ при } M = 1;$$

$$dl_{\text{под}} < 0 \text{ при } M > 1.$$

Изложенное показывает, что в рассматриваемом случае для перехода через скорость звука следует изменить знак воздействия работы, т. е. если при дозвуковом движении газ должен производить положительную работу, то при сверхзвуковом работа должна совершаться над газом (вращать лопадки от постороннего источника, создавая механическое ускорение газа).

Цилиндрическую трубу, в которой может осуществляться знакопеременная техническая работа с целью перехода через звуковую скорость, называют *механическим соплом*.

Можно осуществить переход через звуковую скорость и путем изменения расхода по длине канала — сначала его увеличивая, а затем уменьшая. Подобное сопло называют *расходным*.

При одновременном действии различных факторов переход скорости течения газа в канале через критическую возможен только при перемене знака суммарного воздействия.

Истечение с трением. Рассмотрим истечение через цилиндрическое сопло при $dl_{\text{под}}=0$ и $dq_{\text{под}}=0$. В этом случае уравнение (5.31) примет вид

$$(M^2 - 1)(d\omega/\omega) = -(k/a^2)dl_{\text{тр}}. \quad (5.34)$$

Так как всегда $dl_{\text{тр}} > 0$, то при дозвуковом течении критическая скорость не будет достигнута. Переход через критическую скорость также невозможен, поскольку нельзя изменить знак работы трения. Условие достижения критической скорости в сопле Лавала найдем для случая истечения с трением при $dF \neq 0$. При этом урав-

нение (5.34) имеет вид

$$(M^2 - 1)(d\omega/\omega) = dF/F - (k/a^2)dl_{\text{тр}}. \quad (5.35)$$

Из этого уравнения следует, что $M > 1$ можно получить только при

$$dF/F > (k/a^2)dl_{\text{тр}}.$$

Условием достижения скорости звука ($M=1$) будет

$$dF/F = (k/a^2)dl_{\text{тр}} > 0.$$

Следовательно, в самом узком сечении сопла Лавала при наличии трения критическая скорость не достигается, а переносится в ту часть сопла, в которой при отсутствии трения наблюдался бы уже сверхзвуковой режим.

§ 5.3. ИСТЕЧЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

Общие уравнения истечения, приведенные в § 5.1, являются справедливыми для любых реальных газов и паров. Уравнения же истечения идеальных газов можно использовать только как приближенные для расчета воздуха, продуктов сгорания топлив и для высокоперегретых паров. Следует только при этом учитывать, что и для перегретого и особенно для насыщенного пара показатель k адиабаты не является постоянной величиной, а зависит от давления и степени расширения. Как правило, коэффициент k уменьшается при возрастании температуры пара.

Для приближенных расчетов при небольших перепадах давлений для перегретого пара принимают $k=1,3$ и $\beta_{\text{кр}}=0,546$; для сухого насыщенного пара $k=1,135$ и $\beta_{\text{кр}}=0,577$.

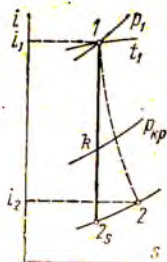
Для большей точности вычисляют по формуле

$$k = \lg(p_1/p_2) / \lg(v_2/v_1). \quad (5.36)$$

Величину $\beta_{\text{кр}}$ подсчитывают по формуле (5.19) при данном значении k .

Наиболее простой и точный расчет истечения реальных газов и паров производится с помощью $i-s$ -диаграммы (рис. 5.7).

Скорость истечения определяют по формулам (5.12), (5.13) при условии, что продольная форма канала соот-



ветствует условиям течения:

$$w_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2 + q_{\text{пол}}) + w_1^2}.$$

Расход газа или пара, при известных выходной скорости w_2 и сечении канала F_2 , находят из уравнения сплошности движения:

$$G = F_2(w_2/v_2). \quad (5.37)$$

Уравнение (5.37) справедливо как для изэнтропного истечения, так и для истечения с трением. Нужно только правильно определить выходные параметры (p_2 , i_2 , v_2).

Если достигается сверхкритическая скорость, то обязательно надо определить критические давления и объем ($p_{\text{кр}}$, $v_{\text{кр}}$), по которым находят $i_{\text{кр}}$ и критическую скорость:

$$w_{\text{кр}} = \sqrt{2(i_1 - i_{\text{кр}})}. \quad (5.38)$$

Расход газа или пара через сопло независимо от выходного сечения и выходных параметров всегда определяется зависимостью

$$G = G_{\text{кр}} = F_{\text{кр}}(w_{\text{кр}}/v_{\text{кр}}), \quad (5.39)$$

где $F_{\text{кр}}$ — сечение канала, в котором достигается критическая скорость.

Критическое давление

$$p_{\text{кр}} \approx \beta_{\text{кр}} p_1. \quad (5.40)$$

198 Более точно $p_{\text{кр}}$ находят путем вариантных сравнений действительной скорости, подсчитываемой при разных

p_2 по формуле (5.38), и местной скорости звука, определяемой по формуле

$$a = \sqrt{-v^2 (\partial p / \partial v)_s},$$

где значения приращений объема и давления берутся по изэнтропе 12. Проводя подобные расчеты для нескольких точек состояний, находят ту из них, в которой $w = a$. Изобара, проходящая через эту точку, и будет соответствовать $p_{кр}$.

Как указывалось ранее, наличие трения приводит к тому, что в самом узком сечении сопла (F_{min}) действительная скорость течения будет несколько меньше критической:

$$F_{min} = G_{кр} v_{y3} / w_{y3}, \quad (5.41)$$

где $v_{y3} < v_{кр}$ и $w_{y3} < w_{кр}$, а $F_{min} < F_{кр}$.

Определение действительной точки состояния газа или пара на выходе из сопла (точка 2 на рис. 5.7) производится с помощью коэффициента скорости

$$\varphi = w_2 / w_{2t}, \quad (5.42)$$

где w_{2t} — теоретическая выходная скорость при изэнтропном истечении, т. е.

$$w_{2t} = \sqrt{2(i_1 - i_{2s})}. \quad (5.43)$$

Разность $i_1 - i_{2s} = 0,5 (w_{2t}^2 - w_2^2) = \Delta h_{пот}$ представляет собой потерю кинетической энергии, вызванную наличием трения.

Выразим w_2 как φw_{2t} , тогда

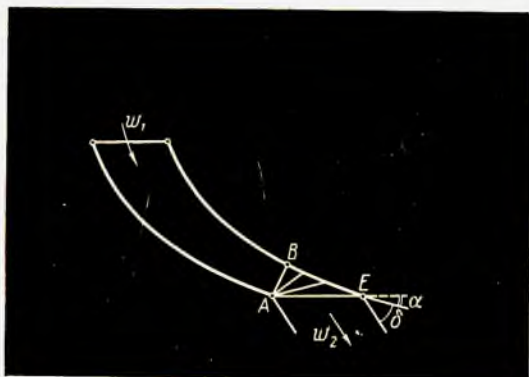
$$\Delta h_{пот} = (1 - \varphi^2) h_{ад}, \quad (5.44)$$

где $h_{ад} = i_1 - i_{2s}$ — располагаемый адиабатный перепад.

Величину $(1 - \varphi^2)$, характеризующую потерю располагаемой работы из-за действия сил трения, называют коэффициентом потери энергии

$$\xi = 1 - \varphi^2. \quad (5.45)$$

Истечение из сопел с косым срезом. Уже было показано, что в суживающихся соплах ($dF < 0$), плоскость выходного сечения которых перпендикулярна оси сопла, скорость истечения не может быть больше скорости звука. В ряде технических устройств применяют сопла с ко-



сым срезом (рис. 5.8), в которых плоскость выходного сечения не перпендикулярна оси сопла.

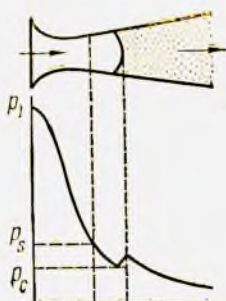
Течение газа или пара в таких соплах отличается некоторыми особенностями, которые делают возможным достижение на выходе из них сверхзвуковых скоростей истечения.

При больших противодавлениях $[(p_2/p_1) \geq \beta_{кр}]$ скорость течения меньше скорости звука и выходящая из сопла струя газа направлена по оси сопла. Давление в устье равно давлению среды.

При малых противодавлениях $[(p_2/p_1) < \beta_{кр}]$ наличие косого среза позволяет путем отклонения струи газа от оси сопла на угол δ увеличивать выходное сечение и этим самым достигать сверхкритической скорости. Поворот струи вокруг точки A (рис. 5.8) приводит к такому явлению, при котором рассматриваемое сопло становится как бы соплом Лаваля, самое узкое сечение которого AB. Давление в плоскости косого среза повсюду оказывается равным наружному давлению (противодавлению) p_2 , меньшему $p_{кр}$, что вызывает дальнейший рост выходной скорости w_2 , которая может быть сверхзвуковой.

В случае сверхзвукового режима истечения между скоростью w_{y3} газа в наиболее узком сечении и скоростью w_2 истечения в выходном сечении сопла имеется следующая зависимость:

$$w_{y3} F_{min} / v_{y3} = (w_2 F_2 / v_2) \sin(\alpha + \beta), \quad (5.46)$$



где F_2 — сечение канала по косому срезу AF ; α — угол наклона оси сопла относительно косого среза.

При этом

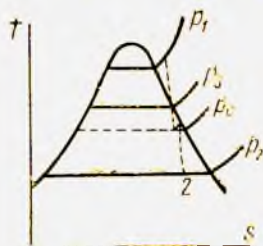
$$F_2 = F_{\min} / \sin \alpha. \quad (5.47)$$

В остальном расчет истечения из сопел с косым срезом не отличается от расчета обычных сопел Лаваля.

Особенности истечения пара, близкого к насыщению.

При адиабатном истечении насыщенного водяного пара наблюдается его переход в метастабильное состояние (т. е. в состояние перенасыщения) с последующими скачками конденсации. На рис. 5.9 приведена схема такого процесса. Входящий в сопло пар имеет небольшую степень перегрева и, адиабатно расширяясь, при давлении p_s должен перейти в насыщенное состояние (см. процесс расширения 12 в $T-s$ -диаграмме на рис. 5.10). Однако в ряде случаев, достигая этого давления, пар продолжает оставаться перегретым и переохлаждается. Его конденсация наступает позже, скачком, при давлении $p_c < p_s$.

В интервале давлений p_s и p_c пар находится как бы в перенасыщенном состоянии. Последующее скачкообразное выделение капель конденсата приводит к торможению потока и соответствующему скачку давления. Однако при этом давление p_s не достигается. Но поскольку течение происходило до начала конденсации при более низкой температуре пара, чем при нормальном процессе, то расход пара оказывается значительно больше расчет-



ного. Экспериментальная кривая изменения давления вдоль канала сопла показана на рис. 5.9. Здесь p_s — давление насыщения; p_c — давление, при котором в действительности начинается конденсация насыщенного пара.

Поведение потока неравновесной смеси и появление скачков конденсации зависит главным образом от соотношения скорости, с которой происходит тепло- и массообмен (т. е. скорости образования капель), и скорости потока, а также от размеров капель и других факторов. Течение пара со скачком конденсации рассчитывают на основе экспериментальных исследований.

Течение газа или пара в длинных трубах. В установившемся течении вязкого газа или пара в трубе постоянного сечения при начальной скорости, меньшей скорости звука, скорость течения должна возрастать до тех пор, пока не приблизится к местной скорости звука. Тогда скорость звука может быть достигнута газом на участке трубы определенной длины, которая оказывается тем меньше, чем больше начальная скорость газа. Длина участка трубы, на котором газ достигает звуковой скорости, называется предельной длиной трубы. При равных условиях предельная длина трубы оказывается обратно пропорциональной коэффициенту сопротивления λ .

Достигнув местной скорости звука в сечении, расположенном на предельной длине трубы, газ не может приобрести большую скорость, так как отсутствует изменение знака воздействия. Движение газа переходит в пульсирующее.

Подобное явление имеет место и при движении газа через трубу постоянного сечения с начальной сверхзвуковой скоростью. В этом случае скорость газа вдоль тру-



бы непрерывно уменьшается до тех пор, пока не достигнет скорости звука. Непрерывный переход через скорость звука и в этом случае оказывается невозможным. Поэтому после достижения газом местной скорости звука движение газа из стационарного переходит в нестационарное (пульсирующее). Это не имеет места, если длина трубы, через которую происходит истечение газа или пара, меньше предельной. В трубе предельной длины, или более длинной, давление в устье оказывается больше давления окружающей среды, а скорость истечения близкой к критической. Достижение скорости течения, равной местной скорости звука, наступает в точке «кризиса течения», где производная скорости по длине принимает бесконечно большое значение $dw/dz = \infty$ и производные всех параметров (за исключением энтропии) также становятся бесконечными:

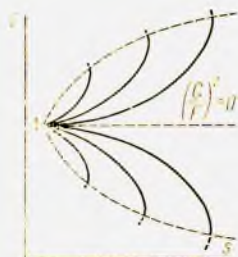
$$dp/dz \rightarrow -\infty; \quad dT/dz \rightarrow -\infty; \quad dv/dz \rightarrow \infty.$$

Производная энтропии остается положительной конечной величиной, пропорциональной коэффициенту сопротивления и квадрату скорости течения. При этом производная температуры по энтропии также становится бесконечной:

$$(dT/ds) \rightarrow -\infty.$$

Таким образом, кривая процесса в $T-s$ - и $i-s$ -координатах в точке k кризиса течения имеет вертикальную касательную (рис. 5.11). Это явление приводит к тому, что в пределе изменение состояния газа почти не отличается от изэнтропного, несмотря на наличие трения.

Кривая процесса, приведенная на рис. 5.11, соответствует уравнению сохранения энергии при течении



$$i + w^2/2 = i_1 + w_1^2/2.$$

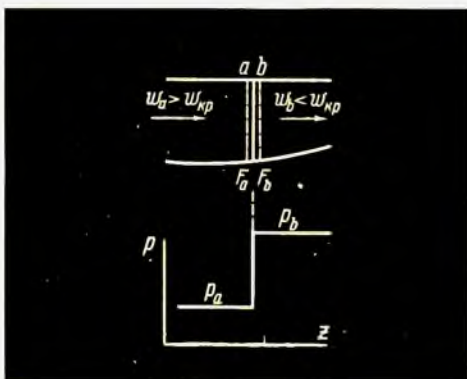
Если выразить скорость через расход G , сечение трубы F и удельный объем v , то это уравнение примет вид

$$i + (G/F)^2 (v^2/2) = i_1 + (G/F_1)^2 (v_1^2/2), \quad (5.48)$$

где индекс 1 обозначает свойства газа или пара в любом заданном сечении потока.

Задаваясь различными расходами газа (G/F) , можно получить целую серию таких кривых, называемых *линиями Фанно* (рис. 5.12). Горизонтальная линия соответствует $G/F=0$. Штриховыми кривыми соединены точки перегибов, ниже которых линии Фанно соответствуют сверхзвуковым скоростям. Переход от дозвуковых скоростей к сверхзвуковым по линии Фанно невозможен, так как нельзя уменьшить энтропию в адиабатном процессе.

Из уравнения (5.48) также видно, что вид этих линий не зависит от численного значения коэффициента λ сопротивления трубы. Отсюда следует, что и положение предельных точек линий Фанно, соответствующих кризису течения, также не зависит от коэффициента сопротивления трубы. Таким образом, каков бы ни был коэффициент сопротивления трубы, но если газ достигнет при истечении скорости звука, его энтропия возрастает на определенную величину. При этом чем меньше коэффициент λ сопротивления, тем больше предельная длина трубы, и наоборот.



Скачок давления при сверхзвуковой скорости струи. Из опыта известно, что струя газа, текущая со сверхзвуковой скоростью, часто создает стоячую волну сжатия (рис. 5.13). При этом давление скачком повышается от p_a до p_b , а скорость падает от сверхзвуковой w_a до дозвуковой w_b . Такой процесс является необратимым; стоячая волна разрежения никогда не устанавливается. Рассмотрим закономерности этого явления.

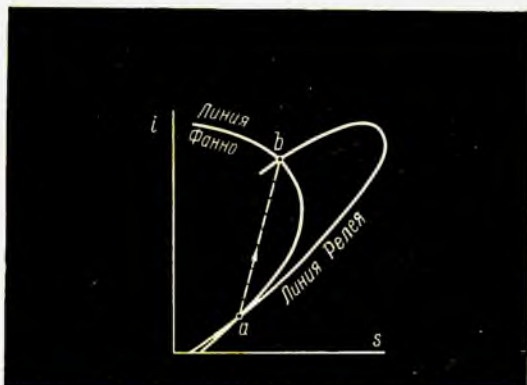
Примем, что глубина стоячей волны настолько незначительна, что сечения струи F_a и F_b равны друг другу (рис. 5.13). При этом состояния газа по обеим сторонам волны должны лежать на одной и той же линии Фанно. Согласно закону динамики, импульс силы должен быть равен изменению количества движения. Измерив расход в килограммах массы, запишем

$$G(w_b - w_a) = (p_a - p_b)F_a.$$

С учетом уравнения сплошности ($Gv = Fw$) получим

$$p_b = p_a + (G/F)^2(v_a - v_b). \quad (5.49)$$

Последнее выражение является уравнением линии Релея, описывающим геометрические места точек, представляющих собой состояния, принимаемые газом, проходящим через какое-то сечение в установившемся потоке. Чтобы состояние менялось по этой линии, в общем случае надо подводить или отводить тепло. Но имеется одно состояние, в которое может перейти газ без подвода тепла извне. Это состояние соответствует пересечению



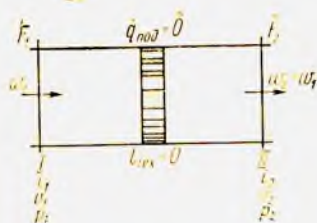
линии Релея с линией Фанно (рис. 5.14). Этот переход произойдет скачком с ростом энтропии от точки a к точке b . В этом случае изменение состояния произойдет с возрастанием не только энтропии, но и энтальпии и давления, что приводит к появлению волны сжатия.

Очевидно, что этот скачок возможен только при начальной скорости, большей скорости звука. После такого «удара» струя течет со скоростью, меньшей скорости звука. Понятно, что обратный переход, связанный с уменьшением энтропии, невозможен.

§ 5.4. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

Предельный случай истечения с трением газа, пара или жидкости в каком-либо канале, когда давление потока падает, полезная работа не производится, а конечная скорость оказывается равной начальной, называют *дресселированием*. Иными словами, дросселирование есть понижение давления вещества, находящегося в потоке, вызванное гидравлическим сопротивлением канала. Если при этом теплообмен вещества с окружающей его стенкой канала отсутствует, то такое дросселирование называют *адиабатным*.

Схематически процесс дросселирования может быть представлен как преодоление потоком вещества какого-то сопротивления (например, пористой перегородки), расположенного в трубе (рис. 5.15). Выберем достаточно



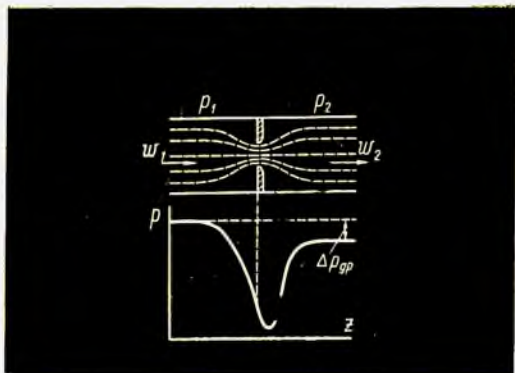
удаленные от этого сопротивления два сечения I и II, в которых скорости течения газа одинаковы: $w_2 = w_1$, но $p_2 < p_1$. На рассмотренном участке канала $q_{\text{под}} = 0$ и $l_{\text{тех}} = 0$. Уравнение первого закона термодинамики

$$q_{\text{под}} = i_2 - i_1 + l_{\text{тех}}$$

в этом случае примет вид $0 = i_2 - i_1$, откуда $i_2 = i_1$.

Таким образом, при адиабатном дросселировании любых газов, паров или жидкостей их энтальпия в конечном итоге не меняется. Из этого нельзя делать вывод, что процесс дросселирования представляет собой изоэнтальпу. Поскольку на рассматриваемом участке трубы (на участке сопротивления) вещество проходит через каналы малого сечения, его скорости, а значит, и энтальпии соответственно меняются. Скорость в каналах нарастает, энтальпия уменьшается, а затем по выходе из них скорость струек гасится, кинетическая энергия газа уменьшается и его энтальпия снова восстанавливается. Поскольку кинетическая энергия газа уменьшается до первоначальной величины ($w_2 = w_1$), то и энтальпия его также полностью восстанавливается, ибо никакого отвода энергии от рассматриваемой системы не происходит. Вместе с тем в таком процессе давление потока восстанавливается только частично и никогда не достигает первоначального значения. Следовательно, всегда $p_2 < p_1$.

Величина потери давления $\Delta p_{\text{др}}$ при данных свойствах вещества, его параметрах и конструктивном устройстве сопротивления оказывается пропорциональной расходу вещества. Это позволяет с помощью дроссельных приборов измерять расходы протекающих веществ. Примером такого устройства является дроссельная шайба с



острыми кромками (рис. 5.16). На этом же рисунке внизу показан характер изменения давления протекаемого газа.

Процесс дросселирования является необратимым и вызывает потери работоспособности системы. Как и во всех случаях, потери возможной работы равны уменьшению эксергии системы:

$$\Delta E_x = T_0 \Delta S_{\text{др}},$$

где T_0 — абсолютная температура окружающей среды; $\Delta S_{\text{др}}$ — приращение энтропии системы, вызванное дросселированием вещества.

По формулам идеального газа

$$\Delta S_{\text{др}} = -R \ln(p_2/p_1). \quad (5.50)$$

Для водяного пара эта формула принимает вид

$$\Delta S_{\text{др}} \approx 0,45 \ln[p/(p - \Delta p_{\text{др}})]. \quad (5.51)$$

Изменение температуры от дросселирования. Равенство $i_2 = i_1$ для идеального газа всегда соответствует $t_2 = t_1$.

Совершенно иное положение имеет место для реальных газов, паров и жидкостей. Из дифференциальных уравнений термодинамики

$$di = c_p dT - [v - T(\partial v / \partial T)_p] dp.$$

При дросселировании газа на элементарном участке $di=0$, тогда

$$c_p dT + [v - T(\partial v / \partial T)_p] dp = 0,$$

откуда

$$dT/dp = [T(\partial v / \partial T)_p - v] / c_p. \quad (5.52)$$

Из полученной зависимости видно, что при дросселировании реального газа ($dp < 0$) приращение его температуры может быть как положительным, так и отрицательным.

Так,

$$dT < 0, \text{ если } (\partial v / \partial T)_p > v/T;$$

$$dT = 0, \text{ если } (\partial v / \partial T)_p = v/T;$$

$$dT > 0, \text{ если } (\partial v / \partial T)_p < v/T.$$

Температура, при которой $\partial T / \partial p = 0$, называют *температурой инверсии*:

$$T_{\text{и}} = v(\partial T / \partial v)_p. \quad (5.53)$$

При $T > T_{\text{и}}$ газ от дросселирования повышает свою температуру ($dT > 0$), а при $T < T_{\text{и}}$ — снижает ($dT < 0$). Для реальных газов температура инверсии зависит также от величины давления. По этой причине для каждого газа имеется кривая инверсии.

Для ван-дер-ваальсовского газа

$$(\partial v / \partial T)_p = R / (p - a/v^2 + 2ab/v^3),$$

откуда

$$c_p dT = [2a(RT - b)] dp. \quad (5.54)$$

Имея в виду, что температура критической точки этого газа

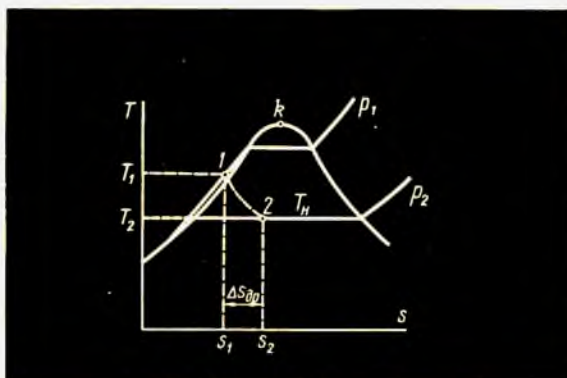
$$T_k = (8/27) [a/(Rb)],$$

получим

$$T_{\text{и}} = 6,75 T_k. \quad (5.55)$$

Эта зависимость приблизительно выдерживается для некоторых реальных газов.

Поскольку большинство газов имеет высокую T_k (890 К и выше), за исключением водорода и гелия (для которых $T_k = 200$ К), то их температуры инверсии оказываются весьма высокими. По этой причине большинство газов и паров при дросселировании понижают свою тем-



пературу. Указанное свойство газов понижать (при $T < T_n$) свою температуру от дросселирования используется для очень глубокого их охлаждения, вплоть до сжижения.

Особенности дросселирования жидкостей при температурах, близких к насыщению. В том случае, когда температура жидкости выше температуры насыщения t_n , соответствующей ее конечному давлению p_2 , дросселирование вызывает вскипание этой жидкости и образование насыщенного пара с температурой t_n . Так, например, если взять воду с температурой 120°C при давлении $p_1 = 5$ бар и сдросселировать ее до $p_2 = 1$ бар, то эта вода немедленно вскипит. Поскольку температура насыщения при давлении в 1 бар составляет около 100°C , получится пароводяная смесь с температурой 100°C . Разность энтальпий жидкости до дросселирования и жидкой фазы после дросселирования окажется равной произведению теплоты парообразования r при давлении p_2 на количество испарившейся воды.

В результате отвода части внутренней энергии жидкости на ее испарение

$$dT < 0 \quad (5.56)$$

и

$$\Delta T = t_1 - t_n(p_2).$$

Из уравнения

$$i_x - i_2'(1 - x) = r x$$

находят относительное количество испарившейся жидкости:

$$x = (i_{\text{ж}} - i'_2) / (r - i'_2), \quad (5.57)$$

где i'_2 — энтальпия жидкости, нагретой до кипения при давлении p_2 .

На рис. 5.17 показан в T — s -диаграмме процесс дросселирования воды с начальными параметрами p_1, T_1, s_1 до давления p_2 , для которого $T_{\text{н}} < T_1$. Указанным свойством жидкостей пользуются, в частности, в холодильных установках, где путем дросселирования конденсата таких низкокипящих веществ, как аммиак и фреон, достигают относительно низких температур.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

§ 6.1. УРАВНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

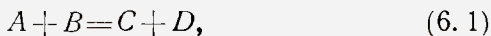
Термохимическими процессами называют химические реакции различных веществ, при которых выделяется или поглощается определенное количество теплоты и совершается работа.

Наибольший интерес для технической термодинамики представляет анализ таких реальных процессов в теплоэнергетических установках, как горение топлив, диссоциация газов и паров.

При изучении термодинамических процессов с химическими превращениями вещества состояние рассматриваемых систем определяется большим числом параметров, чем для газов и паров, не меняющих своего состава. Таким дополнительным параметром, в частности, является *концентрация*, под которой понимают количество вещества, например число n молей вещества в единице объема, $c = n/V$.

Как правило, в реальных процессах таких систем остаются постоянными два параметра состояния: температура T и объем всей системы V или T и давление p . Первую реакцию называют *изохорно-изотермной*, а вторую — *изобарно-изотермной*.

В термохимических процессах происходит превращение одних веществ в другие, что в общем случае выражается формулой



где A и B — исходные вещества; C и D — конечные вещества, полученные в результате химической реакции.

Естественно, что новые вещества, имеющие иной химический состав, чем исходные, обладают другой величиной внутренней энергии и энтропии. Следовательно, для расчетов химических реакций можно пользоваться только абсолютными значениями внутренней энергии, энтальпии и энтропии и нельзя их отсчитывать от каких-либо уровней, кроме абсолютного нуля температуры. В химической реакции происходит превращение потенциальной энергии химических связей в другие виды энергии, в том числе в энергию направленного движения и в тепловую энергию. Количество химической энергии, превращенной в энергию направленного движения, называют *работой реакции*, а превращенной в тепловую энергию — *теплотой реакции*. Если внутренняя энергия системы по окончании реакции оказывается меньше, чем до реакции, то такая реакция происходит с выделением тепла во внешнюю среду и называется *экзотермической*. Если же внутренняя энергия системы в результате реакции увеличилась, то происходит поглощение тепла из внешней среды и реакция называется *эндотермической*.

В химических реакциях также совершается внешняя работа, которая в общем случае состоит из суммы работы расширения и работ против электрических, магнитных и других сил.

Уравнение первого закона термодинамики для любых термохимических процессов, в которых происходит превращение одних веществ в другие, в общем случае

$$U_1 - U_2 = Q + L + A, \quad (6.2)$$

где Q — теплота реакции; L — работа расширения; A — работа всех других видов.

В зависимости от степени термодинамической обратимости термохимических процессов меняются значения Q и A . Так, когда $A_{\min}$, будем иметь $Q_{\max}$ и наоборот.

В тех случаях, когда $A=0$, теплота химической реакции оказывается максимальной и называется *тепловым эффектом реакции*. Если реакция протекает при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то тепловой эффект реакции обозначают через Q_V , если же осуществляется изобарно-изотермная реакция ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), — через Q_p . Соответственно для этих реакций

$$\left. \begin{aligned} L_V &= 0; \\ L_p &= p(V_2 - V_1), \end{aligned} \right\} \quad (6.3)$$

при этом

$$\left. \begin{aligned} Q_V &= U_1 - U_2; \\ Q_p &= U_1 - U_2 - p(V_2 - V_1), \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

или

$$Q_p = I_1 - I_2. \quad (6.5)$$

Следовательно, тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$ равен разности внутренних энергий исходных и конечных веществ реакции, а при $p = \text{const}$ — разности их энтальпий. Зависимость между Q_V и Q_p находят следующим образом. В химической реакции происходит уменьшение количества одних веществ и возрастание других таким образом, что общее число молей n веществ может увеличиваться: $\Delta n > 0$, оставаться неизменным: $\Delta n = 0$ или уменьшаться: $\Delta n < 0$. Здесь $\Delta n = (n_1' + n_2' + \dots) - (n_1 + n_2 + \dots)$, где $n_1, n_2, \dots$ — число молей исходных веществ; $n_1', n_2', \dots$ — число молей конечных продуктов реакции. В этих условиях разность объемов $V_2 - V_1$ можно представить через приращение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции, и объем V_μ одного моля газа, который приближенно можно считать для всех газов одинаковым, при одинаковых начальных и конечных параметрах реакции, т. е.

$$V_2 - V_1 = \Delta n V_\mu. \quad (6.6)$$

Из совместного рассмотрения (6.4) — (6.6) находим

$$Q_V = Q_p + p \Delta n V_\mu. \quad (6.7)$$

Как видно, в зависимости от знака Δn может быть $Q_V > Q_p$, $Q_V < Q_p$ и $Q_V = Q_p$.

С учетом уравнения Клапейрона, записанного для 1 моля газов, зависимость (6.7) примет вид (кДж/моль)

$$Q_V = Q_p + R \Delta n T, \quad (6.8)$$

где Δn — разность числа молей только газообразных веществ в конечных и исходных продуктах реакции.

Здесь уместно напомнить известное из курса общей химии положение, что величины Q_V и Q_p не зависят от промежуточных состояний реагирующих веществ (в том числе их параметров p, V, T) и пути реакции, а зависят

только от начального и конечного состояний термодинамической системы, определяющих значение их внутренних энергий и энтальпий (закон Гесса).

Вместе с тем поскольку U и I являются функциями температуры, то и тепловой эффект реакции также зависит от этой температуры (закон Кирхгофа).

Из закона Гесса следует:

1. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения в точности равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

2. Теплота образования соединения из начальных веществ не зависит от пути, каким оно было получено.

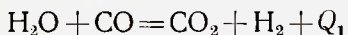
3. Если химическая система из начального состояния A может быть переведена в состояние B различными путями (например, через промежуточные состояния C и D или через состояние E), то сумма тепловых эффектов, полученных при осуществлении первого пути, будет точно равна сумме тепловых эффектов второго пути:

$$Q_{AC} + Q_{CD} + Q_{DB} = Q_{AE} + Q_{EB}. \quad (6.9)$$

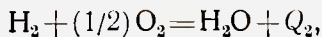
4. Если возможны две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода от первого начального состояния ко второму.

Последний вывод позволяет по известным тепловым эффектам одного пути реакции определить тепловые эффекты второго пути, для которого экспериментально определить Q невозможно. Примером такого расчета может служить определение теплоты реакции $C + (1/2)O_2 = CO + Q_1$ по известным теплотам реакций $C + O_2 = CO_2 + Q_2$ и $CO + (1/2)O_2 = CO_2 + Q_3$. Для этой цели, очевидно, необходимо вычесть теплоту последней реакции из предыдущей, т. е. $Q_1 = Q_2 - Q_3$.

Одним из замечательных следствий закона Гесса является также то, что он позволяет по тепловым эффектам одних реакций, найденных экспериментально, определять тепловые эффекты других реакций. Например, тепловой эффект реакции

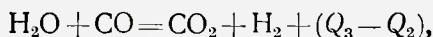


может быть определен по эффектам реакций:





Вычитая почленно эти уравнения, получим



или

$$Q_1 = Q_3 - Q_2,$$

т. е. тепловой эффект Q_1 этой реакции равен разности теплот заменяющих реакций.

Наличие изменений агрегатного состояния в химических процессах не меняет приведенных уравнений первого закона термодинамики. Следует лишь при определении Q_V и Q_P учитывать соответствующие теплоты парообразования r_j .

Поскольку для жидкостей $Q_P = Q_V$, то можно принять

$$\Delta V = 0. \quad (6.10)$$

Если в начале реакции вещества находились в жидком состоянии, а в конце реакции — в газообразном, то теплота изобарной реакции

$$Q_P = Q_{ж} - \sum_{j=1}^k (n'_j r'_j - n_j r_j), \quad (6.11)$$

где $Q_{ж}$ — теплота подогрева жидкости; r_j и r'_j — теплоты парообразования одного моля j -го вещества, соответственно до начала и в конце реакции.

Значение Q_V находят через Q_P по формуле (6.8).

Зависимость теплоты реакции от температуры начала и конца реакции может быть найдена путем дифференцирования уравнений (6.4) и (6.5):

$$\left. \begin{aligned} \partial Q_V / \partial T &= (\partial U_1 / \partial T)_V - (\partial U_2 / \partial T)_V; \\ \partial Q_P / \partial T &= (\partial I_1 / \partial T)_P - (\partial I_2 / \partial T)_P. \end{aligned} \right\} \quad (6.12)$$

Учитывая, что производные внутренней энергии и энтальпии по температуре представляют собой суммарные теплоемкости системы в начальном и конечном состояниях (до и после реакции), уравнения (6.12) примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \partial Q_V / \partial T &= C_{V \text{ нач}} - C_{V \text{ кон}}; \\ \partial Q_P / \partial T &= C_{P \text{ нач}} - C_{P \text{ кон}}. \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

или в обобщенном виде

$$dQ/dT = C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}} \quad (6.14)$$

Здесь $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ — суммарные теплоемкости реагирующей системы до и после реакции, состоящие из сумм соответствующих теплоемкостей всех реагентов системы. При этом для изохорных реакций теплоемкости определяют при постоянном объеме, а для изобарных — при постоянном давлении.

Для реальных газов можно принять зависимость теплоемкостей от температуры вида

$$C_j = C_{0j} + \alpha_j T + \beta_j T^2, \quad (6.15)$$

где C_{0j} , α_j , β_j — постоянные для данного вещества коэффициенты.

При этом для реакции типа



где a , b , c , d — число молей реагентов; A , B , C , D — обозначение реагирующих веществ (реагентов), суммарные теплоемкости запишутся в виде:

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{нач}} &= a(c_{0a} + \alpha_a T + \beta_a T^2) + b(c_{0b} + \alpha_b T + \beta_b T^2); \\ C_{\text{кон}} &= c(c_{0c} + \alpha_c T + \beta_c T^2) + d(c_{0d} + \alpha_d T + \beta_d T^2). \end{aligned} \right\} \quad (6.16)$$

Подставляя полученные значения $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ из (6.16) в (6.14), после интегрирования получим

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \quad (6.17)$$

где α , β и γ — постоянные для данной реакции коэффициенты; Q_0 — постоянная интегрирования, представляющая собой тепловой эффект реакции при абсолютном нуле температуры.

Уравнение максимальной работы. Докажем, что максимальная работа изохорно-изотермных реакций равна убыли свободной энергии. Для обратимых процессов такой реакции

$$dS = (dU + dA_V)/T,$$

где A_V — максимальная работа изохорного процесса, отсюда

$$dA_V = TdS - dU$$

и с учетом того, что

$$T = \text{const},$$

$$A_V = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1).$$

Поскольку величина $U - TS$ представляет собой свободную энергию F , то

$$A_V = F_1 - F_2. \quad (6.18)$$

Аналогично для изобарно-изотермных реакций

$$dS = (dI + dA_p)/T,$$

где A_p — максимальная работа изобарного процесса, отсюда

$$dA_p = TdS - dI.$$

С учетом постоянства температуры ($T = \text{const}$)

$$A_p = T(S_2 - S_1) - (I_2 - I_1),$$

или

$$A_p = \Phi_1 - \Phi_2, \quad (6.19)$$

где

$$\Phi = I - TS.$$

Здесь так же, как U и I , используется абсолютное значение энтропии, отсчитываемое от абсолютного нуля температуры:

$$S = \int_0^T C dT/T + S_0.$$

Согласно теореме Нернста и гипотезе Планка, для всех веществ $S_0 = 0$, тогда

$$S = \int_0^T C dT/T.$$

Оба уравнения (6.18) и (6.19) максимальной работы можно объединить, если учесть, что для первого из них

$$S_1 = -(\partial F_1 / \partial T)_V \quad \text{и} \quad S_2 = -(\partial F_2 / \partial T)_V,$$

а для второго

$$S_1 = -(\partial \Phi_1 / \partial T)_p \quad \text{и} \quad S_2 = -(\partial \Phi_2 / \partial T)_p;$$

при этом

$$\left. \begin{aligned} A_V &= U_1 - U_2 + T [\partial(F_1 - F_2)/\partial T]_V; \\ A_p &= I_1 - I_2 + T [\partial(\Phi_1 - \Phi_2)/\partial T]_p. \end{aligned} \right\} \quad (6.20)$$

Но для изохорно-изотермных реакций

$$\left. \begin{aligned} U_1 - U_2 &= Q_V; \\ \partial(F_1 - F_2)/\partial T &= \partial A_V/\partial T, \end{aligned} \right\} \quad (6.21)$$

а для изобарно-изотермных реакций

$$\left. \begin{aligned} I_1 - I_2 &= Q_p; \\ \partial(\Phi_1 - \Phi_2)/\partial T &= \partial A_p/\partial T. \end{aligned} \right\} \quad (6.22)$$

С учетом (6.21) и (6.22) уравнения (6.20) принимают вид:

$$A_V = Q_V + T(\partial A/\partial T)_V; \quad (6.23)$$

$$A_p = Q_p + T(\partial A/\partial T)_p. \quad (6.24)$$

Последние уравнения являются идентичными и записываются в обобщенном виде:

$$A_{\max} = Q + T(dA_{\max}/dT). \quad (6.25)$$

Выражения (6.23) — (6.25) называют *уравнениями Гиббса — Гельмгольца* и применяют для расчета полностью обратимых реакций.

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для химически реагирующих систем запишется в виде

$$TdS + dA = dU + pdV, \quad (6.26)$$

где dA представляет для обратимых реакций приращение соответствующего термодинамического потенциала, равное максимально возможной работе.

В общем случае приращение термодинамического потенциала для химических систем, как это было показано в гл. 1, может быть выражено через химические потенциалы реагирующих веществ и приращения их числа n молей, т. е.

$$dA = \sum_{j=1}^k \Phi_{p,j} dn_j. \quad (6.27)$$

Напомним, что для всех типов реакций химический потенциал представляет удельный изобарный потенциал, 219

отнесенный к 1 моль соответствующего вещества:

$$\Phi_{\mu j} = I_{\mu j} - TS_{\mu j}. \quad (6.28)$$

Соответственно энтропия системы

$$S = \sum_{j=1}^k n_j S_{\mu j} \quad (6.29)$$

и внутренняя энергия

$$U = \sum_{j=1}^k n_j U_{\mu j}. \quad (6.30)$$

При этом объединенное уравнение термодинамики для химических систем примет вид

$$T \sum_{j=1}^k n_j dS_{\mu j} + \sum_{j=1}^k (I_{\mu j} - TS_{\mu j}) dn_j = \sum_{j=1}^k U_{\mu j} dn_j + pdV, \quad (6.31)$$

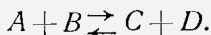
где все значения $S_{\mu j}$, $I_{\mu j}$, $U_{\mu j}$ берут на 1 моль соответствующего j -го вещества по их абсолютным значениям.

Уравнение (6.31) также записывают в форме

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^k \Phi_{\mu j} dM_j, \quad (6.32)$$

§ 6.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Как показывает опыт, химическая реакция представляется в элементарном виде следующим образом. Молекулы исходных веществ при столкновениях приходят во взаимодействие, разрушаются и создаются молекулы новых веществ. Новые молекулы также взаимодействуют между собой и при этом частично разрушаются и снова образуют молекулы исходных веществ. Иначе говоря, такая реакция идет в обоих направлениях, т. е.



Прямая и обратная реакции происходят в различных условиях и поэтому количество веществ, образовавшихся в прямой реакции, как правило, не равно количеству уничтоженных в обратной реакции, и это дает выход по-

вых продуктов. В таком случае говорят, что имеются различные скорости прямой и обратной реакций.

Скоростью химической реакции называют количество вещества в молях, прореагировавшего в единице объема за единицу времени. Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции оказывается пропорциональной концентрации исходных веществ. Например, скорость w_1 прямой реакции $A+B \rightarrow C+D$ можно выразить через произведение концентраций исходных веществ A и B :

$$w_1 = K_1 C_A C_B.$$

Для обратной реакции $C+D \rightarrow A+B$ скорость

$$w_2 = K_2 C_C C_D.$$

Здесь K_1 и K_2 — постоянные для данных реакций коэффициенты.

Если реакция выражается уравнением



где a, b, c, d — число молей реагирующих веществ, то согласно закону действующих масс каждый моль должен рассматриваться как самостоятельное вещество. При этом

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= K_1 C_A^a C_B^b; \\ w_2 &= K_2 C_C^c C_D^d. \end{aligned} \right\} \quad (6.33)$$

Следовательно, концентрации каждого вещества нужно брать в степени, равной числу молей этого вещества в единице объема. Например, для реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ скорость прямой реакции $w_1 = K_1 C_{CO}^2 C_{O_2}$, и обратной $w_2 = K_2 C_{CO_2}^2$.

Таким образом, скорость реакции оказывается тем большей, чем больше концентрация соответствующих веществ. Так, наибольшая скорость прямой реакции будет в начале ее, при максимальной концентрации исходных веществ.

Наибольшая же скорость обратной реакции достигается при максимальной концентрации конечных веществ, когда все дополнительно образующиеся (путем прямой реакции) новые продукты превращаются в исходные. Такое состояние системы соответствует равенству скоро-

стей прямой и обратной реакций и представляет собой состояние химического равновесия.

Соответственно этому условие химического равновесия выражается равенством

$$w_1 = w_2.$$

Для реакции типа $aA + bB = cC + dD$ с учетом (6.33)

$$K_2 C_C^c C_D^d = K_1 C_A^a C_B^b,$$

откуда

$$K_2/K_1 = K_c = C_A^a C_B^b / (C_C^c C_D^d). \quad (6.34)$$

Величину K_c называют *константой равновесия*. Ее значения для каждого типа реакции определяют экспериментально и приводят в соответствующих справочниках.

Если химическая реакция осуществляется между газообразными веществами, то весьма удобно выражать константы равновесия через парциальные давления реагирующих веществ p_A , p_B , p_C и p_D . Для реакций рассматриваемого типа

$$K_p = p_A^a p_B^b / (p_C^c p_D^d). \quad (6.35)$$

Если принять, что каждый из реагирующих газов подчиняется уравнению Клапейрона $pV = nR_\mu T$, то можно установить связь между концентрациями C и парциальными давлениями этих газов p :

$$C = n/V = p/(R_\mu T). \quad (6.36)$$

Подставляя значение концентраций каждого вещества из (6.36) в формулу (6.34), получим

$$K_c = p_A^a p_B^b / [p_C^c p_D^d (R_\mu T)^{c+d-a-b}],$$

где $c+d-a-b = \Delta n$ — изменение числа молей. Тогда с учетом (6.35)

$$K_c = K_p (R_\mu T)^{\Delta n}. \quad (6.37)$$

Из (6.37) видно, что в общем случае константы равновесия K_c и K_p не равны друг другу и только лишь при $\Delta n = 0$ имеем $K_c = K_p$. Так, например, для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, для которой $\Delta n = 0$, константы равновесия K_c и K_p равны между собой.

Чем выше температура, тем больше отличается K_c

Приведенные выше зависимости для K_c и K_p получены при рассмотрении гомогенных химических систем, состоящих из веществ, находящихся в газообразном состоянии. Они оказываются полностью справедливыми и для гетерогенных систем, когда реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях, если не учитывать твердых и жидких фаз. Так, для реакции $C + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ наличие твердого углерода не учитывается, при этом $K_p = p_{CO_2}/p_{O_2}$ и $K_c = C_{CO_2}/C_{O_2}$.

Влияние изменения давления или объема на равновесие химической реакции в общем случае подчиняется принципу Ле Шателье — Брауна. Согласно этому принципу, внешняя среда, воздействуя на равновесную систему, вызывает в ней противодействующие процессы, смещающие систему в новое состояние равновесия. Так, если повысилось давление окружающей среды, то в системе уменьшится объем и повысится собственное давление до нового равновесия. Соответственно изменятся концентрации веществ и скорости реакции. Аналогично изменится состояние равновесия и при изменении температуры окружающей среды.

Химическое сродство. Приведенные выше зависимости позволяют определить скорость реакции, ее направление и окончание, под которым понимают наступление химического равновесия. Другой основной вопрос, на который прежде всего надо ответить при рассмотрении каких-либо химических процессов, — это установление возможности данной реакции. Совокупность всех условий, определяющих возможность осуществления данной реакции между несколькими веществами, называют *химическим сродством*. Иначе говоря, химическим сродством различных веществ называют возможность их соединения друг с другом.

Поскольку при установлении равновесия всякой изотермной системы свободная энергия F или изобарный потенциал Φ (в зависимости от того, объем или давление системы сохраняется постоянным) убывают до минимума, будут возможны лишь те реакции, которые приводят к убыванию F или Φ .

Следовательно, мерой химического сродства вступающих в реакцию веществ являются:

1) в системе с постоянными V и T — убыль свободной энергии системы F , т. е. разность между ее исходным и конечным значениями: $F_{\text{нач}} - F_{\text{кон}} > 0$;

2) в системе с постоянными p и T — разность значений изобарного потенциала Φ до и после реакции: $\Phi_{\text{нач}} - \Phi_{\text{кон}} > 0$.

Но, как показано было ранее, убыль термодинамических потенциалов при обратимых процессах равна максимальной работе A реакции. Поэтому мерой химического сродства участвующих в химической реакции веществ является также максимальная работа, которая может быть произведена системой над внешним объектом работы в результате обратимой химической реакции.

Для достижения максимальной работы необходимо, чтобы в каждом из промежуточных состояний обратной реакции смесь реагирующих веществ находилась в равновесном состоянии, а ее параметры p и T или V и T в течение всего процесса сохранялись неизменными. Температура T системы должна сохраняться в точности равной температуре окружающей среды.

Уравнение изотермы реакции. Максимальную работу обратной реакции газообразных веществ, происходящей при постоянной температуре, можно определять по изменению парциальных давлений газов или их концентраций.

Рассмотрим реакцию вида



Допустим, что до начала реакции концентрации и парциальные давления газов A , B , C и D будут соответственно C_A , C_B , C_C , C_D и p_A , p_B , p_C , p_D , а при равновесии — c_a , c_b , c_c , c_d и p_a , p_b , p_c , p_d . При этом концентрации и парциальные давления газов A и B в процессе реакции уменьшаются, а газов C и D увеличиваются. Для обратимого изотермного процесса работа изменения парциальных давлений

$$L = nR_{\mu}T \ln(p_1/p_2).$$

Рассматривая каждый из газов, участвующих в реакции как идеальный газ, можно записать $p_1 = C_1 R_{\mu} T$, $p_2 = C_2 R_{\mu} T$, ...; при этом

$$L = nR_{\mu}T \ln(p_1/p_2). \quad (6.38)$$

Применяя формулу (6.38) для каждого из газов, получим:

$$\left. \begin{aligned} L_A &= aR_u T \ln(C_A/c_a); & L_C &= cR_u T \ln(C_C/c_c); \\ L_B &= bR_u T \ln(C_B/c_b); & L_D &= dR_u T \ln(C_D/c_d). \end{aligned} \right\} \quad (6.39)$$

Алгебраическая сумма всех этих работ, очевидно, равна максимальной работе A реакции. Если учесть, что знаки работ L_A и L_B противоположны знакам работ L_C и L_D , то можно для обеих типов реакций записать

$$A = L_A + L_B - L_C - L_D,$$

или после подстановки значений всех работ из уравнений (6.39)

$$A = R_u T \{ \ln [C_A^a C_B^b / (C_C^c C_D^d)] - \ln [c_a^a c_b^b / (c_c^c c_d^d)] \}. \quad (6.40)$$

Но поскольку концентрации, обозначенные малыми буквами, соответствуют моменту химического равновесия, то

$$c_a^a c_b^b / (c_c^c c_d^d) = K_c;$$

и

$$A_V = R_u T \{ \ln [C_A^a C_B^b / (C_C^c C_D^d)] - \ln K_c \}. \quad (6.41)$$

Подставляя сюда значения концентраций газов, выраженные через парциальные давления, а также заменив K_c на K_p ($R_u T$) ^{Δn} , для изобарной реакции получим

$$A_p = R_p T \{ \ln [p_A^a p_B^b / (p_C^c p_D^d)] - \ln K_p \}. \quad (6.42)$$

Полученные формулы устанавливают связь между максимальной работой реакции и константами химического равновесия для идеально-газовых состояний веществ. Для реальных газов их можно применять как приближенные.

Из уравнений (6.41), (6.42) можно получить условия возможности самой реакции. Поскольку буквами C обозначены начальные концентрации веществ, а условием совершения реакции является $A > 0$, то условие возможности осуществления прямой реакции

$$C_A^a C_B^b / (C_C^c C_D^d) > K_c \quad \text{или} \quad p_A^a p_B^b / (p_C^c p_D^d) > K_p. \quad (6.43)$$

Мера химического сродства. Как было показано ранее, мерой химического сродства является максимальная работа: для изохорно-изотермного процесса A_V и для

изобарно-изотермного процесса A_p . Но из уравнений (6.41) и (6.42) видно, что A_V и A_p зависят от начальных концентраций исходных веществ. Для возможности сравнения различных реакций максимальную работу рассчитывают при начальных концентрациях всех веществ, равных единице. Эти значения A_V и A_p даются в таблицах и служат мерой химического сродства, при этом

$$\left. \begin{aligned} \ln [C_A^a C_B^b / (C_C^c C_D^d)] &= \ln 1 = 0; \\ A_V &= -R_\mu T \ln K_c. \end{aligned} \right\} \quad (6.44)$$

Аналогично получают

$$A_p = -R_\mu T \ln K_p, \quad (6.45)$$

но

$$A_V = F_1 - F_2; \quad A_p = \Phi_1 - \Phi_2,$$

тогда

$$F_1 - F_2 = -R_\mu T \ln K_c; \quad \Phi_1 - \Phi_2 = -R_\mu T \ln K_p.$$

Выражая термодинамические потенциалы через число молей n_j реагирующих веществ и значения этих потенциалов, рассчитанных для 1 моля вещества (F_μ и Φ_μ) при стандартных условиях, можно записать:

$$\ln K_c = - \sum_{j=1}^k n_j F_{\mu j} / (R_\mu T), \quad (6.46)$$

$$\ln K_p = - \sum_{j=1}^k n_j \Phi_{\mu j} / (R_\mu T). \quad (6.47)$$

Зависимость константы равновесия от давления и температуры. Зависимость константы равновесия от давления, при котором проходит реакция, определяют путем взятия частной производной K_p по давлению при постоянной температуре. Из уравнения (6.47) находим

$$[\partial (\ln K_p) / \partial p]_T = - [1 / (R_\mu T)] \sum_{j=1}^k n_j (\partial \Phi_{\mu j} / \partial p),$$

по поскольку

$$(\partial \Phi_\mu / \partial p)_T = V_\mu,$$

а

$$V_\mu = R_\mu T / p$$

является одинаковым для всех газов, вступающих в реакцию, то

$$[\partial (\ln K_p)/\partial p]_T = \Delta n/p, \quad (6.48)$$

где Δn — изменение числа молей в реакции.

Из формулы (6.48) видно, что с изменением давления величина константы равновесия K_p в изобарно-изотермных реакциях может как возрастать, так и убывать и оставаться постоянной. Все зависит от изменения числа Δn молей.

Для реакций, где $\Delta n > 0$, повышение давления приводит к увеличению константы равновесия K_p и уменьшению выхода продуктов реакции; для реакций, где $\Delta n < 0$, — к уменьшению константы равновесия и увеличению выхода продуктов реакции. При $\Delta n = 0$ изменение давления не влияет на значение K_p и выход продуктов не меняется, хотя с повышением давления скорость реакции возрастает.

Зависимость константы равновесия, а значит, и выхода конечных продуктов реакции от температуры также может быть получена с помощью уравнения (6.47) или (6.48), если взять частные производные K_p или K_c по температуре. Так, для изобарно-изотермных реакций

$$[\partial (\ln K_p)/\partial T]_T = [1/(R_\mu T^2)] \sum_{j=1}^k n_j \Phi_{\mu j} - [1/(R_\mu T^2)] \times \\ \times \sum_{j=1}^k n_j (\partial \Phi_{\mu j}/\partial T)_p,$$

по так как

$$(\partial \Phi_{\mu}/\partial T)_p = -S_\mu \quad \text{и} \quad \Phi_\mu = I_\mu - TS_\mu,$$

то

$$[\partial (\ln K_p)/\partial T]_p = \sum_{j=1}^k n_j I_{\mu j}/(R_\mu T^2). \quad (6.49)$$

Учитывая, что $\sum_{j=1}^k n_j I_{\mu j}$ представляет максимальную теплоту Q_p изобарно-изотермной реакции, окончательно получим

$$[\partial (\ln K_p)/\partial T]_p = Q_p/(R_\mu T^2). \quad (6.50) \quad \mathbf{227}$$

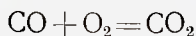
Аналогично для изохорно-изотермных реакций

$$[\partial (\ln K_c)/\partial T]_V = Q_r/(R_p T^2). \quad (6.51)$$

Уравнения (6.50) и (6.51), как идентичные, часто записывают обобщенной формулой

$$d \ln K/dT = Q/(R_p T^2). \quad (6.52)$$

Полученные уравнения позволяют установить, что характер влияния температуры на константу равновесия прежде всего определяется знаком теплоты Q реакции. Так, для экзотермических реакций, когда $Q > 0$, повышение температуры приводит к увеличению константы равновесия и к уменьшению выхода продуктов реакции; для эндотермических реакций при $Q < 0$ — к уменьшению K_p или K_c и к увеличению выхода продуктов реакции. Например, в экзотермической реакции

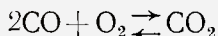


выход CO_2 будет тем меньше, чем выше температура. Иначе говоря, при такой реакции горения содержание CO в продуктах сгорания тем выше, чем выше их температура.

§ 6.3. ДИССОЦИАЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ

При расчетах высокотемпературных установок (в том числе магнетогидродинамических генераторов, ракетных систем и т. п.) важное значение имеет учет диссоциации, резко изменяющей теплоту и работу реакции.

Диссоциацией называют распад химических соединений на более простые вещества, которыми, в частности, могут быть химические элементы. Одним из примеров диссоциации может служить распад CO_2 на окись углерода CO и кислород O_2 в реакции



Распад молекул кислорода O_2 на атомарный кислород — другой пример диссоциации, происходящей при очень высоких температурах: $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$. Возможны также реакции $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$ и др.

Таким образом, диссоциация представляет собой обратную реакцию, в которой более сложные молекулы распадаются на более простые.

Диссоциация наступает при определенных условиях, зависящих от температуры и давления. Так, в экзотермических реакциях тем больше диссоциирует молекул, чем выше температура. В эндотермических реакциях явление обратное.

Все выведенные ранее зависимости для химических реакций остаются вполне справедливыми и для диссоциации. Следовательно, диссоциация отдельных газов изменяет количество получаемых в прямой реакции продуктов и изменяет тепловой эффект реакции. Все это приводит к тому, что наличие диссоциации влияет на положение химического равновесия и поэтому меняет величину константы равновесия.

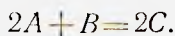
Степень диссоциации называют отношение количества вещества, разложившегося к моменту равновесия, ко всему количеству данного вещества. Степень диссоциации обозначают через α и измеряют в долях одного моля вещества. Она соответствует состоянию химического равновесия химически реагирующей системы.

Очевидно, в момент химического равновесия проходят одновременно и прямые и обратные реакции, т. е. и диссоциация и ассоциация молекул. Из этого следует, что константа равновесия такой реакции является определенной функцией степени диссоциации α .

Как установлено, вид уравнения $K=f(\alpha)$ зависит от типа реакции, определяемого изменением числа молей Δn , т. е. от того $\Delta n < 0$, $\Delta n > 0$ или $\Delta n = 0$.

Рассмотрим вывод зависимости $K=f(\alpha)$ для каждой из указанных трех типов реакций.

Первый тип реакций: $\Delta n < 0$. К таким реакциям относятся реакции типа



Например, $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Зависимость константы равновесия K_p от степени диссоциации для рассматриваемого типа реакций может быть получена следующим образом. Состав смеси при равновесии для такой реакции:

2 α молей вещества A,

α молей вещества B,

2(1- α) молей вещества C.

Суммарное количество молей при равновесии системы составит $2 + \alpha$. При этом относительный объемный (мольный) состав смеси:

$$r_A = 2\alpha/(2 + \alpha); \quad r_B = \alpha/(2 + \alpha), \quad r_C = 2(1 - \alpha)/(2 + \alpha).$$

Соответственно парциальные давления смеси при ее общем давлении p :

$$p_A = [2\alpha/(2 + \alpha)] p; \quad p_B = [\alpha/(2 + \alpha)] p;$$

$$p_C = [2(1 - \alpha)/(2 + \alpha)] p.$$

Константа равновесия K_p для данной реакции примет вид

$$K_p = p_A^2 p_B / p_C^2.$$

Подставляя сюда значение каждого парциального давления, окончательно получим

$$K_p = \alpha^3 p / [(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)]. \quad (6.53)$$

Пользуясь формулой (6.37), согласно которой $K_c = K_p (R_\mu T)^{\Delta n}$, найдем

$$K_c = \alpha^3 p / [(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha) R_\mu T]. \quad (6.54)$$

Применяя зависимость $p V_\mu = R_\mu T$, уравнение (6.54) примет вид

$$K_c = \alpha^3 / [(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha) V_\mu]. \quad (6.55)$$

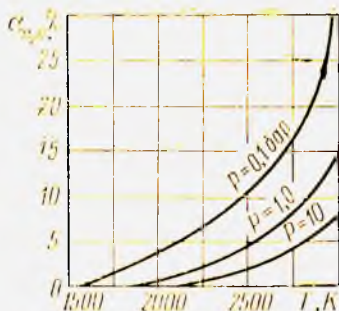
Применительно к рассмотренным реакциям диссоциации углекислого газа и водяного пара здесь α представляет относительное количество диссоциированных молей CO_2 или H_2O .

Формулы (6.53) — (6.55) позволяют рассчитать по известным значениям констант равновесия K_p и K_c при заданных p , T или V_μ конечную степень диссоциации.

Из этих формул видно, что в рассмотренном типе реакций, происходящих с уменьшением числа молей, повышение давления вызывает уменьшение степени диссоциации α , а рост объема ее увеличивает.

Иначе говоря, степень диссоциации водяного пара и углекислого газа с повышением давления уменьшается, а с понижением давления или ростом температуры увеличивается.

На рис. 6.1 приведен график зависимости степени диссоциации водяного пара от температуры и давления. Из



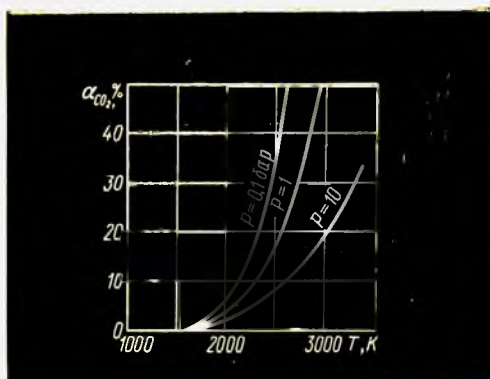
этого графика видно, что диссоциация водяного пара начинает быть заметной только при очень высокой температуре. Так, при давлении 1 бар и температуре 1750 К степень диссоциации составляет всего 0,15%; $\alpha=4\%$ при $T=2500$ К и $\alpha=15\%$ при $T=3000$ К.

Увеличение давления вызывает значительное снижение степени диссоциации. Так, например, при $T=2500$ К и давлениях 0,1; 1,0 и 10,0 бар степень диссоциации соответственно будет 10, 4 и 2%. Таким образом, увеличение давления в 10 раз уменьшает степень диссоциации в 2—2,5 раза.

На рис. 6.2 показана зависимость степени диссоциации углекислого газа от температуры и давления при разложении CO_2 на CO и O_2 . Эта реакция происходит также с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$) и связана с уменьшением теплоты прямой реакции горения, т. е. является эндотермической.

Как видно из рисунка, диссоциация CO_2 становится заметной только при температуре свыше 1500 К ($\alpha=0,1\%$ при 1500 К). В случае повышения температуры более 2000 К диссоциация резко возрастает и тем в большей степени, чем выше температура и ниже давление. Так, при давлении 1 бар и температуре 2500 К $\alpha=20\%$, а при $T=3000$ К $\alpha=70\%$.

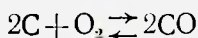
С увеличением давления степень диссоциации уменьшается. Например, при $T=2500$ К и давлении 0,1 бар α составляет около 37%, а при $p=10$ бар снижается до 10%.



6.2

Как и при диссоциации водяного пара, повышение давления в 10 раз уменьшает степень диссоциации CO_2 в 2—2,5 раза.

Второй тип реакций: $\Delta n > 0$. Рассмотрим гетерогенную реакцию типа



Для этой реакции $\Delta n = 1$. Твердую фазу углерода в расчет не принимают. Константы равновесия для такой реакции:

$$K_c = C_{\text{O}_2} / C_{\text{CO}}^2 \quad \text{и} \quad K_p = p_{\text{O}_2} / p_{\text{CO}}^2.$$

Обозначая степень диссоциации окиси углерода через α , найдем состав смеси при химическом равновесии:

$$\begin{array}{c} 2(1-\alpha) \text{ молей CO} \\ \alpha \text{ молей O}_2 \\ \hline \text{Всего в смеси } (2-\alpha) \text{ молей} \end{array}$$

При этом имеют место следующие концентрации и парциальные давления газообразных веществ:

$$p_{\text{CO}_2} = [2(1-\alpha)/(2-\alpha)] p; \quad p_{\text{O}_2} = [\alpha/(2-\alpha)] p.$$

Соответственно этому константа равновесия

$$K_p = \alpha(2-\alpha)/[4(1-\alpha)^2 p], \quad (6.56)$$

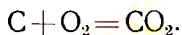
а так как $K_c = K_p (R_p T)^{\Delta n}$, то при $\Delta n = 1$

$$K_c = \alpha(2 - \alpha) V / [4(1 - \alpha)^2]. \quad (6.57)$$

Из полученных формул видно, что в реакциях, происходящих с увеличением числа молей ($\Delta n > 0$), степень диссоциации увеличивается при возрастании давления и уменьшается при увеличении объема.

Как показывают расчеты, для такого типа реакций константа равновесия имеет очень малое значение даже при очень высокой температуре. Это приводит к тому, что при всех обычных температурах степень диссоциации настолько ничтожна, что ее можно совершенно не учитывать.

Третий тип реакций: $\Delta n = 0$. Рассмотрим реакцию



Обозначая степень диссоциации CO_2 через α , найдем состав смеси при ее химическом равновесии:

$$\frac{\begin{array}{c} (1 - \alpha) \text{ молей } \text{CO}_2 \\ \alpha \text{ молей } \text{O}_2 \end{array}}{\text{Всего в смеси 1 моль}}$$

При общем объеме смеси, равном V , концентрации газообразных веществ будут: $C_{\text{O}_2} = \alpha/V$ и $C_{\text{CO}_2} = (1 - \alpha)/V$. Поскольку $\Delta n = 0$, то $K_c = K_p$, при этом

$$K_c = K_p = C_{\text{O}_2} / C_{\text{CO}_2} = \alpha / (1 - \alpha). \quad (6.58)$$

Отсюда следует, что в реакциях, происходящих без изменения числа молей, степень диссоциации не зависит ни от давления, ни от объема. Константы равновесия для этих реакций зависят от температуры, но оказываются даже при высоких температурах крайне незначительными (так, при $T = 1000 \text{ K}$, $K_c = 2,75 \cdot 10^{-22}$ и при $T = 3000 \text{ K}$, $K_c = 3,55 \cdot 10^{-3}$). В результате этого даже при очень высоких температурах горение углерода осуществляется почти до конца, а диссоциация CO_2 на O_2 и C практически отсутствует.

К такому же типу реакции относится и реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, для которой $\Delta n = 0$. Эта реакция осуществляется в газогенераторных установках, а также во всех случаях при сгорании газов, содержащих углерод и водород, когда кислорода недостаточно.

При степени диссоциации CO_2 , равной α , получим следующий состав смеси при химическом равновесии:

$$\begin{array}{r} (1 - \alpha) \text{ молей } \text{CO}_2 \\ \alpha \text{ молей } \text{CO} \\ \alpha \text{ молей } \text{H}_2\text{O} \\ (1 - \alpha) \text{ молей } \text{H}_2 \\ \hline \text{Всего в смеси 2 моля} \end{array}$$

Так как $\Delta n = 0$, то константы K_c и K_p будут одинаковы. Концентрация различных газов при равновесии:

$$C_{\text{CO}_2} = (1 - \alpha)/V, \quad C_{\text{CO}} = \alpha/V; \quad C_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha/V; \quad C_{\text{H}_2} = (1 - \alpha)/V.$$

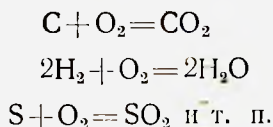
В этом случае

$$K_c = K_p = \alpha/(1 - \alpha). \quad (6.59)$$

Следовательно, в рассматриваемой реакции степень диссоциации также не зависит ни от давления, ни от объема, а только от температуры. Вместе с тем расчеты показывают, что в этой реакции степень диссоциации весьма велика ($\alpha = 41,5\%$ при $T = 1000 \text{ K}$ и $\alpha = 70,2\%$ при $T = 1800 \text{ K}$). Это объясняется большим значением константы равновесия ($K_c = 0,52$ при $T = 1000 \text{ K}$ и $K_c = 5,35$ при $T = 1800 \text{ K}$).

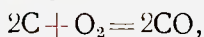
§ 6.4. РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ

Процесс горения топлива в среде окислителя представляет собой экзотермическую реакцию соединения углерода, водорода и других горючих элементов топлива с кислородом в присутствии азота и других негорючих веществ. Указанные реакции при полном сгорании могут быть записаны в виде:



При этом, исходя из данных молекулярного веса указанных веществ, получим: на 12 кг $\text{C} \rightarrow 44 \text{ кг } \text{CO}_2$, на 4 кг $\text{H}_2 \rightarrow 36 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$, на 32 кг $\text{S} \rightarrow 64 \text{ кг } \text{SO}_2$. Кроме того, в продуктах сгорания останется весь азот N_2 , содержавшийся

в воздухе и топливе, а также неиспользованный кислород O_2 . Однако в реальных условиях горения, особенно в условиях нехватки воздуха или плохого перемешивания топлива с воздухом, имеет место химическая неполнота сгорания. В этих условиях часть углерода соединяется с кислородом воздуха по реакции

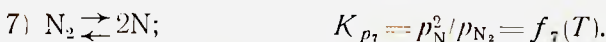
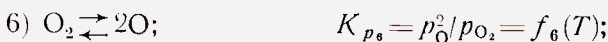
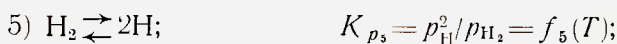
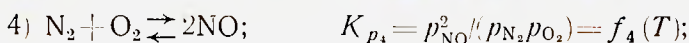
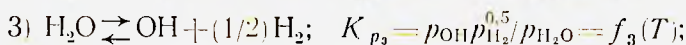
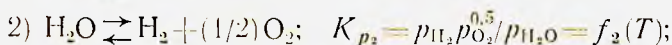
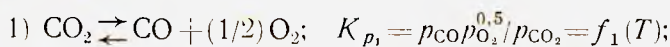


что приводит к значительной потере теплоты сгорания (теплотворной способности топлива). Такую реакцию называют *химическим недожогом*.

Подобной тепловой потерей оказывается и *механический недожог*, когда часть горючего элемента остается в продуктах сгорания. Это может иметь место как в результате достижения химического равновесия реакции горения, так и по причине несовершенства топочного устройства.

Кроме того, при очень высокой температуре продуктов сгорания имеет место явление диссоциации CO_2 , H_2O , а также молекулярного кислорода O_2 и азота N_2 . Все эти реакции являются эндотермическими, т. е. происходят с поглощением тепла и вызывают понижение температуры продуктов сгорания.

Уравнения диссоциации указанных газов и соответствующие уравнения химического равновесия, по которым можно рассчитать степень диссоциации каждого газа, имеют вид [11]:



Значения приведенных констант равновесия приводятся в [11], а также в химических справочниках. Все указанные вещества находятся в продуктах сгорания в термодинамическом равновесии и представляют собой смесь

реальных газов, приближенный расчет которых проводится по уравнениям смеси идеальных газов (см. гл. 3). Число молей продуктов сгорания

$$M = p \left/ \sum_{j=1}^k \mu_j p_j \right., \quad (6.60)$$

где p — общее давление смеси газов; μ_j — молекулярная масса j -го компонента смеси; p_j — парциальное давление j -го компонента.

Энтальпия продуктов сгорания

$$I_{п.с} = (M/p) \sum_{j=1}^k I_j p_j = I_T, \quad (6.61)$$

где I_j — энтальпия j -го компонента, кДж/моль; I_T — полная энтальпия топлива и окислителя, которая включает как физическую энтальпию топлива, так и химическую энергию — теплоту сгорания его:

$$I_T = (I_r + \nu I_b) / (1 + \nu). \quad (6.62)$$

Здесь I_r — полная энтальпия горючего, равная сумме физической энтальпии топлива и его теплотворной способности Q ; I_b — энтальпия воздуха (окислителя); ν — соотношение между массами окислителя и топлива.

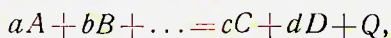
Расчет температуры горения. Теоретической температурой горения называют наибольшую возможную температуру продуктов сгорания, которую можно достигнуть в реакции при стехиометрическом соотношении между топливом и воздухом без каких-либо утечек тепла и потерь на химический и механический недожог. При этом считается, что количество воздуха подобрано таким образом, что весь его кислород участвует в химической реакции горения. Избыток воздуха отсутствует.

В результате горения G_T кг топлива и G_b кг воздуха, находящихся вначале при температуре t_0 , образуются продукты сгорания в количестве $G_{п.с} = G_T + G_0$ кг, температура которых достигает $t_r^\circ\text{C}$.

Условно будем считать, что реакция горения идет при постоянной температуре t_0 до наступления химического равновесия, затем выделившееся в реакции тепло Q нагревает продукты реакции до температуры t_r , при этом появляются реакции диссоциации продуктов сгорания, что

приведет к поглощению определенного количества теплоты и соответствующему снижению температуры t_r .

Представим уравнения реакции в общем случае:



где a и b — число молей исходных веществ A и B ; c и d — число молей продуктов сгорания C и D ; Q — количество выделившегося тепла в данной реакции.

Тепловой баланс такой реакции горения при средней мольной теплоемкости каждого из продуктов сгорания C_{pj}

$$Q_p = \sum_{j=1}^k n_j C_{pj} (t_r - t_0) + \Delta Q_d,$$

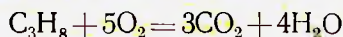
где n_j — число молей каждого из компонентов; C_{pj} — средние теплоемкости в интервале температур от t_0 до t_r , °C, кДж/(моль·°C); ΔQ_d — теплота эндотермических реакций диссоциации, кДж/моль.

Отсюда можно найти (°C)

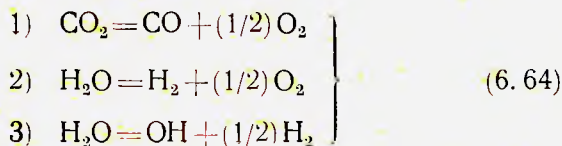
$$t_r = (Q_p - \Delta Q_d) / \sum_{j=1}^k n_j C_{pj} + t_0. \quad (6.63)$$

Рассмотрим подробнее расчет теоретической температуры t_r на примере сгорания пропана C_3H_8 в стехиометрическом количестве воздуха при давлении $p=0,98$ бар и $t_0=25^\circ\text{C}$ [11].

Реакция горения пропана происходит по уравнению



Вследствие высокой температуры горения углекислый газ и водяной пар частично диссоциируют. Реакции диссоциации происходят по уравнениям:



Эти реакции хорошо изучены, значения констант их равновесия приведены в табл. 6.1.

При сгорании 1 моля пропана образуется 3 моля CO_2 и 4 моля H_2O . Некоторая доля их (для CO_2 равная x , а **237**

Температура, К	Значение констант равновесия при $p = 0,98$ бар		
	K_1	K_2	K_3
2000	0,00148	0,000287	0,000309
2200	0,00603	0,00115	0,00138
2400	0,02090	0,00359	0,00495

для H_2O — соответственно двум возможным способам диссоциации — y и z) диссоциирует. При этом в равновесной смеси газообразных продуктов сгорания будет $3(1-x)$ моля CO_2 , 3 моля CO , $4(1-y-z)$ моля паров H_2O , 4 моля OH , $(3x/2 + 4y/2)$ молей O_2 и $(4/2)(2y+z)$ молей H_2O .

Для сгорания 1 моля пропана требуется 5 молей кислорода или $5(100/21) = 23,8$ моля воздуха; поэтому в продуктах сгорания будет находиться еще 18,8 моль азота.

Парциальные давления каждого из продуктов сгорания:

$$p_{\text{CO}_2} = [3(1-x)/M] p; \quad p_{\text{CO}} = (3x/M) p;$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = [4(1-y-z)/M] p; \quad p_{\text{OH}} = (4z/M) p;$$

$$p_{\text{O}_2} = [(3x + 4y)/(2M)] p; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = [4(2y + z)/(2M)] p.$$

Здесь p — общее давление продуктов сгорания; M — общее число молей смеси:

$$M = 3(1-x) + 3x + 4(1-y-z) + 4z + 3x/2 + \\ + (4y/2)(2y + z) + 18,8 = 25,8 + 3x/2 + 2y + 2z \text{ моль.}$$

Из-за малости x , y и z можно принять $M \approx 25,8$ моль.

Применим к каждой из реакций диссоциации закон действующих масс. Учитывая, что молярная концентрация каждого из газов пропорциональна его парциальному давлению, получим:

$$K_{p_1} = [x/(1-x)] [(3x + 4y)/(2M)]^{1/2} p^{1/2}; \quad (6.65)$$

$$K_{p_2} = [(2y + z)/[2(1-y-z)]] [(3x + 4y)/(2M)]^{1/2} p^{1/2}; \quad (6.66)$$

$$K_{p_3} = [z/(1-y-z)] [4(2y + z)/(2M)]^{1/2} p^{1/2}, \quad (6.67)$$

Уравнения (6.65) — (6.67) с учетом вышеприведенного значения числа молей M позволяют определить величины x , y и z при известной t_r , которая в конечном итоге ищется. Следовательно, необходимо иметь четвертое уравнение, в качестве которого может быть уравнение теплового баланса

$$Q_p - \Delta Q_d = \sum_{j=1}^k Q_j n_j = \int_{t_0}^{t_r} \sum G_j c_{pj} dt_r \approx \sum_{j=1}^k n_j \mu_j c_{pj} (t_r - t_0), \quad (6.68)$$

где c_{pj} — средняя теплоемкость j -го продукта в интервале от t_0 до t_r ; Q_j — табличные значения теплот образования.

Например, по табличным данным при $t_0 = 25^\circ \text{C}$ теплоты образования C_3H_8 , CO_2 и CO округленно равны 102,5; 393 и 110 МДж/кг.

Подставляя их и соответствующие значения n_j для каждого вещества с учетом его диссоциации при вероятном t_r , находят величину $Q_p - \Delta Q_d$. Затем при принятом значении t_r определяют средние значения c_p для каждого вещества и по формуле (6.68) рассчитывают t_r . Если оно не совпадает с предварительно принятой величиной t_r , то расчет повторяют.

Таким путем последовательного приближения для рассматриваемой реакции горения пропана с воздухом получаем $t_r = 2000^\circ \text{C}$.

При горении топлива в условиях $V = \text{const}$ в формулах (6.62) — (6.68) вместо c_p подставляют теплоемкость c_v . В остальном расчет сохраняется таким же, как и в случае $p = \text{const}$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

§ 7.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Сложными называют термодинамические системы, находящиеся под воздействием различных полей, а также системы с переменной массой вещества.

Уравнение первого закона термодинамики для неподвижных систем

$$U_1 - U_2 = Q + L + \Delta E_m, \quad (7.1)$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия всей сложной системы в начале и в конце рассматриваемого процесса; Q — количество тепла, отданное (или полученное) системой в окружающую среду; L — количество работы (или энергии направленного движения), отданное системой; ΔE_m — количество энергии, отданное системой в результате изменения ее массы.

Работа сложной системы. В общем случае работа какой-либо силы ζ при изменении координаты Y состояния определяется посредством произведения:

$$dL = \zeta dY \quad (7.2)$$

и соответственно

$$L_{12} = \int_1^2 \zeta dY. \quad (7.2a)$$

Так, для работы расширения обобщенной силой является давление среды p_c , а обобщенной координатой — объем V , т. е.

$$dL = p_c dV. \quad (7.3)$$

Элементарная работа, совершаемая магнитным полем напряженностью H при увеличении намагниченности магнетика от J до $J + dJ$,

$$dL_M = -H dJ, \quad (7.4)$$

т. е. здесь обобщенной силой является напряженность магнитного поля, а обобщенной координатой — намагниченность J .

Работа против сил поверхностного натяжения

$$dL_\sigma = -\sigma dF, \quad (7.5)$$

где σ — сила, действующая на единицу периметра тела, называемая коэффициентом поверхностного натяжения, эрг/см²; F — поверхность подвергающаяся изменению, см².

Работа поля тяготения (гравитационного поля) определяется как работа перемещения тела весом G на высоту dh :

$$dL_G = G dh. \quad (7.6)$$

Здесь обобщенной силой является вес тела G и обобщенной координатой — высота положения h , отсчитанная от какого-то нулевого уровня.

Аналогично определяют работу и других полей.

Общая работа сложной системы представляет собой сумму работы расширения и всех других работ, условно обозначаемых через ζdX , т. е.

$$dL = p dV + \sum \zeta dX, \quad (7.7)$$

где ζ — обобщенная сила (внешняя сила, действующая на систему); X — обобщенная координата (параметр состояния, сопряженный с действием силы ζ).

При наличии химически неравновесного состояния (т. е. при возможности осуществления химических реакций) дополнительно должны учитываться химическая работа, выраженная через химический потенциал φ , и изме-

нение числа молей каждого компонента системы:

$$dL = \sum_{j=1}^k \varphi_j dn_j. \quad (7.8)$$

В этом случае суммарная работа сложной термодинамической системы, находящейся под воздействием внешних полей и химических потенциалов,

$$dL = pdV + \sum \zeta dX + \sum_{j=1}^k \varphi_j dn_j. \quad (7.9)$$

При этом дифференциальные уравнения первого закона термодинамики для сложных систем примут вид

$$-dU = dQ + pdV + \sum \zeta dX + \sum_{j=1}^k \varphi_j dn_j + dE_M, \quad (7.10)$$

или

$$TdS \geq dU + pdV + \sum \zeta dX + \sum \varphi_j dn_j + dE_M. \quad (7.11)$$

Соответственно для систем, находящихся в состоянии равновесия,

$$TdS = dU + pdV + \sum \zeta dX + \sum \varphi_j dn_j + dE_M. \quad (7.12)$$

Теплоемкость сложной системы. Запишем уравнение (7.12) в упрощенном виде, обозначая сумму $\sum \zeta dX + \sum \varphi_j dn_j$ через dL^* , тогда при $dE_M = 0$

$$TdS = dU + pdV + dL^*, \quad (7.13)$$

или для единицы массы

$$TdS = du + pdv + dl^*. \quad (7.14)$$

Поскольку $dq = TdS$, то из (7.14) получим для сложной системы при $V = \text{const}$

$$c_{Vc} = (\partial u / \partial T)_V + (\partial l^* / \partial T)_V. \quad (7.15)$$

Учитывая, что $(\partial u / \partial T)_V$ представляет теплоемкость тела c_V , получим

$$c_{Vc} = c_V + (\partial l^* / \partial T)_V. \quad (7.16)$$

В случае утечек массы, когда $dE_M \neq 0$, в величину l^* также должно включаться указанное изменение энергии массы.

Аналогично, теплоемкость сложной системы при постоянном давлении $p = \text{const}$

$$c_{p\kappa} = c_p + (\partial l^* / \partial T)_p. \quad (7.17)$$

Термодинамические потенциалы сложных систем. Как указано было в гл. 2, основными термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия и изобарный потенциал. В том случае, когда на систему действует какая-либо внешняя сила в виде магнитного или другого поля, объединенное уравнение термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV + dL^*, \quad (7.18)$$

где

$$dL^* = \sum \zeta dX. \quad (7.19)$$

Для условий взаимодействия при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$

$$dU + dL^* \leq 0, \quad (7.20)$$

или с учетом (7.19)

$$d(U + \sum \zeta X) \leq 0. \quad (7.21)$$

Из (7.21) следует, что в этих условиях термодинамическим потенциалом является сумма

$$U + \sum \zeta X = U^*. \quad (7.22)$$

Соответственно для условий $p = \text{const}$ и $S = \text{const}$ из (7.18) имеем

$$dI + dL^* \leq 0, \quad (7.23)$$

или с учетом (7.19)

$$d(I + \sum \zeta X)_i \leq 0. \quad (7.24)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемых условиях термодинамическим потенциалом является сумма

$$I + \sum \zeta X = I^*. \quad (7.25)$$

Аналогично доказывается [13], что для условий $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$ термодинамическим потенциалом будет:

$$\left. \begin{aligned} F^* &= F + \sum \zeta X = U^* - TS; \\ F^* &= U - TS + \sum \zeta X. \end{aligned} \right\} \quad (7.26)$$

Когда $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$, термодинамический потенциал системы

$$\left. \begin{aligned} \Phi^* &= I^* - TS; \\ \Phi^* &= I - TS + \sum \zeta X. \end{aligned} \right\} \quad (7.27)$$

При одновременном действии различных внешних сил во всех формулах потенциалов под $\sum \zeta X$ понимают соответствующую алгебраическую сумму с учетом направленности действия каждой из них.

Условия равновесия сложных систем. Рассмотрим равновесие изолированной однородной сложной системы, характеризуемой параметрами V , U , X и состоящей из двух несмешивающихся веществ. Согласно закону сохранения энергии,

$$\left. \begin{aligned} V_c &= V_1 + V_2 = \text{const}; \\ U_c &= U_1 + U_2 = \text{const}; \\ X_c &= X_1 + X_2 = \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (7.28)$$

$$\left. \begin{aligned} dV_c &= dV_1 + dV_2 = 0; \\ dU_c &= dU_1 + dU_2 = 0; \\ dX_c &= dX_1 + dX_2 = 0, \end{aligned} \right\} \quad (7.29)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} dV_1 &= -dV_2; \\ dU_1 &= -dU_2; \\ dX_1 &= -dX_2. \end{aligned} \right\} \quad (7.30)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики в равновесии должно соблюдаться максимальное и посто-

янные значения энтропии системы, т. е.

$$dS_c = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (7.31)$$

Величины приращения энтропий найдем из объединенного уравнения термодинамики

$$TdS = dU + pdV + \zeta dX,$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} dS_1 &= (1/T_1)dU_1 + (p_1/T_1)dV_1 + (\zeta_1/T_1)dX_1; \\ dS_2 &= (1/T_2)dU_2 + (p_2/T_2)dV_2 + (\zeta_2/T_2)dX_2. \end{aligned} \right\} \quad (7.32)$$

Подставляя значения dS_1 и dS_2 в (7.31) и учитывая зависимости (7.29) и (7.30), получим

$$\begin{aligned} (1/T_1 - 1/T_2)dU_1 + (p_1/T_1 - p_2/T_2)dV_1 + \\ + (\zeta_1/T_1 - \zeta_2/T_2)dX_1 = 0. \end{aligned}$$

Но поскольку $dU_1 \neq 0$, $dV_1 \neq 0$ и $dX_1 \neq 0$, то обязательно должно быть:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2; \\ p_1 &= p_2; \\ \zeta_1 &= \zeta_2. \end{aligned} \right\} \quad (7.33)$$

Равенства (7.33) и представляют собой условия термодинамического равновесия сложных однородных систем. Если же система подвергается одновременному воздействию нескольких внешних сил ζ' , ζ'' , ζ''' , то обязательным условием будет равенство каждой из обобщенной сил, т. е.

$$\zeta'_1 = \zeta'_2; \quad \zeta''_1 = \zeta''_2; \quad \zeta'''_1 = \zeta'''_2. \quad (7.34)$$

Так, если имеется химически неоднородная система, то для ее равновесия дополнительно требуется равенство химических потенциалов $\phi_1 = \phi_2$. При равновесии фаз, когда часть вещества dG переходит из одного фазового состояния в другое, равновесие системы характеризуется дополнительным условием

$$dG_1 = dG_2. \quad (7.35)$$

Соответственно этому объединенное уравнение термодинамики для такой системы

$$TdS = dU + pdV + \zeta dX - \varphi dG,$$

откуда с учетом (7.30) и (7.35)

$$(1/T_1 - 1/T_2)dU_1 + (p_1/T_1 - p_2/T_2)dV_1 + (\zeta_1/T_1 - \zeta_2/T_2)dX_1 - \\ - (\varphi_1/T_1 - \varphi_2/T_2)dG_1 = 0.$$

Тогда условия равновесия такой системы:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2; \\ p_1 &= p_2; \\ \zeta_1 &= \zeta_2; \\ \varphi_1 &= \varphi_2. \end{aligned} \right\} \quad (7.36)$$

При этом следует оговориться, что если плоскость раздела фаз криволинейна, то дополнительно нужно также учитывать действие сил σ поверхностного натяжения.

Рассматривая поверхности раздела как бесконечно тонкую пленку с радиусами кривизны q_1 и q_2 и силой натяжения σ , давления фаз p_1 и p_2 при равновесии окажутся неравными.

В этом случае, согласно уравнению Лапласа [13], условием равновесия оказывается равенство

$$p_1 = p_2 + \sigma(1/q_1 + 1/q_2), \quad (7.37)$$

где q_1 и q_2 — продольные и поперечные радиусы кривизны. При сферической поверхности раздела фаз $q_1 = q_2$.

§ 7.2. ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ С ПЕРЕМЕННОЙ МАССОЙ

Рассмотрим здесь частный случай сложной системы, отличающейся от простейших только переменной массой. Рассмотрение таких систем представляет большой интерес для расчетов тепловых двигателей с переменной массой рабочего тела. Такие системы называют также *открытыми*.

Уравнение первого закона для неподвижной системы, аналогично (7.1),

$$U_1 - U_2 = Q + L + \Delta E_M,$$

или с учетом различных знаков при Q и L , как принято в технической термодинамике,

$$Q = U_2 - U_1 + L + \Delta E_M, \quad (7.38)$$

где

$$L = \int_1^2 p dV,$$

или

$$dQ = dU + p dV + dE_M. \quad (7.39)$$

Величину dE_M , представляющую собою изменение полной энергии рассматриваемой системы, вызванной утечкой массы в количестве $-dM$, находят следующим образом. Каждая единица массы, вытекающая из рассматриваемой системы, во всех случаях уносит с собой внутреннюю энергию u и энергию pv проталкивания этой массы через соответствующий канал, т. е.

$$dE_M = -(u + pv) dM. \quad (7.40)$$

Соответственно (7.39) и (7.40) для таких открытых систем уравнение первого закона термодинамики запишется так:

$$\left. \begin{aligned} dQ + (u + pv) dM &= dU + dL; \\ dQ + u dM &= dU + dL. \end{aligned} \right\} \quad (7.41)$$

В случае, когда вытекает из рассматриваемой системы несколько рабочих тел различной массы, уравнение (7.41) преобразуется к виду

$$dQ + \sum_{j=1}^k i_j dM_j = dU + dL. \quad (7.42)$$

В формуле (7.42) следует принимать: $dM_j > 0$ для потоков, поступающих в систему, и $dM_j < 0$ для потоков, вытекающих из нее.

Для открытых систем, обладающих определенной потенциальной P энергией (гравитационного поля, электромагнитного поля и т. п.), должны учитываться соответствующие расходы этих энергий с поступающими или вытекающими из системы массами. При этом уравнение (7.42) примет вид

$$dQ = dU^* - \sum (i_j + P_j) dM_j + dL, \quad (7.43)$$

где

$$U^* = U + P.$$

С учетом переменности величин i_j и P_j уравнение (7.43) в интегральной форме примет вид

$$Q = U_2^* - U_1^* - \sum_{j=1}^k \int_1^2 (i_j + \Pi_j) dM_j + L. \quad (7.44)$$

Для ряда теплоэнергетических установок рассматриваемый нестационарный процесс является циклическим (например, процесс в поршневом компрессоре, паровой машине и т. д.). Поскольку для таких процессов $U_2 = U_1$, то из (7.44) получим

$$L - Q = \sum_{j=1}^k \oint_1^2 (i_j + \Pi_j) dM_j \quad (7.45)$$

и в простейшем случае, когда величиной Π можно пренебречь,

$$L - Q = \sum_{j=1}^k \oint_1^2 i_j dM_j. \quad (7.46)$$

Формулу (7.46) применяют, в частности, при термодинамическом анализе процессов с нестационарными потоками вещества в поршневых двигателях внутреннего сгорания.

Приращение энтропии S открытой системы при наличии изменения массы работающих веществ

$$dS = dQ/T + \sum_{j=1}^k s_j dM_j, \quad (7.47)$$

где T — температура системы, К; s_j — удельная энтропия вещества, поступившего в систему, откуда

$$dQ = T dS - \sum_{j=1}^k T s_j dM_j. \quad (7.48)$$

Исключив из соотношений (7.47) и (7.48) величину dQ , получим основное уравнение термодинамики для квазистатических процессов в открытой системе

$$T dS + \sum_{j=1}^k z_j dM_j = dU^* + dL, \quad (7.49)$$

где

$$z = (i + \Pi) - Ts. \quad (7.50)$$

Величина z представляет собой термодинамический потенциал вещества, характеризующий его максимально возможную работу.

Для систем при $P = \text{const}$ уравнение (7.49) принимает вид

$$TdS + \sum_{j=1}^k \varphi_j dm_j = dU + dL, \quad (7.51)$$

где $\varphi_j = (i_j - Ts_j) (dM_j/dm_j)$ — химический потенциал, отнесенный к 1 молю j -го вещества; m_j — число молей j -го компонента, который поступает или покидает открытую систему.

Влияние переменной массы на процессы в теплообменных аппаратах. Изменение количества вещества в открытой системе влияет на изменение теплового потока от газа к стенкам аппарата (или в обратном направлении), что вызывает явление аккумуляции тепла в таком теплообменнике. Поскольку в теплообменнике аппарата $dL = 0$, то согласно (7.42)

$$dQ + \sum i_j dM_j = dU,$$

или

$$dQ/dt = dU/dt - (G_1 i_1 - G_2 i_2), \quad (7.52)$$

где i — энтальпия 1 кг вещества; G — секундный расход.

Индекс 1 относится к «теплому», а 2 — к «холодному» концевому сечению аппарата, соответственно $T_1 > T_2$.

Допуская, что нагреваемый газ подчиняется уравнениям идеального газа, на основании (7.52) приближенно получают *

$$(1/G_2)(dQ/dt) \approx c_p(T_1 - T_2) - [V/(k-1)] \times \\ \times [1 - k(T_1/T_m)] (dp/dM_2), \quad (7.53)$$

где T_m — средняя по объему температура газа; p — мгновенное давление газа; V — объем газа в аппарате; c_p и k — изобарная теплоемкость и показатель адиабаты.

Второе слагаемое правой части уравнения (7.53) учитывает эффект аккумуляции газа в аппарате, обозначим

* В. С. Мартыновский, И. М. Шнайд. Известия вузов. «Энергетика», 1972, № 3.

его через q_a :

$$q_a = [V/(k-1)][1 - k(T_1/T_m)](dp/dM_2). \quad (7.54)$$

Рассматривая полученную зависимость (7.54), можно заметить, что поскольку $T_1/T_m > 1$, то $q_a < 0$ при $dp/dM_2 \geq 0$, а $q_a > 0$ при $dp/dM_2 < 0$. Значение составляющей q_a оказывает сильное влияние на величину dQ/dt , как это следует из (7.53). Может даже оказаться, что температура газа изменяется при $dQ/dt = 0$, т. е. без отвода от него тепла.

Таким образом, при термодинамических расчетах процессов в газовых машинах с нестационарными потоками рабочего тела обязательно следует учитывать величину и знак производной dp/dM_2 , определяющей тепловой эффект аккумуляции газа в аппарате.

Из (7.53) видно, что тепловой эффект нагревательных аппаратов будет наибольшим при $dp/dM_2 > 0$.

§ 7.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В связи с развитием магнитно-гидродинамических генераторов (МГДГ) и других технических устройств, связанных с переменным магнитным полем, вопросы термодинамического анализа газовых процессов в магнитном поле становятся весьма актуальными. Рассмотрим здесь кратко основные закономерности таких процессов.

Общие зависимости. Рассматривая рабочее тело* как магнетик, взаимодействующий с внешним магнитным полем, следует учитывать появление добавочной напряженности H' магнитного поля, вызванной его намагничиванием. При этом суммарная намагниченность системы, называемая *индукцией магнитного поля*,

$$B = H + H'. \quad (7.55)$$

Величина H' однозначно связана с намагниченностью J зависимостью

$$H' = 4\pi J = 4\pi \nu H,$$

при этом

$$B = \mu H, \quad (7.56)$$

где магнитная проницаемость среды $\mu = 1 + 4\pi \nu$.

* Изложение всего материала этого параграфа и § 7.4 базируется на [13].

Намагниченность J обычно относят к единице объема вещества.

Намагниченность, отнесенная к единице массы, обозначается через j и связана с напряженностью магнитного поля H зависимостью

$$j = \chi H, \quad (7.57)$$

где χ — удельная магнитная восприимчивость, отнесенная к единице массы.

Величина χ может быть как положительной, так и отрицательной. Если $\chi > 0$, то направление вектора намагниченности совпадает с направлением внешнего магнитного поля и $B > H$. При $\chi < 0$ направления векторов J и H противоположны и $B < H$. В зависимости от знака χ все магнетики делятся на диамагнетики ($\chi < 0$) и парамагнетики ($\chi > 0$). Продукты сгорания топлив и инертные газы являются диамагнетиками, для которых χ не зависит от величины напряженности H магнитного поля и температуры газа, т. е. для них $(\partial\chi/\partial T)_H = 0$. Для большинства парамагнетиков магнитная восприимчивость сильно изменяется с температурой, а у некоторых из них (ферромагнетики) зависит от напряженности H магнитного поля.

Работа магнитного поля. При увеличении намагниченности тела от J до $J + dJ$ элементарная работа, совершаемая магнитным полем напряженностью H ,

$$dL^* = -HdJ,$$

или на единицу массы газа

$$dl^* = -Hdj. \quad (7.58)$$

Здесь dJ и dj определяют как проекции приращения вектора J на направление поля H . Знак минус показывает, что при увеличении намагниченности работа производится над телом.

Объединенное уравнение термодинамики в соответствии с (7.58)

$$\left. \begin{aligned} Tds &= du + pdv - Hdj; \\ Tds &= di^* - vdp - jdH, \end{aligned} \right\} \quad (7.59)$$

где

$$i^* = u + pv - HJ, \quad (7.60) \quad 251$$

представляет собой энтальпийную систему, находящуюся в магнитном поле.

Соответственно этому химический потенциал такой системы

$$\begin{aligned}\varphi^* &= u + pv - Hj - Ts, \\ \text{или} \quad \varphi^* &= i^* - Ts.\end{aligned}\quad (7.61)$$

Уравнения Максвелла для системы в магнитном поле записываются в виде:

$$(\partial i / \partial T)_{s,v} = (\partial s / \partial H)_{j,v}, \quad (7.62)$$

$$(\partial j / \partial s)_{H,p} = -(\partial T / \partial H)_{s,p}, \quad (7.63)$$

$$(\partial j / \partial s)_{T,v} = -(\partial T / \partial H)_{j,v}, \quad (7.64)$$

$$(\partial j / \partial T)_{H,p} = (\partial s / \partial H)_{T,p}. \quad (7.65)$$

Из (7.59) с помощью уравнений Максвелла находим зависимость калорических свойств магнетика — его внутренней энергии и энтальпии — от величин j и H , тогда

$$(\partial u / \partial j)_{T,v} = T (\partial s / \partial j)_{T,v} + H,$$

откуда с учетом (7.64)

$$(\partial u / \partial j)_{T,v} = H - T (\partial H / \partial T)_{j,v}. \quad (7.66)$$

Заменяя здесь величину H ее значением из (7.57), находим

$$(\partial u / \partial j)_{T,v} = (j/\chi) [1 + (T/\chi) (\partial \chi / \partial T)_{j,v}], \quad (7.67)$$

откуда для диамагнетиков, χ которых не зависит от температуры,

$$(\partial u / \partial j)_{T,v} = j/\chi. \quad (7.68)$$

Интегрируя равенство (7.68), получим:

$$\left. \begin{aligned} u_2 - u_1 &= j^2 / (2\chi); \\ u_2 - u_1 &= \chi H^2 / 2; \\ u_2 - u_1 &= jH / 2, \end{aligned} \right\} \quad (7.69)$$

где u_1 определяют соответственно при $j=0$ и $H=0$.

Аналогично для энтальпии тела в магнитном поле

$$(\partial i^* / \partial H)_{T,p} = T (\partial s / \partial H)_{T,p} - j, \quad (7.70)$$

откуда с учетом (7.65)

$$(\partial i^*/\partial H)_{T,p} = T(\partial j/\partial T)_{H,p} - j, \quad (7.71)$$

или с учетом (7.57)

$$(\partial i^*/\partial H)_{T,p} = H[T(\partial \chi/\partial T)_{H,p} - \chi]. \quad (7.72)$$

Соответственно для диамагнетиков

$$(\partial i^*/\partial H)_{T,p} = -\chi H. \quad (7.73)$$

Интегрируя соотношение (7.73), получим

$$i^* - i = -\chi H^2/2, \quad (7.74)$$

где i определяют при $H=0$.

Уравнение (7.74) показывает, насколько возрастает энтальпия системы при увеличении напряженности магнитного поля от 0 до H . Отметим, что поскольку для диамагнетиков $\chi < 0$, то при росте H их энтальпия возрастает по параболическому закону. Соответственно для парамагнетиков энтальпия i^* с ростом H убывает, что связано с так называемым магнитокалорическим эффектом, заключающимся в приращении температуры намагниченного тела при изменении напряженности магнитного поля.

Теплоемкости магнетиков определяют при постоянной напряженности магнитного поля (c_H) и при постоянной намагниченности (c_j). Если эти теплоемкости определяют при постоянном давлении среды, то их обозначают соответственно через $c_{H,p}$ и $c_{j,p}$, тогда

$$c_{H,p} = T(\partial s/\partial T)_{H,p} \text{ и } c_{j,p} = T(\partial s/\partial T)_{j,p}. \quad (7.75)$$

Из соотношений

$$\begin{aligned} (\partial s/\partial T)_{H,p} &= (\partial s/\partial T)_{j,p} + (\partial s/\partial j)_{T,p}(\partial j/\partial T)_{H,p}, \\ (\partial s/\partial j)_{T,p} &= (\partial s/\partial H)_{T,p}(\partial H/\partial j)_{T,p} \end{aligned}$$

и уравнения Максвелла (7.65) получаем зависимость, связывающую между собой обе указанные теплоемкости:

$$c_{H,p} - c_{j,p} = -T(\partial j/\partial T)_{H,p}^2(\partial H/\partial j)_{T,p}. \quad (7.76)$$

Учитывая известные зависимости между частными производными, можно записать

$$(\partial j/\partial T)_H(\partial T/\partial H)_j(\partial H/\partial j)_T = -1. \quad (7.77) \quad 253$$

Заменяя теперь с помощью (7.77) и (7.57) частные производные в уравнении (7.76), получим:

$$\left. \begin{aligned} (\partial j / \partial T)_{H,p} &= H (\partial j / \partial T)_{T,p}; \\ (\partial j / \partial H)_{T,p} &= \chi + H (\partial \chi / \partial H)_{T,p}; \\ (\partial H / \partial T)_{j,p} &= -(H / \chi) (\partial \chi / \partial T)_{j,p}. \end{aligned} \right\} \quad (7.78)$$

Соответственно для диамагнетиков, для которых

$$\chi < 0, \quad (\partial \chi / \partial T)_H = (\partial \chi / \partial T)_j = (\partial \chi / \partial H)_T = 0,$$

получают

$$(\partial j / \partial T)_H = 0, \quad (\partial j / \partial H)_T < 0 \quad \text{и} \quad (\partial H / \partial T)_j = 0. \quad (7.79)$$

Следовательно, для диамагнетиков

$$c_{H,p} = c_{j,p}, \quad (7.80)$$

Зависимость теплоемкости $c_{H,p}$ от H находят из уравнения (7.75)

$$c_{H,p} = T (\partial s / \partial T)_{H,p},$$

откуда

$$(\partial c_{H,p} / \partial H)_{T,p} = T [\partial / \partial T (\partial s / \partial T)_{H,p}]_{T,p} \quad (7.81)$$

или с учетом уравнения Максвелла (7.65)

$$(\partial c_{H,p} / \partial H)_{T,p} = T (\partial^2 j / \partial T^2)_{H,p}. \quad (7.82)$$

Интегрируя это уравнение от состояния $H=0$, T , p до H , T , p , находим

$$c_{H,p} - c_p = T \int_0^H (\partial^2 j / \partial T^2) dH. \quad (7.83)$$

Выражая затем j через H и χ , получим

$$c_{H,p} - c_p = T \int_0^H (\partial^2 \chi / \partial T^2)_{H,p} H dH, \quad (7.84)$$

откуда следует, что для диамагнетиков, для которых $(\partial \chi / \partial T)_H = 0$,

$$c_{H,p} = c_p. \quad (7.85)$$

Соответственно для парамагнетиков, для которых

$$(\partial \chi / \partial T)_{H,p} = -A / T^2, \quad (7.86)$$

$$c_{H,p} - c_p = H j / T.$$

Термодинамические процессы магнетиков. Изотермный процесс. При постоянных T и H согласно (7.65)

$$(\partial s / \partial H)_{T,p} = (\partial j / \partial T)_{H,p}.$$

Для диамагнетиков намагниченность не меняется от температуры и для них

$$(\partial s / \partial H)_{T,p} = 0, \quad (7.87)$$

т. е. энтропия газа, находящегося в магнитном поле, не зависит от его напряженности H .

Для парамагнетиков и, в частности, ферромагнетиков, как правило,

$$(\partial s / \partial H)_{T,p} < 0, \quad (7.88)$$

т. е. с ростом напряженности магнитного поля энтропия таких магнетиков убывает.

Количество тепла, подводимое в изотермном процессе,

$$q_{1,2} = T(s_2 - s_1). \quad (7.89)$$

Из этого, например, следует, что с ростом напряженности магнитного поля происходит выделение тепла из ферромагнетика. При уменьшении напряженности поля H ферромагнетик поглощает тепло.

Для диамагнетиков изменение H теплового эффекта не вызывает, т. е. для них $q_{1,2} = 0$.

Работа, совершаемая магнитным полем в изотермном процессе, как было показано ранее,

$$l_{1,2}^* = \int_1^2 -Hdj. \quad (7.90)$$

Для диамагнетиков, магнитная восприимчивость χ которых не зависит от H или j ,

$$l_{1,2}^* = -(j_2^2 - j_1^2)/(2\chi) = -(H_2 j_2 - H_1 j_1)/2. \quad (7.91)$$

Адиабатный процесс. Поскольку в адиабатных процессах тепло не подводится и не отводится, то всегда $q_{1,2} = 0$, а в обратимом адиабатном процессе и $ds = 0$. Температура диамагнетиков от напряженности H не зависит и остается постоянной. Температура же парамаг-

нетиков меняется соответственно изменению напряженности магнитного поля H . Рост H обычно сопровождается повышением температуры парамагнетика, а снижение H — понижением его температуры.

Работу адиабатного процесса определяют по формулам, аналогичным (7.90), с той только разницей, что интегралы в этих уравнениях должны подсчитываться не по изотермам, а по адиабатам.

Адиабатные процессы парамагнетиков применяют для достижения сверхнизких температур. Так, используя парамагнетики, для которых справедлив закон Кюри

$$(\partial j / \partial T)_{H,p} = -AH/T^2,$$

получают

$$(\partial T / \partial H)_{s,p} = AH / (c_{H,p} T). \quad (7.92)$$

Теплоемкость $c_{H,p}$ вблизи абсолютного нуля согласно закону Дебая оказывается пропорциональна кубу температуры:

$$c_{H,p} = bT^3. \quad (7.93)$$

Путем размагничивания парамагнитной соли удалось достигнуть температуры 0,001 К. Дальнейшее понижение температуры в соответствии с теоремой Нернста оказывается практически невозможным.

Изобарный процесс при $j = \text{const}$. Записывая уравнения первого закона

$$dq = du + pdv - Hdj = di - vdp - Hdj$$

и учитывая, что в этом процессе $dp = 0$ и $dj = 0$, получим:

$$\left. \begin{aligned} dq &= di; \\ q_{1,2} &= i_2 - i_1, \end{aligned} \right\} \quad (7.94)$$

т. е. в таком процессе количество тепла, как и в обычном изобарном процессе, равно разности обычных энтальпий в конце и начале процесса.

Изменение энтропии магнетика при $p = \text{const}$ и $j = \text{const}$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\partial s / \partial T)_{j,p} dT,$$

а с учетом (7.75)

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} (c_{jp}/T) dT. \quad (7.95)$$

Работа, совершаемая магнитным полем над рабочим телом в случае $j = \text{const}$, очевидно, будет равна нулю: $l_{1,2}^* = 0$.

§ 7.4. ТЕРМОДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Общие законы равновесного электромагнитного излучения. Как известно из курса физики, излучение абсолютно черного тела, находясь в равновесии с телом, имеющим температуру T , имеет также температуру T и обладает определенной энергией. Следовательно, излучение представляет собой термодинамическую систему, к которой можно подводить или отводить от нее энергию в форме тепла и которая может изменять свой объем. Если размеры рассматриваемой полости, в которой находится излучение, достаточно велики по сравнению с длиной волны излучения, то его можно считать как бы изотропным телом, т. е. одинаковым во всех точках.

Плотность излучения u_v называют количество энергии излучения в единице объема полости:

$$u_v = U/V. \quad (7.96)$$

Учитывая, что плотность излучения для различных волн различна, под u_v понимают интегральную плотность излучения

$$u_v = \int_0^\infty u_{v\lambda} d\lambda, \quad (7.97)$$

где $u_{v\lambda}$ — плотность излучения, приходящаяся на интервал волн от λ до $\lambda + d\lambda$.

Как было доказано П. И. Лебедевым в 1901 г., изотропное электромагнитное излучение производит давление на поверхность, которая отражает или поглощает это излучение, равное

$$p = u_v/3. \quad (7.98)$$

Наличие объема, давления, температуры и энергии у излучения делает его подобным газообразному телу. По этой причине излучение называют *фотонным газом*, что соответствует квантовой теории, согласно которой излу-

чение представляет собой совокупность световых частиц — фотонов.

Объединенное уравнение термодинамики фотонного газа, как и для любых других газов, совершающих только работу расширения, с учетом (1.33) будет

$$Tds = dU + pdV, \quad (7.99)$$

где согласно (7.96)

$$U = u_v V.$$

Но поскольку энергия U есть функция только температуры, то

$$(\partial U / \partial V)_T = u_v. \quad (7.100)$$

Используя из дифференциальных уравнений термодинамики зависимость (2.73)

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p,$$

с учетом уравнений (7.98) и (7.100) получим

$$u_v = (T/3)(du_v/dT) - u_v/3. \quad (7.101)$$

Здесь записана полная производная du_v , поскольку u_v зависит только от температуры.

Из (7.101) находим для абсолютно черного излучения

$$u_v = aT^4, \quad (7.102)$$

где a — постоянный коэффициент, равный $5,69 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴).

Уравнение (7.102) носит название закона Стефана — Больцмана. Оно получено экспериментально И. Стефаном в 1879 г. и аналитически Л. Больцманом в 1884 г.

Полная энергия излучения в объеме V

$$U = aVT^4. \quad (7.103)$$

Соответственно этому зависимость (7.98) примет вид

$$p = (a/3)T^4. \quad (7.104)$$

Зависимости (7.104) и (7.102) представляют соответственно термическое и калорическое уравнения состояния фотонного газа. Как видно из (7.104), изотермный процесс фотонного газа одновременно является изобарным процессом.

Энтропия фотонного газа, заполняющего какой-то объем V ,

$$S_{vT} = S_0 + \int_0^V (dS/dV)_T dV,$$

где S_0 — значение энтропии фотонного газа при $V=0$, очевидно, также равное нулю.

Тогда

$$S_{vT} = \int_0^V (dS/dV)_T dV. \quad (7.105)$$

Используя уравнение Максвелла

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

и вычисляя $(\partial p / \partial T)_V$ путем дифференцирования (7.104):

$$(\partial p / \partial T)_V = (4/3) a T^3, \quad (7.106)$$

преобразуем (7.105) к виду

$$S_{vT} = \int_0^V (4/3) a T^3 dV, \quad (7.107)$$

откуда

$$S_{vT} = (4/3) a T^3 V.$$

Соответственно этому объемная плотность энтропии излучения

$$s_{vT} = (4/3) a T^3. \quad (7.108)$$

Отсюда следует, что величина s_{vT} зависит только от температуры излучения.

Изобарно-изотермный потенциал фотонного газа

$$\Phi = U + pV - TS \quad (7.109)$$

после подстановки сюда значений U из (7.103), p из (7.104) и S из (7.107) оказывается равным нулю: $\Phi = 0$.

Отсюда следует, что и химический потенциал фотонного газа, равный удельному значению Φ , также будет равен нулю, т. е.

$$\varphi = 0.$$

Теплоемкость фотонного газа. Удельная объемная изохорная теплоемкость

$$c_v = (\partial s_v / \partial T)_v$$

в соответствии с (7.107) будет

$$c_v = 4aT^2. \quad (7.110)$$

Учитывая незначительность коэффициента a , теплоемкость фотонного газа оказывается очень малой и приближается к теплоемкости идеального газа только при температуре в несколько миллионов градусов. Изобарная теплоемкость фотонного газа, поскольку при $p = \text{const}$ обязательно $T = \text{const}$, всегда равна бесконечности: $c_p = \infty$.

Рассмотрим теперь кратко термодинамические процессы излучения.

Изотермный, изобарный процесс. Поскольку здесь $p = f(T)$, то при постоянстве температуры одновременно соблюдается и постоянство давления. В этом процессе при расширении полости излучения от V_1 до V_2 количество тепла процесса

$$Q_{1,2} = T(S_2 - S_1),$$

или с учетом (7.107)

$$Q_{1,2} = (4/3)aT^4(V_2 - V_1). \quad (7.111)$$

Сравнивая теперь (7.111) с (7.103), получим

$$Q_{1,2} = (4/3)(U_2 - U_1). \quad (7.112)$$

Работа процесса $L_{1,2}$, производимая фотонным газом при его изотермном расширении от V_1 до V_2 (поскольку $p = \text{const}$),

$$L_{1,2} = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1),$$

или с учетом (7.104)

$$L_{1,2} = (aT^4/3)(V_2 - V_1). \quad (7.113)$$

Адиабатный процесс. Уравнение процесса может быть найдено из уравнения Максвелла

$$(\partial V / \partial T)_s = -(\partial S / \partial p)_v,$$

Записывая

$$(\partial S / \partial p)_v = (\partial S / \partial T)_v (\partial T / \partial p)_v$$

и определяя производные правой части этого тождества из уравнений (7.106) и (7.107), получим

$$(\partial V / \partial T)_s = -3V/T, \quad (7.114)$$

откуда

$$VT^3 = \text{const.} \quad (7.115)$$

Заменяя здесь T через p из уравнения (7.104), получим

$$pV^{4/3} = \text{const.} \quad (7.116)$$

Уравнение (7.116) является уравнением адиабатного процесса фотонного газа, напоминающим уравнение адиабаты идеального газа ($pV^k = \text{const}$). Однако здесь нельзя считать $k=4/3$.

Работа адиабатного процесса излучения

$$L_{1,2} = \int_1^2 p dV$$

найдется путем введения под интеграл $V^{4/3}$, т. е.

$$L_{1,2} = \int_1^2 p (V^{4/3} / V^{4/3}) dV,$$

т. е. с учетом (7.116)

$$L_{1,2} = 3p_1 V_1 [1 - (V_1/V_2)^{1/3}]. \quad (7.117)$$

Теплота процесса и приращение энтропии в обратимом адиабатном процессе будут в соответствии с определением процесса равны нулю.

Изохорный процесс. Уравнение первого закона термодинамики при $V = \text{const}$

$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU; \\ Q_{1,2} &= U_2 - U_1. \end{aligned} \right\} \quad (7.118)$$

Подставим сюда значение U из (7.103):

$$Q_{1,2} = aV (T_2^4 - T_1^4). \quad (7.119)$$

По формуле (7.119) рассчитывают передаваемое тепло от одного абсолютно черного тела, имеющего темпе- 261

ратуру T_2 , к другому, также абсолютно черному телу с температурой T_1 . Если же оказывается известным не температура, а давление излучения, то, учитывая, что из уравнений (7.103) и (7.104)

$$U = 3pV, \quad (7.120)$$

зависимость (7.118) можно привести к виду

$$Q_{1,2} = 3V(p_2 - p_1). \quad (7.121)$$

Работа изохорного процесса излучения, поскольку $V = \text{const}$ и $dV = 0$, равна нулю.

Приращение энтропии фотонного газа в изохорном процессе находят из зависимости (7.107), откуда

$$S_2 - S_1 = (4/3)aV(T_2^3 - T_1^3). \quad (7.122)$$

Полученные в этом параграфе формулы можно использовать для приближенных расчетов теплоотдачи излучением в топочных камерах теплоэнергетических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Вукалович и И. И. Новиков. Термодинамика. М., «Машиностроение», 1972.
2. М. П. Вукалович. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М., «Энергия», 1965.
3. Д. Кипан. Термодинамика. М., Госэнергоиздат, 1963.
4. А. С. Ястржембский. Техническая термодинамика. М., Госэнергоиздат, 1963.
5. Р. Кубо. Термодинамика. М., «Мир», 1970.
6. Я. Шаргут, Р. Петела. Эксергия. М., «Энергия», 1968.
7. А. И. Андриященко. Основы термодинамики циклов теплоэнергетических установок. М., «Высшая школа», 1968.
8. Ф. Бошнякович. Техническая термодинамика. Ч. I. М., Госэнергоиздат, 1955.
9. И. Р. Кричевский. Понятия и основы термодинамики. Госхимиздат, 1962.
10. А. С. Ястржембский. Термодинамика и история ее развития. М. — Л., «Энергия», 1966.
11. В. И. Крутов [и др.]. Техническая термодинамика. М., «Высшая школа», 1971.
12. В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. Техническая термодинамика. М., «Энергия», 1974.
13. В. В. Сычев. Сложные термодинамические системы. М., «Энергия», 1970.

Предисловие	5
Введение (основные понятия и определения)	7
Глава 1. Основные законы термодинамики	17
§ 1.1. Виды энергии и их особенности	17
§ 1.2. Тепло, работа, теплоемкость	25
§ 1.3. Первый закон термодинамики	33
§ 1.4. Второй закон термодинамики	36
§ 1.5. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия	40
§ 1.6. Термодинамические функции. Закон Нернста — Планка	47
Глава 2. Важнейшие следствия второго закона термодинамики	54
§ 2.1. Максимальная полезная работа термодинамических систем	54
§ 2.2. Максимально возможная полезная работа, достигаемая с помощью циклов, и некоторые следствия второго закона	63
§ 2.3. Эксергия	72
§ 2.4. Дифференциальные уравнения термодинамики	83
Глава 3. Термодинамические свойства газов	92
§ 3.1. Свойства идеальных газов	92
§ 3.2. Свойства реальных газов	100
§ 3.3. Термодинамические свойства паров и жидкостей	111
§ 3.4. Влажный воздух	126
§ 3.5. Низкотемпературная плазма	130
Глава 4. Основные термодинамические процессы газов и паров	138
§ 4.1. Политронные процессы идеального газа	138

§ 4.2. Процессы идеального газа с трением	148
§ 4.3. Термодинамические процессы реальных газов и паров	153
§ 4.4. Дифференциальные соотношения между параметрами рабочих тел в реальных адиабатных процессах	165
§ 4.5. Смешение газов и паров	172
Глава 5. Истечение и дросселирование газов и паров	182
§ 5.1. Общие уравнения истечения газов и паров	182
§ 5.2. Истечение идеального газа	187
§ 5.3. Истечение реальных газов и паров	197
§ 5.4. Дросселирование газов и паров	206
Глава 6. Термохимические процессы	212
§ 6.1. Уравнения основных законов термодинамики	212
§ 6.2. Химическое равновесие	220
§ 6.3. Диссоциация газов и паров	228
§ 6.4. Реакции горения топлив	234
Глава 7. Термодинамические процессы сложных систем	240
§ 7.1. Общие закономерности для сложных систем	240
§ 7.2. Процессы в системах с переменной массой	246
§ 7.3. Термодинамические процессы в магнитном поле	250
§ 7.4. Термодинамика излучения	257
Литература	262

**Анатолий
Иванович
Андрющенко**

ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Редактор *О. М. Смирницкая*
Худож. редактор *Н. К. Гуторов*
Техн. редактор *Е. Н. Герасимова*
Корректор *Г. Н. Кострикова*

Т—12502 Сдано в набор 23/IX—74 г. Подп.
к печати 30/VI—75 г. Формат 84×108^{1/32}
Бум. тип. № 2 Объем 8,25 печ. л.
Усл. п. л. 13,86 Уч.-изд. л. 10,78 Изд.
№ Стд—195 Тираж 14 000 экз. Цена 59 коп.
План выпуска литературы для вузов и
техникумов издательства «Высшая школа»
на 1975 г. Позиция № 144 Москва, К-51,
Неглинная ул., д. 29/14, Издательство
«Высшая школа»
Московская типография № 8
Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
Хохловский пер., 7. Зак. 1606.